THESE DE DOCTORAT

Développement et caractérisation de systèmes intumescents retardateurs de flamme pour polypropylènes recyclés issus des véhicules usagés

Présentée et soutenue publiquement à L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de **DOCTEUR** Spécialité : Chimie organique et macromoléculaire

par **Damien Delaval** Ingénieur Polytech Lille en Sciences des Matériaux

Thèse dirigée par Prof. Michel Traisnel et Prof. Serge Bourbigot

Soutenue le 13 Mars 2009 devant la Commission d'Examen composée de :

Prof. R. Delobel Prof. I. Vroman Prof. J. Guillet Dr. J. Soulestin M. F. Poutch Prof. M. Traisnel Président du jury Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Directeur de thèse

Remerciements

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire LSPES dirigé par J.-M. Lefèvre (UMR CNRS 8008) au sein de l'équipe de Procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels (PERF) menée par le Prof. R. Delobel. Je leur adresse mes remerciements pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et du groupe et pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet particulièrement intéressant.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux Prof. M. Traisnel, Prof. S. Bourbigot et au Dr. M. Casetta, qui m'ont encadré pendant ces trois années. Leurs conseils ainsi que leurs compétences ont contribué à enrichir cette expérience. Leur disponibilité, leur implication et leur soutien ont été des éléments clé afin de mener à bien ces travaux.

Je remercie une nouvelle fois le Prof. R. Delobel pour avoir accepté de présider ce jury. Je tiens à remercier le Prof. I. Vroman et le Prof. J. Guillet pour avoir accepté de consacrer leur temps et d'apporter leurs compétences en tant que rapporteur de ce mémoire. J'adresse également mes remerciements au Dr. J. Soulestin et à M. F. Poutch qui me font l'honneur de participer à ce jury.

Je témoigne aussi toute ma gratitude aux partenaires industriels et universitaires qui ont participé au projet : M. F. Abraham (Renault), Pr. J. Guillet et M. C. Raveyre (LRMP, Saint Etienne), Dr. F. Lagattu, Dr ; L. Chocinski et Dr. O. de Almeida (ENSMA, Poitiers), Pr. P. Cassagnau et Dr. V. Massardier-Nageotte (INSA, Lyon), Dr. L. Richert (Kaly Cell, Besançon), Dr. N. Bahlouli et D. Pessey (IMFS, Strasbourg), Dr. C. Berriet (LMARC, Besançon), Pr. C. Gauthier et Pr. J.-M. Pelletier (MATEIS, Lyon). Je remercie la Région Nord-Pas de Calais pour son soutien financier.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire pour ces trois années qui se sont déroulées dans une bonne ambiance, en particulier à Nadine (qui ne mord pas) et à Brigitte qui sont toujours là pour nous aider. Merci à Séverine pour sa sympathie et son aide dans la réalisation des analyses par microsonde électronique. Merci aussi à Hélène, Maude, Virginie, Perrine, Fatima, Caroline, Yohann, François, Michael, Florent, Louis, Antoine, Thomas ...ce fut un plaisir de travailler avec vous.

Au cours de ces années j'ai eu la chance de rencontrer des personnes qui sont devenues de véritables ami(e)s, je pense notamment à Max (« hé Toshiba »), Nico (pas trop mauvais à pes), Yann (merci pour les soirées), Noël (« tapiche Doubouche »), Mathilde (la gentillesse à l'état pur), Pierre (et ses récits), Gianni (le sicilien de Saint Omer de Lyon), surtout ne changez rien.

J'associe à ces remerciements l'équipe du centre commun de mesures RMN et particulièrement à B. Revel sans qui aucune analyse RMN du solide n'aurait été possible, merci pour le temps que vous avez consacré à me former et à m'aider.

Je souhaite également associer le personnel administratif et technique de l'ENSCL (Ali, Patrick, Jean Michel, René...) pour leur aide appréciable tout au long de ces trois années.

Finalement, j'aimerais remercier ma mère qui a toujours été là pour moi, je lui dois beaucoup. Vois en ce travail un grand merci pour tout ce que tu m'as apporté. Je remercie aussi Oriane qui, depuis bientôt deux ans, partage ma vie et m'a grandement soutenu (supporté ?) tout au long de ma rédaction. Merci pour tout.

Sommaire

REMERCIEMENTS	1
SOMMAIRE	3
GLOSSAIRE	7
INTRODUCTION GENERALE	10

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

I. RECYCLAGE DES POLYMERES ISSUS DES VEHICULES HORS D'USAGE

(VHU)	18
I.1 PROBLEMATIQUE DU RECYCLAGE DES MATERIAUX PROVENANT DES VEHICULES EN FIN D	E
VIE	18
I.2 LES ENJEUX DE LA VALORISATION DES POLYMERES AUTOMOBILES	20
I.3 RECYCLAGE DES MATERIAUX : ETAT DE L'ART	20
I.3.1 Recyclage mécanique des thermoplastiques	21
I.3.2 Dégradation du polypropylène durant le recyclage	22
I.3.3 Recyclage des copolymères chocs	22
II. LE POLYPROPYLENE ET SES COPOLYMERES	23
II.1 GENERALITES SUR LE POLYPROPYLENE	24
II.2 STRUCTURES ET MORPHOLOGIES DU POLYPROPYLENE	26
II.2.1 Structure monoclinique \pmb{lpha}	26
II.2.2 Structure hexagonale ${oldsymbol{eta}}$	27
II.2.3 La phase triclinique $\pmb{\gamma}$	27
II.2.4 La phase smectique.	27
II.2.5 Les lamelles et les sphérolites	28
II.3 PRINCIPALES PROPRIETES	29
II.4 COPOLYMERES EPR ET TERPOLYMERES EPDM	30
II.5 LES ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES (TPO) DERIVES DES POLYOLEFINES	31
II.6 CHARGES DE TALC	34
III. REACTIONS AU FEU	36
III.1 GENERALITES SUR L'IGNIFUGATION	36
III.2 IGNIFUGATION DU POLYPROPYLENE	41
IV. CONCLUSION	43
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44

CHAPITRE 2 : CARACTERISATION DES MATERIAUX : INFLUENCE DE LA POLLUTION ET DU RECYCLAGE

I. MATERIAUX ETUDIES	51
I.1 NATURE DES MATERIAUX ETUDIES	
I.2 POLLUTION ET RECYCLAGE DES MATERIAUX : MISE EN ŒUVRE	53
I.2.1 Le recyclage	53
I.2.2 Les pollutions	54
II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX	55
II.1 DETERMINATION DES MASSES MOLAIRES ET COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE	55
II.1.1 Conditions expérimentales	55
II.1.2 Effet du recyclage	55
II.1.3 Effet des polluants	57
II.1.4 Effet combiné du recyclage et des polluants	58
II.2 INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (IRTF)	59
II.2.1 Conditions expérimentales	59
II.2.2 Analyses	60
II.3 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	63
II.3.1 Conditions expérimentales	63
II.3.2 Effet du recyclage	63
II.3.3 Effet des polluants	65
II.4 ANALYSE ENTHALPIE DIFFERENTIELLE (DSC)	69
II.4.1 Conditions expérimentales	69
II.4.2 Effet du recyclage	72
II.4.3 Effet des polluants	72
II.5 CONCLUSION PARTIELLE	74
III. PROPRIETES D'USAGE DES MATERIAUX	75
III.1 Снос	75
III.1.1 Conditions expérimentales	75
III.1.2 Effet du recyclage	76
III.1.3 Effet des polluants	77
III.1.4 Effet couplé des polluants et du recyclage	78
III.2 CALORIMETRE A CONE	79
III.2.1 Conditions expérimentales	79
III.2.2 Effet du recyclage	80
III.2.3 Effet des polluants	82
III.3 CONCLUSION PARTIELLE	84
IV. CONCLUSION	84
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	86

CHAPITRE 3 : ANALYSES CINETIQUES

I. CINETIQUE DE CRISTALLISATION	
I.1 THEORIE SUR LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION	
I.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES	
I.3 RESULTATS DE LA SIMULATION	
II. CINETIQUE DE DEGRADATION	
II.1 THEORIE SUR LA CINETIQUE DE DEGRADATION	
II.1.1 Introduction	
II.1.2 Principe de la méthode	
II.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES	
II.3 RESULTATS DE LA SIMULATION	
II.4 VALIDATION DU MODELE CINETIQUE	
II.5 INFLUENCE DES POLLUANTS SUR LA DEGRADATION	
III. STABILITE THERMIQUE	
III.1 METHODOLOGIE DE LA STABILITE THERMIQUE	
III.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES	
III.3 RESULTATS DES DIFFERENCES DE MASSE	
III.3.1 Effet de l'huile moteur	
III.3.2 Effet de l'éthylène glycol	
III.3.3 Effet des deux polluants	
IV. CONCLUSION	
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

CHAPITRE 4 : REACTIONS AU FEU

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	119
I.1 Produits commerciaux utilises	119
I.2 MISE EN ŒUVRE	
I.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	
I.3.1 Analyse par microsonde électronique	
I.3.2 Calorimètre à cône	124
I.3.3 Suivi du gonflement par caméra infrarouge/mesure des gradients de temp	ératures
I.3.4 Analyse Thermogravimétrique (ATG)	
I.3.5 Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF)	
I.3.6 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de l'état solide	
II. CARACTERISATION DES MATERIAUX	128
II.1 DISPERSION DES CHARGES	
II.2 ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES (ATG)	130
II.2.1 Effet du recyclage	134
II.2.2 Effet de la pollution à l'huile moteur	

III. REACTION AU FEU	138
III.1 CALORIMETRE A CONE	
III.1.1 Effet du recyclage	140
III.1.2 Effet de l'huile moteur	142
III.2 EVOLUTION DE LA STRUCTURE	144
IV. CARACTERISATIONS PHYSIQUES	146
IV.1 SUIVI DU GONFLEMENT PAR CAMERA INFRAROUGE	
IV.1.1 Effet du recyclage	149
IV.1.2 Effet de l'huile moteur	151
IV.2 MESURE DU GRADIENT THERMIQUE	153
IV.2.1 Effet du recyclage	156
IV.2.2 Effet de l'huile moteur	157
V. CARACTERISATIONS CHIMIQUES	158
V.1 INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (IRTF)	160
V.2 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) DE L'ETAT SOLIDE	
$V.2.1 RMN du^{13}C$	
$V.2.2 RMN du {}^{31}P$	165
$V.2.3 RMN du^{11}B$	168
VI. DISCUSSION GENERALE/ CONCLUSION	171
VI.1 REACTION AU FEU DU 108MF97	171
VI.1.1 Effet du polyphosphate d'ammonium	171
VI.1.2 Effet du borate de zinc	172
VI.2 REACTION AU FEU DU 108MF97 6P	173
VI.2.1 Effet du polyphosphate d'ammonium	173
VI.2.2 Effet du borate de zinc	174
VI.3 REACTION AU FEU DU 108MF97 6P 2HM	
V1.3.1 Effet du polyphosphate d'ammonium	
V1.3.2 Effet du borate de zinc	1/0
VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	178
CONCUSION GENERALE	182
ANNEXE 1 : CINETIQUE DE CRISTALLISATION	186

	ANNEXE 2 : CINETIQUE DE DEGRADATION
194	ANNEXE 3 : VALIDATION DU MODELE CINETIQUE.
	ANNEXE 4 : MESURE DU GRADIENT THERMIQUE

Glossaire

108MF97:	Copolymère de PP-EPR (78-22)		
7510:	Mélange de PP-EPDM-talc (68-20-12)		
ABS :	Acrylonitrile-butadiène-styrène		
APP (Ammo	nium PolyPhosphate) : Polyphosphate d'ammonium		
ATG:	Analyse thermogravimétrique		
CES:	Chromatographie d'exclusion stérique		
DBDPO :	Oxyde de décabromodiphényle		
DCPD:	Dicylopentadiène		
DSC (Differe	ntial Scanning Calorimetry) : Analyse calorimétrique différentielle		
EG:	Ethylène glycol		
ENB:	Ethylidène-5-norbornène 2		
EP :	Copolymère éthylène-propylène		
EPD (Ethyle	ne Propylene Diene elastomere): Elastomère diénique éthylène-polypropylène		
EPDM (Ethy	lene Propylene Diene monomer): Terpolymère d'éthylène propylène diène		
EPMA (Elect	tron Probe MicroAnalyser) : Microsonde électronique		
EPR (Ethyle	ne Propylene Rubber): Gomme ethylene propylène		
FR (flame re	tardant) : Retardateur de flamme		
HD:	Hexadiène		
HM:	Huile moteur		
IP:	Indice de polymolécularité		
IRTF :	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier		
MEB:	Microscope électronique à balayage		
MFI (Melt F	low Index) : Indice de fluidité à chaud		
Mn :	Masse molaire en nombre		
Mw:	Masse molaire en poids		
PA:	Polyamide		
PE :	Polyéthylène		
PET :	Polyéthylène téréphtalate		
PP:	Polypropylène		
iPP:	Polypropylène isotactique		
sPP:	Polypropylène syndiotactique		

- **aPP**: Polypropylène atactique
- **PS**: Polystyrène
- PU: Polyuréthane
- **PVC :** Poly(chlorure de vinyle)

RHR (Rate of Heat Release): Débit calorifique par unité de surface

- **RMN :** Résonance magnétique nucléaire
- **SBS**: Styrène-butadiène-styrène

TPO (thermoplastic polyolefin): Polyoléfine thermoplastique

VHU: Véhicules hors d'usage

ZB (Zinc Borate): Borate de zinc

INTRODUCTION

GENERALE

Depuis les débuts de l'automobile, le parc automobile mondial n'a cessé d'augmenter en même temps que le taux massique de plastiques utilisé dans un véhicule. De nos jours, environ 700 000 tonnes de polymères sont employées dans l'industrie automobile en France par an avec une croissance annuelle de près de 2% [1].



Figure 1 : Utilisation des matières plastiques dans une Renault Mégane [2]

Les véhicules actuels sont constitués d'environ 15% en masse de plastiques (Figure 1). L'habillage de l'habitacle est la première source d'utilisation des polymères (tableau de bord, doublures de portes, etc.) et représente plus de 50% de la masse des polymères d'un véhicule. Ces matériaux sont également utilisés pour les pièces de semi-structure, comme les boucliers avant et arrière à hauteur de 25% de la masse de plastique d'un véhicule. On les retrouve également sous le capot moteur (bacs d'huiles, durites, etc.) et sous le châssis du véhicule (passages de roues).

Un problème majeur auquel est confronté le parc automobile reste le traitement des véhicules en fin de vie, dits véhicules hors d'usage (VHU), notamment les parties polymères de ces véhicules. Une des solutions majeures envisagées pour réduire le taux de déchets est le recyclage des VHU. La réglementation concernant le recyclage est dès à présent effective pour différents secteurs d'activité : matériaux utilisés dans les transports, matériel électrotechnique, emballage. En ce qui concerne le secteur des transports, la Directive Européenne 2000/53/CE [3] relative au recyclage des véhicules hors d'usage définit l'objectif à atteindre et le calendrier associé :

- * 2006 : le taux de recyclage des VHU doit être de 80 % en poids
- * 2015 : le taux de recyclage moyen minimum des VHU doit être de 85 % en poids.

Le recyclage des matériaux métalliques (qui représentent une part importante du poids des VHU) est déjà bien développé. Par contre, en ce qui concerne les matériaux polymères, la filière recyclage est tout juste émergeante. Pourtant, en 1999, les VHU ont généré, en France, environ 160 000 tonnes de déchets plastiques, et d'ici 2015, on s'attend à un gisement d'environ 1,3 million de tonnes dont la majeure partie devra être réutilisée dans les véhicules. L'utilisation de ces matières plastiques recyclées commence à être prise en considération par les constructeurs automobiles, comme le montre la Figure 2. Cependant l'importance du gisement permet d'envisager d'autres domaines d'applications pour le polymère recyclé.



Figure 2 : Proportions de polymères recyclés utilisés dans les voitures Renault [2]

Parmi les thermoplastiques issus des VHU, ce sont le polypropylène (PP) et ses dérivés copolymères (éthylène propylène diène monomère (EPDM), copolymère éthylène-propylène (EP)) qui sont majoritairement présents dans les gisements. C'est sur ces matériaux que se portera notre étude.

Le tri sélectif des PP chargés est toutefois une opération difficile à contrôler et les gisements sont pollués par d'autres matériaux comme l'Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS), le

Polychlorure de vinyle (PVC) et bien d'autres, ainsi que par des huiles et des liquides organiques divers. D'autre part, les recyclages mécaniques successifs peuvent provoquer la coalescence des particules renforçantes (EPDM ou EP) de copolymère à cause de leur mauvaise compatibilité avec la matrice PP. Cette coalescence des particules et/ou la présence de matériaux polluants sont préjudiciables à la résilience et aux propriétés d'usage en général.

Les polypropylènes issus des VHU constituent une source de matière première importante. De ce fait, dans un objectif de développement durable, leur réutilisation quel que soit le secteur serait un progrès environnemental majeur. Les applications possibles pour ce polymère recyclé sont le bâtiment, la fabrication de boitiers électriques ou encore la réalisation de revêtements de sols...

Cependant ces applications requièrent des normes feu strictes et le risque d'inflammation et de combustion de ce type de matériaux constitue un frein à leur développement. Les incendies provoquent encore de nos jours des dégâts considérables. A l'échelle mondiale, le nombre d'incendies par an est estimé entre 6 et 24 millions et serait responsable de 100 000 morts pour un coût d'environ 400 milliards d'euros [4]. La problématique feu représente donc un enjeu sécuritaire et économique majeur. Afin d'y répondre, une partie de notre étude portera sur l'ignifugation des polymères recyclés.

Pour modifier le comportement au feu d'un matériau, il convient tout d'abord de s'intéresser à son processus de combustion. Le phénomène de combustion est un phénomène complexe faisant intervenir de nombreux paramètres et se déroulant en de nombreuses étapes dont certaines encore méconnues. Ce processus est souvent schématiquement décomposé en quatre étapes principales que sont l'échauffement, la dégradation thermique, l'inflammation et la propagation.

Sous l'effet d'une source de chaleur, le matériau va subir une élévation de la température. Celle-ci va, dans un premier temps, mener au ramollissement voire à la fusion d'un matériau thermoplastique. Lorsque l'énergie apportée au matériau est supérieure à celle nécessaire pour sa dégradation, des produits de décomposition sont libérés en phase gaz. Avec l'oxygène de l'air, ils vont former un mélange qui lorsqu'il aura atteint une proportion critique, va s'enflammer spontanément. La flamme va à son tour rétrocéder de l'énergie sous forme de chaleur au matériau ce qui va auto-entretenir le processus de combustion. Tant qu'il y aura libération de produits de dégradation et présence d'oxygène en quantité suffisante, la flamme sera auto-alimentée et pourra se propager. Le feu se transmet ensuite sous l'action d'échanges par transferts de chaleur (radiatif, convectif et conductif). L'ensemble de ces différentes étapes est souvent résumé sous la forme d'un cycle de combustion (Figure 3).



Figure 3 : Cycle de combustion

Pour améliorer la tenue au feu d'un matériau, il faut perturber le cycle de combustion au niveau d'un des trois points notés A, B et C (Figure 3). On peut ainsi envisager de modifier le processus de dégradation pour augmenter la stabilité thermique ou faire en sorte que les gaz de dégradation libérés soient non combustibles ce qui empêchera la flamme de se former. Une action visant à obtenir un matériau auto-extinguible peut également permettre d'atteindre l'objectif ainsi que la limitation des transferts de chaleur de la flamme vers le polymère.

Ces propriétés peuvent être obtenues grâce à différentes approches. Mais, celle que nous avons retenue consiste à apporter des propriétés ignifugeantes par l'ajout en masse d'un additif. En effet, l'ajout d'additif FR en masse du polymère est la solution la plus utilisée à l'échelle industrielle. Elle représente le meilleur compromis propriétés / coût du fait de sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre.

Notre étude s'est basée sur deux polypropylènes chocs entrant dans la fabrication des parechocs avant et arrière des véhicules. Le recyclage de ces deux polypropylènes est étudié dans le cadre d'une ACI nommée « Recypro » qui fait partie du programme « Recherche Technologique sur les Transports Terrestres » (RT3). Cette ACI a pour objectif d'optimiser le recyclage mécanique par extrusion du polypropylène issu des véhicules hors d'usage, tout en minimisant l'impact des différents processus de mise en œuvre sur la santé des personnels. Notre groupe de travail « Recypro A » a fédéré quatre laboratoires de recherche : • Le Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques (LRMP) de l'université de Saint-Etienne a mis en œuvre le recyclage mécanique des polymères, étudié les propriétés rhéologiques et chocs des matériaux

• Le Laboratoire des Procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels (PERF) de l'université de Lille avait en charge l'étude des propriétés thermiques

• L'Ingénierie des Matériaux Polymères de Lyon s'est penché sur les propriétés mécaniques

• Le Laboratoire de Biologie Cellulaire de l'université de Besançon s'est intéressé à l'impact sur la santé des personnels

C'est dans ce contexte que notre projet a été élaboré afin de répondre à plusieurs problématiques soulevées par la réutilisation des polypropylènes issus des VHU. Ce travail étant réalisé dans le cadre de l'ACI Recypro A, la contribution des laboratoires partenaires a permis d'élargir la gamme des appareillages et des compétences et donc d'approfondir la caractérisation des matériaux. Leurs résultats seront alors ponctuellement présentés, en précisant leur source.

Le premier axe du projet consiste à évaluer si les produits recyclés présentent des caractéristiques permettant d'assurer leur réutilisation dans des pièces structurales et d'une manière générale le maintien de leurs propriétés d'usage. Dans cette problématique il faut prendre en compte le fait que nos polymères peuvent être pollués au cours de leur utilisation ; c'est pourquoi deux polluants présents majoritairement dans les pare-chocs des VHU ont été retenus : il s'agit d'une huile moteur et d'éthylène glycol.

La seconde problématique est de savoir si un polypropylène choc recyclé et ignifugé par un additif apporte de bonnes propriétés retard au feu pour ainsi songer à son utilisation dans des domaines répondant à des normes feu strictes.

Ce mémoire rapporte les résultats concernant deux polypropylènes chocs et vise à déterminer, dans un premier temps, les effets engendrés par la pollution et le recyclage sur les propriétés d'usage de ces produits ; puis dans un second temps, les propriétés feu d'un des polypropylènes chocs recyclé et ignifugé seront évaluées. Le premier chapitre s'attache à faire un état de l'art sur le recyclage des polymères issus des véhicules hors d'usage, du polypropylène et de ses copolymères et enfin de la réaction au feu des polymères avec une attention particulière sur les polyoléfines.

Le second est dédié à la caractérisation physico-chimique des polypropylènes chocs ainsi que leurs propriétés d'usage. Cette partie vise à définir la viabilité de matériaux recyclés qui peuvent être aussi pollués.

Le troisième chapitre se veut complémentaire du second en se basant sur deux modèles de cinétique (une de cristallisation et l'autre de dégradation) ainsi que sur l'étude de la stabilisation thermique des produits.

Finalement le dernier chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés feu de formulations de polypropylène choc contenant des additifs retardateurs de flamme, ainsi qu'à la compréhension des processus de protection lors d'un feu simulé par l'expérience du calorimètre à cône. Une caractérisation chimique et physique des structures formées lors de la dégradation des matériaux a été menée.

Références bibliographiques

- [1]. www.debat-energies.gouv.fr
- [2]. www.developpement-durable.renault.com
- [3]. Directive 2000/53/CE du Parlement Européen et du Conseil, Journal Officiel de l'Union Européenne, **2003.**
- [4]. www.cefic-efra.org

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART

I. RECYCLAGE DES POLYMERES ISSUS DES VEHICULES HORS D'USAGE (VHU)	C 18
I.1 PROBLEMATIQUE DU RECYCLAGE DES MATERIAUX PROVENANT DES VEHICULES EN I VIE	FIN DE
I.2 LES ENJEUX DE LA VALORISATION DES POLYMERES AUTOMOBILES	20
I.3 RECYCLAGE DES MATERIAUX : ETAT DE L'ART	20
1.3.1 Recyclage mécanique des thermoplastiques	21
1.3.2 Degradation du polypropylene durant le recyclage 1.3.3 Recyclage des copolymères chocs	22
II. LE POLYPROPYLENE ET SES COPOLYMERES	
II.1 GENERALITES SUR LE POLYPROPYLENE	24
II.2 STRUCTURES ET MORPHOLOGIES DU POLYPROPYLENE	
II.2.1 Structure monoclinique $\pmb{\alpha}$	
II.2.2 Structure hexagonale ${m eta}$	27
II.2.3 La phase triclinique γ	27
II.2.4 La phase smectique	27
II.2.5 Les lamelles et les sphérolites	
II.3 PRINCIPALES PROPRIETES	
II.4 COPOLYMERES EPR ET TERPOLYMERES EPDM	30
II.5 LES ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES (TPO) DERIVES DES POLYOLEFINES	
II.6 CHARGES DE TALC	34
III. REACTIONS AU FEU	36
III.1 GENERALITES SUR L'IGNIFUGATION	
III.2 IGNIFUGATION DU POLYPROPYLENE	41
IV. CONCLUSION	43
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44

Ce chapitre propose un état de l'art sur le recyclage des polymères issus des véhicules hors d'usage et plus particulièrement sur les polymères issus des pare-chocs, c'est-à-dire le polypropylène et ses copolymères. La première partie expose les enjeux de la valorisation des déchets plastiques issus de la filière automobile, thème porteur de cette étude, et les méthodes courantes de recyclage. Afin de mieux cerner les matériaux étudiés au cours de cette thèse, les principales propriétés et la structure du polypropylène et de ses copolymères seront présentées. En dernier lieu la thématique de l'amélioration des propriétés feu sera évoquée, dans un contexte général puis appliquée au cas du polypropylène vierge.

I. Recyclage des polymères issus des véhicules hors d'usage (VHU)

I.1 Problématique du recyclage des matériaux provenant des véhicules en fin de vie

Les véhicules en fin de vie dits « Véhicules Hors d'Usage » (VHU) représentent de 8 à 9 millions de tonnes en Europe par an (Tableau I.1). Il y a encore quelques années, aucune filière de valorisation n'était réglementée et les VHU terminaient dans les casses automobiles ou les décharges.

Pays	VHU traités (unités)
Allemagne	2,5 millions
Autriche	92 000
France	1,3 million
Espagne	720 000
Belgique	175 000
Danemark	86 000
Italie	2 millions
Pays Bas	260 000
Royaume-Uni	2 millions
Suède	280 000
Suisse	150 000

Tableau I.1 : Nombre de VHU dans les principaux parcs automobiles d'Europe Occidentale
en 2004 [1].

La prise de conscience des problèmes écologiques liés à la multiplication des véhicules en fin de vie a poussé les pouvoirs publics, tant au niveau national qu'européen, à légiférer. La directive européenne 2000/53/CE [3], parue au Journal Officiel n°L269 du 21/10/2000, pose le cadre de la valorisation des VHU.

La valorisation est le terme générique recouvrant le réemploi, la réutilisation ou la régénération des déchets, incluant l'incinération des déchets. La réutilisation est l'utilisation du déchet pour un usage différent, comme par exemple les pneus qui sont utilisés pour la fabrication de murs antibruit. Le recyclage consiste quant à lui à réintroduire un déchet dans le cycle de production dont il est issu en remplacement total ou partiel d'une matière première neuve.

Cette directive impose un taux de valorisation minimum de 85% en masse des VHU depuis le 1^{er} Janvier 2006, et donne pour objectif un taux de valorisation de 95% au 1^{er} Janvier 2015 (Tableau I.2). Les matériaux métalliques, qui représentent la majeure partie de la masse des VHU, sont actuellement recyclés après broyage du véhicule. Les métaux, qui sont indéfiniment fusibles, permettent ainsi d'atteindre les objectifs de valorisation de 85%. Cependant, pour respecter les objectifs de 95%, les pièces plastiques, qui se sont dégradées au cours du cycle de vie des véhicules, devront être valorisées.

Tableau I.2: Objectifs imposés par la directive 2000/53/CE.

	Taux de valorisation	Taux de réutilisation et de recyclage
Dès le 1 ^{er} Janvier 2006	85%	80%
Dès le 1 ^{er} Janvier 2015	95%	85%

La directive met donc en évidence le besoin d'anticipation de la récupération et de la valorisation des VHU, impliquant de ce fait les constructeurs automobiles dès la phase de conception des véhicules. Plusieurs exemples de pièces plastiques contenant une part de matières recyclées témoignent des efforts des industriels du secteur automobile [7]. Le constructeur Fiat propose un exemple de « concept car plus propre » présenté au salon de l'automobile de Genève en 2006 : la « Panda MultiEco ». Le remplacement de nombreuses pièces métalliques par des pièces plastiques recyclées ou recyclables leur a permis de diminuer de 92kg la masse du véhicule et de réduire de 30 à 42% la quantité d'émission de CO_2 [8].

I.2 Les enjeux de la valorisation des polymères automobiles

La directive européenne 2000/53/CE souligne également l'importance du développement d'une filière de récupération, qui pour être viable doit être économiquement rentable [9].

Actuellement, le traitement le plus rentable des VHU est le broyage. Dès cette étape, les résidus de broyages métalliques, triés par flottabilité, peuvent être réintroduits dans le cycle de production des métaux. Les résidus polymères sont également triés mais le problème du tri à l'échelle industrielle du polypropylène (PP) et du polyéthylène (PE) n'a pas encore été résolu. Le mélange de ces deux matériaux conduit à des propriétés inférieures à celles des homopolymères et le recyclage iso-fonction est alors impossible [10]. Ces matières plastiques sont par la suite réutilisées pour d'autres applications (bitumes, conteneurs,...) ou sont incinérées pour produire de l'énergie.

Le recyclage iso-fonction permet d'obtenir des pièces recyclées ayant des propriétés suffisantes pour satisfaire les exigences des constructeurs automobiles. De plus, le recyclage iso-fonction est le seul moyen technologique actuel permettant de répondre aux objectifs de la directive européenne.

Le développement d'une filière de valorisation dédiée au recyclage iso-fonction reste cependant confronté à plusieurs problèmes :

- la diversité des matériaux employés dans l'automobile rend difficile le tri des pièces plastiques en fonction du modèle du VHU
- l'ajout d'une étape de démontage nécessite des moyens humains et des investissements importants
- le prix de revient des polymères issus du tri est toujours trop important et dissuade les constructeurs automobiles de remplacer leurs matières premières neuves

Dans l'éventail des pièces de VHU à traiter, les boucliers en matières plastiques sont facilement détachables et sont donc un élément des VHU qui pourraient alimenter une filière de valorisation.

I.3 Recyclage des matériaux : état de l'art

Le recyclage des boucliers automobiles est la solution écologiquement la plus intéressante pour la valorisation de ces pièces de semi structure. L'analyse du recyclage des polypropylènes chocs issus des boucliers automobiles ne peut toutefois se limiter à l'opération de recyclage thermomécanique car ces matériaux évoluent également au cours de leur cycle de vie. Parmi les différents moyens technologiques de valorisation des polymères, le recyclage mécanique est le moyen qui présente les plus gros atouts du point de vue financier et technologique. Le processus de revalorisation se réduit après démontage et tri à la simple étape de broyage des pièces plastiques usagées avant que les résidus de broyage ne soient réintroduits dans un nouveau cycle de production.

I.3.1 Recyclage mécanique des thermoplastiques

Le recyclage des polymères thermoplastiques peut se diviser en deux catégories : le recyclage de chutes de production et le recyclage des objets en fin de vie.

Le premier cas est le plus aisé puisqu'il ne nécessite pas de collecte : les matériaux sont sans impureté et sont parfaitement identifiables. De plus, la dégradation liée au vieillissement est négligeable. Ce type de recyclage est bien connu chez la plupart des transformateurs de matières plastiques car l'addition des chutes recyclées au polymère vierge n'a qu'une influence très limitée sur les propriétés du matériau.

Le second type de recyclage est plus délicat à mettre en œuvre. En effet, la dégradation liée à l'opération de recyclage mécanique est cumulée à la dégradation inhérente au cycle de vie du produit. Cette dernière est à relier aux effets du vieillissement (thermique, UV, chimique...) et à l'effet de la pollution des matériaux au cours de leur cycle de vie. De plus, les méthodes industrielles de tri ne permettent pas de différencier toutes les familles de polymères. Si la densité ou la nature chimique permettent d'en distinguer la plupart, il est difficile de différencier les polyéthylènes des polypropylènes qui sont de nature et de densité similaires. Nous pouvons citer en tant qu'exemple le gisement provenant du tri de déchets municipaux utilisé par Dintcheva et al., qui se compose de 75 à 80% de polyéthylènes, de 20 à 25% de polypropylènes et de petites quantités de polyéthylène téréphtalate (PET), polychlorure de vinyle (PVC) et polystyrène (PS) à hauteur de 0,3% et environ 1% d'impuretés comme des papiers et de l'aluminium [11].

Le caractère non miscible des polyéthylènes et des polypropylènes entraîne une séparation des phases dans le mélange qui se traduit par une structure biphasique matrice-nodule présentant des propriétés très différentes de celles des polyéthylènes et polypropylènes purs. Dans ce cas, un des moyens d'obtenir des mélanges recyclés ayant des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes consiste à ajouter des copolymères d'éthylène propylène [12]. Ces copolymères jouent le rôle de compatibilisant en se mêlant simultanément aux deux phases.

I.3.2 Dégradation du polypropylène durant le recyclage

Le cadre de nos travaux se limite à l'étude des matériaux plastiques issus des boucliers avant et arrière des automobiles, c'est-à-dire le polypropylène et ses copolymères. C'est pourquoi le comportement du polypropylène durant sa phase de recyclage est évoqué dans ce paragraphe. D'un point de vue écologique, le recyclage mécanique est la solution idéale pour la valorisation des matières plastiques. Or le recyclage itératif du polypropylène (5 cycles effectués par Marrone et al. [13], 6 cycles effectués par Camacho et al. [14], 20 cycles réalisés par Lam [15]) entraîne un nombre croissant de scissions de chaînes, ce qui provoque une augmentation de l'indice de fluidité et une fragilisation du polypropylène recyclé. En particulier, Marrone a montré qu'au bout de 5 cycles d'extrusion, l'allongement à la rupture du polypropylène chute de 700% à 20%. Cette altération des propriétés est attribuée à des phénomènes d'oxydation dans le procédé de transformation thermomécanique.

Lam a également mis en évidence l'existence d'une transition ductile-fragile entre le dixième et le quinzième cycle. Une diminution progressive du module a été observée jusqu'au dixième cycle puis une augmentation au quinzième tandis qu'il y a une chute brutale de la déformation à la rupture après le dixième cycle [16].

De plus, à partir d'un nombre critique de cycles de recyclage, la perte de rigidité liée à la diminution de la masse molaire est compensée par une augmentation du taux de cristallinité. Ce phénomène a été attribué à une amélioration de la mobilité moléculaire au cours de la cristallisation.

Pour atténuer l'effet du recyclage, des stabilisants, par exemple des antioxydants, peuvent être ajoutés aux polypropylènes. Ces additifs améliorent la stabilité thermique, ce qui a pour effet de ralentir les phénomènes d'oxydation pendant le procédé de recyclage mécanique. L'ajout d'antioxydants permet ainsi d'éviter (au moins partiellement) la dégradation des macromolécules, ce qui limite la perte des propriétés mécaniques et thermiques des polymères. L'étude de Marrone montre qu'en présence de stabilisants l'allongement à la rupture passe de 700% à 543% après 5 cycles de recyclage alors que sans stabilisant elle passe à seulement 20% [13]. Toutefois, l'ajout de ces stabilisants constitue un surcoût dans la chaîne de recyclage.

I.3.3 Recyclage des copolymères chocs

Les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse sont les polymères issus des pare-chocs avant et arrière des véhicules, c'est-à-dire les polypropylènes chocs : le copolymère polypropylène-ethylenepropylene diene monomer (PP-EPDM) et le copolymère polypropylene-ethylene propylene rubber (PP-EPR). Il est donc utile de se pencher sur le recyclage de ce type de matériau.

Cependant, le recyclage répété des polypropylènes chocs est un sujet jusqu'ici peu connu, malgré un intérêt grandissant. On peut toutefois le rapprocher du cas du recyclage des déchets puisque la nature chimique de ces polypropylènes s'apparente à celle des mélanges de polyéthylène et de polypropylène additivés de copolymère d'éthylène propylène.

Le recyclage de pare-chocs automobiles (les pare-chocs sont généralement faits en copolymères PP/EPR ou PP/EPDM) a toutefois déjà été étudié par Ragosta et al. [16]. Les propriétés de pare-chocs neufs ont été comparées à celles des pare-chocs récupérés dans des casses automobiles afin d'analyser l'influence du recyclage sur les propriétés des polypropylènes chocs. Leurs résultats montrent que les propriétés des pare-chocs automobiles ont fortement évolué au cours de leur cycle de vie et que le recyclage entraîne une diminution supplémentaire des propriétés mécaniques comme dans le cas du recyclage du polypropylène seul. Ils observent également une influence non négligeable des peintures appliquées à la surface des pare-chocs sur les propriétés des copolymères chocs avant et après recyclage.

Dans l'étude menée par Ragosta et al., les effets liés au cycle de vie des pare-chocs automobiles ne sont pas dissociés des effets des pollutions. L'évolution des propriétés des polypropylènes chocs entre l'état neuf et vieilli est associée au phénomène d'oxydation.

Ce paragraphe a permis de situer la problématique du recyclage porteuse de notre étude, et d'évoquer les différentes techniques de retraitement du polypropylène et ses copolymères. Il apparaît que le recyclage des plastiques et du polypropylène en particulier est en pleine expansion, et qu'un nombre croissant d'études est mené sur l'impact d'un tel traitement sur les propriétés de la matrice polymère. Afin de mieux cerner les caractéristiques physicochimiques des matériaux de l'étude, le paragraphe suivant présentera les propriétés intrinsèques du polypropylène et des copolymères.

II. Le polypropylène et ses copolymères

Le polypropylène est un thermoplastique de grande diffusion au même titre que le polyéthylène ou que le poly(chlorure de vinyle). Il est présent dans presque tous les secteurs en particulier dans le domaine de l'automobile. En effet, en 2003 le polypropylène représentait 43 % du total des différents plastiques utilisés dans ce domaine. En 2002, en Europe, plus de 450 000 tonnes de polypropylène ont été utilisées dans l'industrie automobile,

faisant de ce polymère le premier des plastiques dans ce secteur devant le polyuréthane (PU), le polyamide (PA) et le polyéthylène (PE) [17].

II.1 Généralités sur le polypropylène

Le polypropylène est une polyoléfine saturée dont la formule est présentée Figure I.1:



Figure I.1 : Formule du polypropylène

Sous le nom de polypropylène se cache tout un ensemble de matériaux. On peut au moins distinguer les homopolymères, les copolymères et les compounds.

Le PP existe sous trois microstructures différentes dues à la présence d'un carbone tertiaire. Selon la façon dont les groupes méthyles et les atomes d'hydrogènes se répartissent de part et d'autre du plan formé par la chaîne carbonée, le polypropylène pourra être isotactique (les groupes méthyles sont toujours placés du même côté du plan), syndiotactique (les groupes méthyles sont répartis alternativement de part et d'autre du plan) ou atactique (répartition aléatoire). Cet ordre stérique est appelé tacticité et la Figure I.2 en présente les différentes formes.



Figure I.2 : *Stéréoisomères du polypropylène* [18].

Les chaînes stéréorégulières isotactiques ou syndiotactiques peuvent s'ordonner les unes par rapport aux autres pour former un cristal. Par contre, les chaînes atactiques n'ont pas cette possibilité et forment un composé amorphe. Le degré de cristallinité d'un polypropylène isotactique ou syndiotactique dépend donc de la structure moléculaire des chaînes de polypropylène et, en particulier, du nombre de défauts dans les enchaînements des unités monomères, ainsi que l'histoire thermique du polymère.

Des catalyseurs stéréospécifiques dits Ziegler-Natta [19][20] permettent de synthétiser des polypropylènes soit isotactiques (iPP), soit syndiotactiques (sPP). Contrairement à l'iPP et au sPP, le polypropylène atactique (aPP) ne peut cristalliser du fait de l'absence de périodicité stérique dans la chaîne.

Il existe une deuxième voie de polymérisation, plus récente, qui permet un meilleur contrôle des défauts et de la longueur de chaînes. C'est la polymérisation amorcée par des métallocènes [21]-[25].

Le polypropylène obtenu en utilisant ces catalyseurs métallocènes présente une distribution de masses molaires très étroite ce qui se traduit par un indice de polymolécularité (Ip) proche de 2 au lieu de 6 à 8 pour un polypropylène obtenu avec un catalyseur Ziegler-Natta classique. La possibilité d'obtenir des polypropylènes d'indice de fluidité élevé sans aucun traitement après polymérisation permet d'injecter des pièces à parois minces avec plus de facilité.

Le rendement des catalyseurs métallocènes est environ 100 fois supérieur à celui des meilleurs catalyseurs Ziegler-Natta. Le polymère est donc obtenu avec un degré de pureté très grand (plus de 99% d'isotacticité) et il n'y a aucun rejet de catalyseurs avec les eaux usées. Le principe général, mais simplifié, de la polymérisation du PP est présenté sur la Figure I.3.



Le schéma est très simplifié en ce qui concerne l'action du catalyseur Figure I .3 : *Principe de la polymérisation*. La quasi-totalité des polypropylènes industriels est isotactique (jusqu'à 99 % avec les catalyseurs modernes). Les plus anciens procédés de polymérisation conduisaient à la formation d'un pourcentage non négligeable de polymère atactique qui devait être extrait avant commercialisation.

II.2 Structures et morphologies du polypropylène

La structure et la morphologie du polypropylène se caractérisent par plusieurs structures imbriquées. Elles peuvent être décrites pour plusieurs échelles d'observation. (Tableau I.3)

Tableau I.3 : Les différents ordres de grandeur des structures et des morphologies du

Ordre de grandeur	Etat cristallin	Etat amorphe	
0,1 nm	liaison dans la chaîne	liaison dans la chaîne	
	macromoléculaire	macromoléculaire	
0,1-2 nm	maille cristalline		
10 nm	épaisseur de la lamelle cristalline	rayon des pelotes	
1 μm	arrangements de cristaux		

polypropylène

Lors du refroidissement du polymère fondu, les chaînes régulières et isotactiques sont susceptibles de s'organiser pour former une maille cristalline. Plusieurs mailles sont possibles.

II.2.1 Structure monoclinique α

Cette forme est la plus stable et la plus compacte du fait de l'arrangement des chaînes. Elle est obtenue par cristallisation aussi bien à partir de l'état fondu que de solutions. Les paramètres de la maille (Figure I.4) ont été déterminés par Natta et Corradini [26]. Cette phase fond vers 160°C et sa masse volumique est de 0,936 g/cm³.



Figure I.4 : Structure monoclinique α

II.2.2 Structure hexagonale β

La phase β , moins courante, apparaît lors de la cristallisation à partir de l'état fondu. Elle est métastable. Même si sa structure est encore discutée [27]-[28], les premiers travaux montrent que cette phase fond vers 140°C, ce qui permet de la distinguer de la phase α par calorimétrie. Sa masse volumique est de 0,921 g/cm³.

Cette phase est obtenue lors de cristallisations effectuées sous haute vitesse de refroidissement et dans une gamme de température déterminée [29]. De hautes teneurs en phase β peuvent être obtenues dans d'autres conditions de cristallisation particulières, comme la cristallisation directionnelle sous un gradient de température [30] ou la cristallisation induite par cisaillement [31]. L'utilisation d'agents nucléants β permet aussi la production importante de cristaux β [32][33].

II.2.3 La phase triclinique γ

La structure triclinique de la forme γ a été identifiée par Tuner-Jones et al. [27]. Cette structure est moins connue que les précédentes et n'est obtenue que dans le cas de polypropylène de faible poids moléculaire ou dans des échantillons cristallisés sous haute pression [28][35]-[38].

II.2.4 La phase smectique

La phase smectique est une organisation des chaînes de polypropylène indissociable de la morphologie des lamelles cristallines. Cette phase est ordonnée mais comprend de grands défauts cristallographiques.

La Figure I.5 présente les différentes formes cristallines du polypropylène.



Figure I.5 : *Les différentes formes cristallines du polypropylène isotactique. (a) forme monoclinique (α), (b) forme hexagonale (β), (c) forme triclinique (γ).* [38]-[39]

II.2.5 Les lamelles et les sphérolites

Le polypropylène est un semi-cristallin, c'est-à-dire qu'une partie seulement des chaînes est impliquée dans l'arrangement cristallin. Le reste forme une partie amorphe dans laquelle l'arrangement des macromolécules est désordonné. La structure la plus fréquente consiste en l'alternance de lamelles cristallines dans laquelle les chaînes d'axe perpendiculaire à la lamelle sont repliées sur elles-mêmes et de zones interlamellaires amorphes, comme le montre la Figure I.6.



Figure I.6: Lamelles cristallines et zones amorphes.

La lamelle cristalline contient environ 10^8 molécules, a une épaisseur de l'ordre de la dizaine de millimètres et une largeur de l'ordre du micromètre [40].

Lors de la cristallisation, les lamelles cristallines s'organisent en superstructures appelées sphérolites dont la taille est généralement comprise entre 1 µm et 100µm (Figure I.7).



Figure I.7 : Représentation schématique d'une sphérolite.

Norton et Keller ont suggéré deux modèles pour expliquer la croissance et la forme sphérique des sphérolites [40]. Dans le premier modèle, un germe central entraînerait une croissance radiale des lamelles dans toutes les directions de l'espace. Dans le deuxième, le sphérolite se développe à partir d'un seul cristal croissant unidirectionnellement. Ainsi, selon Norton et Keller, les sphérolites de phase α croissent suivant le premier modèle tandis que les sphérolites de phase β se développent suivant le deuxième. Dans la plupart des polypropylènes industriels, ces deux phases coexistent dans un même matériau.

II.3 Principales propriétés

L'indice de polymolécularité Ip (rapport entre la masse molaire en masse et la masse molaire en nombre) pour un polypropylène courant est de l'ordre de 5 à 6. Pour certaines applications, une distribution plus étroite (Ip = 3 à 4) peut être obtenue par action de peroxydes au cours de l'étape de granulation ou bien en utilisant les catalyseurs métallocènes. On parle alors de PP "à rhéologie contrôlée".

Les principales propriétés des PP (homopolymères, copolymères à blocs et statistiques) sont rassemblées dans le Tableau I.4 :

Propriétés	Homopolymères non chargés	Copolymères à blocs	Copolymères statistiques
<u>Propriétés physiques</u> Masse volumique (kg/m ³) Indice de fluidité à 230°C sous 2.16kg (g/10min) Absorption d'eau (%)	900 à 910 1 à 55 <0.05	890 à 905 0.8 à 100 <0.05	890 à 900 1.7 à 40 <0.05
Perméabilité aux gaz (m ² /(Pa.s)) hydrogène oxygène azote Vapeur d'eau	4.9E-17 7.5E-17 3.7E-18 3.7E-18		
<u>Propriétés thermiques</u> Température de fusion (°C) Température de ramollissement Vicat sous 1kg (°C) Température maximale d'utilisation en service continu (°C) Conductivité thermique (W/(m.K)) Capacité thermique massique (J/(kg.K)) Coefficient de dilatation linéique (K ⁻¹)	160 à 170 150 à 155 100 0.22 1700 1.1E-04	160 à 168 140 à 147 100 0.22 1700 1.1E-04	130 à 164 120 à 145 100 0.22 1700 1.1E-04
<u>Propriétés mécaniques</u> Contrainte de seuil d'écoulement en traction (MPa) Résistance à rupture (MPa) Allongement à rupture (%) Résistance en flexion (MPa) Module d'Young en traction (MPa) Résistance au choc (Izod) à 23°C (éprouvettes entaillées) (kJ/m ²) Dureté Shore D	32 à 38 31 à 42 100 à 600 42 à 58 1200 à 1700 2.5 à 6 72 à 74	17 à 33 28 à 38 800 à 900 35 à 49 1100 à 1500 7 à 50 67 à 73	27 à 30 28 à 38 450 à 900 40 à 45 900 à 1300 5 à 20 68 à 73

 Tableau I.4 : Caractéristiques des polypropylènes [42].

Ces propriétés sont étroitement liées à la structure du PP (cristallinité, masse molaire) (Tableau I.5) :

Duonuiótés	Variation des propriétés [*]			
Froprietes	Cristallinité	Masse molaire		
Température de fusion	7	\rightarrow		
Température de ramollissement Vicat	7	\rightarrow		
Résistance en traction	7	7		
Module d'Young	7	\rightarrow		
Résistance au choc	R	7		
Perméabilité aux gaz	R	\rightarrow		
Indice de fluidité à chaud (IF)	\rightarrow	И		
Viscosité à l'état fondu	\rightarrow	7		
* \neg augmente, \rightarrow varie peu, \lor diminue.				

Tableau I.5 : Influence des paramètres structuraux sur les principales propriétés des polypropylènes.

II.4 Copolymères EPR et terpolymères EPDM

Les catalyseurs Ziegler-Natta hétérogènes classiques permettent de polymériser des co- et terpolymères d'éthylène propylène. Les plus courants sont l'éthylène propylène rubber (EPR) et l'éthylène propylène diène monomère (EPDM). Mais, il existe un grand nombre d'éthylène/ propylène/ diène en fonction du taux de chaque monomère et du séquencement des chaînes [43].

Le séquencement aléatoire des monomères conduit à la synthèse de copolymères incapables de cristalliser. Ces polymères ont alors le comportement d'un matériau totalement amorphe. La température de transition vitreuse des copolymères d'éthylène-propylène est comprise entre celle du polyéthylène (-110°C) et celle du polypropylène (0°C), vers -50/-60°C pour un taux molaire de 30-60% en propylène. Ce type de copolymères d'éthylène-propylène présente donc un comportement purement caoutchoutique à température ambiante.

Dans le cas de chaînes issues d'une copolymérisation par blocs, les séquences ne sont généralement pas miscibles et ont tendance à se séparer pour donner un matériau multiphasé. Le comportement du matériau est alors celui d'un mélange de polymères mais dans lequel l'adhésion entre les deux phases est assurée par des liaisons covalentes.

Ces matériaux peuvent être employés seuls, mais sont alors généralement vulcanisés pour renforcer les propriétés caoutchoutiques du matériau, c'est à dire que les pontages sont créés de manière à former un réseau tridimensionnel. Les EPR sont vulcanisables par des peroxydes. Les pontages s'effectuent sur les motifs propylènes et peuvent s'accompagner de réactions secondaires comme des scissions de chaînes.

Bien qu'ayant été les premiers préparés, ils sont actuellement délaissés au profit des EPDM. Le désir d'utiliser des systèmes classiques de vulcanisation au soufre a conduit à l'introduction d'un motif insaturé dans la chaîne éthylène-propylène, par terpolymérisation avec un diène. De nombreux monomères bi-insaturés ont été utilisés, mais commercialement, seuls trois d'entre eux ont une importance :

- hexadiène 1-4 (HD);
- dicyclopentadiène (DCPD);
- éthylidène-5-norbornène 2 (ENB).

Le plus courant est l'ENB dont la double liaison résiduelle conduit à des vitesses de vulcanisation élevées avec des systèmes au soufre. Le taux de diène varie de 3 à 10% en masse, mais ce sont les EPDM à faible insaturation qui sont les plus employés. La Figure I. 8 présente la structure d'un EPDM.



Figure I.8 : Structure d'un EPDM

II.5 Les élastomères thermoplastiques (TPO) dérivés des polyoléfines

Les élastomères thermoplastiques sont commercialisés depuis 1972. Ce sont des mélanges mécaniques ou physiques de polypropylène et de co- ou ter-polymères à base d'éthylène et de propylène. La mise en œuvre de ces TPO est réalisée à des températures comprises entre 180 et 230°C en utilisant les techniques des matières thermoplastiques. De plus, ces matériaux possèdent une très bonne résistance aux chocs à température ambiante comme à froid puisque leur température de fragilisation est d'environ -40°C. Ces deux propriétés en font donc un matériau de choix pour des applications automobiles.

Les TPO peuvent être obtenus à partir de mélanges mécaniques de polypropylène avec des co- ou ter-polymères d'éthylène-propylène ou par voie de synthèse. Pour ce dernier procédé, du polypropylène est synthétisé dans un premier réacteur pendant qu'un copolymère

d'éthylène-propylène est préparé dans un second. La copolymérisation des produits de ces deux synthèses permet d'obtenir un copolymère bloc PP/EPR. En fonction de la concentration d'éthylène au cours de la première copolymérisation, une polymérisation de polyéthylène peut être activée [44].

Le caractère non miscible des deux phases constitutives de ces matériaux se traduit par une morphologie bi ou triphasique. La phase élastomère apparaît sous forme de nodules répartis dans la matrice de polypropylène, et ce, même pour des taux de 60% en masse d'élastomère (Figure I.9) [45].

Une multitude de polypropylène chocs peut être obtenue à partir de co- ou de ter- polymères d'éthylène-propylène. La taille des nodules, la distance entre nodules et la morphologie des nodules sont influencées par :

- les conditions de synthèse de l'élastomère,
- le taux d'éthylène dans le copolymère,
- le taux de renfort dans la matrice de polypropylène,
- la viscosité du polypropylène,
- les conditions de mise en forme.



Figure I.9 : *Exemple de morphologie obtenue pour un PP/EPDM* [46] *(a) 10% en volume ; (b) 40% en volume (microscopie électronique)*

Les différentes morphologies des polypropylènes chocs ont été analysées par Kim et al. [44], ce en fonction des caractéristiques de la phase élastomère et du mode de préparation (mélange

mécanique ou synthèse) pour quatre types de polypropylènes chocs ayant une importance industrielle :

- un copolymère bloc d'éthylène-propylène (PP/EPR) ayant un taux d'éthylène de 6%,
- un copolymère bloc d'éthylène-propylène (PP/EPR) ayant un taux d'éthylène de 20%,
- un polypropylène choc issu du mélange mécanique de PP avec un copolymère statistique EPR (15% en masse),
- un polypropylène choc issu du mélange mécanique de PP et d'EPDM (20% en masse).

La Figure I.10 présente deux morphologies de nodules obtenus dans des polypropylènes chocs (E-P) synthétisés avec deux taux d'éthylène différents. Les nodules obtenus ont en commun une structure cœur-peau ou « core-shell » : la phase de couleur sombre correspond au copolymère d'éthylène-propylène amorphe entourant des inclusions de polyéthylène (phase claire), ce dernier étant formé au cours de la copolymérisation de l'élastomère. De plus, les lamelles observables dans les inclusions de polyéthylène indiquent que des portions de chaînes sont capables de cristalliser. L'augmentation du taux d'éthylène a pour effet de diminuer la taille des nodules et d'augmenter le nombre d'inclusions dans la cellule de copolymère.



Figure I.10 : *Influence du taux d'éthylène sur la morphologie des nodules dans les copolymères blocs PP/EPR (a) 6% d'éthylène ; (b) 20% d'éthylène* [44]



Figure I.11 : Morphologies obtenus dans les mélanges de PP et de copolymère EPR (a) et les mélanges de PP/EPDM (b) [44]

Les nodules obtenus dans les mélanges mécaniques ne présentent pas de structure cœur-peau (Figure I.11) à cause du séquençage aléatoire des copolymères utilisés. Les nodules d'EPDM présentent néanmoins des cristallites, bien que la copolymérisation aléatoire limite la possible apparition d'une phase cristalline.

II.6 Charges de talc

L'un des matériaux utilisés dans la suite de l'étude est chargé de talc à 12% en masse, vendu tel quel par le fournisseur pour améliorer certaines propriétés du polymère. C'est pourquoi ce paragraphe s'intéresse à l'effet du talc comme charge dans la matrice polymère concernée.



Figure I.12 : *Micrographies MEB de la tranche d'une plaque de PP/EPR/talc d'épaisseur* 3mm (a) profondeur 0,3mm ; (b) profondeur 1mm ; (c) profondeur 2mm [46]

Le talc est le nom commun du silicate de magnésium que l'on trouve dans les schistes cristallins. Il se présente sous la forme de particules lamellaires de quelques microns de long pour quelques dixièmes de microns d'épaisseur. Sa masse volumique est de 2,7 g/cm3.

Lorsqu'il est ajouté à hauteur de 10-20% en masse dans un polymère, le talc permet de réduire les anisotropies de retraits, d'augmenter la conductivité thermique et la rigidité de pièces. Un taux supérieur pose en revanche des problèmes de mise en forme, liés à l'augmentation de la densité du composite.

A cause du facteur de forme des particules de talc, le procédé d'injection plastique génère une orientation du talc parallèlement aux surfaces des pièces (Figure I.12). A proximité des surfaces de plaques injectées, le talc est fortement orienté alors qu'à cœur, le facteur d'orientation de Hermans est proche de 0 et les particules n'ont pas d'orientation particulière (Figure I.13) [46].



Figure I.13 : Orientation des cristaux de PP obtenus par WAXS et du talc dans l'épaisseur d'une plaque de PP/EPR/talc injectée [46]

L'orientation du talc modifie également les cinétiques de refroidissement des pièces et influence donc la structure cristalline du polypropylène : taille des unités cristallines du PP, taux de cristallinité, organisation des cristaux et orientation des unités cristallines (transcristallinité). Plusieurs auteurs confèrent également au talc un caractère nucléant lors de la cristallisation du polypropylène [47]-[49]. Dans le cas de plaques injectées de PP/EPR/talc, Choi [46] a notamment observé que les couches proches des surfaces, dans lesquelles le talc est orienté, présentent une forte orientation cristalline (Figure I.13).

Ce paragraphe a permis de passer en revue les propriétés majeures, notamment morphologiques, du polypropylène et des copolymères PP-EPR et PP-EPDM. Les bonnes propriétés mécaniques de ces matrices polymères sont à l'origine de leur développement
industriel. Cependant, un aspect important, en particulier dans le domaine des transports, n'a pas été évoqué : celui de la tenue au feu de ces matériaux. Le paragraphe suivant s'intéressera donc aux travaux déjà réalisés sur l'ignifugation du polypropylène.

III. Réactions au feu

Le fait de recycler les matériaux à base de polypropylène permet de les réutiliser dans divers domaines tels que l'automobile, les revêtements de sol intérieur et extérieur (piscines, golf miniature...), le bâtiment ou encore pour des boîtiers électriques. Dans cette optique de réutilisation, nous nous sommes penchés sur l'étude de l'ignifugation de nos polymères chocs recyclés afin de leur apporter une plus-value tant technique que commerciale.

Dans cette partie, nous présenterons le phénomène de retard au feu ainsi qu'un état de l'art succinct sur l'ignifugation du polypropylène.

III.1 Généralités sur l'ignifugation

Malgré les nombreux avantages des polymères, ceux ci constituent un véritable danger en cas d'incendie en raison de leur nature organique [50]. En effet, chaque année, dans l'union européenne, 4 000 personnes décèdent et 80 000 sont blessées au cours d'incendies [51]. La problématique du feu constitue donc un véritable enjeu aussi bien sur le plan économique que sécuritaire. La recherche de solutions permettant de limiter l'inflammabilité des polymères est d'une importance capitale. Les premiers procédés d'ignifugation [52] datent du 17^{ème} siècle ; pourtant le processus de naissance et de développement du feu n'est connu que depuis le 19^{ème} siècle.

L'ignition survient lorsqu'une source de chaleur (une flamme, une résistance chauffante) est mise en présence d'un produit inflammable et d'un comburant. Pour que le phénomène se produise, il est nécessaire que la quantité de chaleur fournie au matériau soit suffisante pour entraîner la rupture des liaisons chimiques permettant ainsi l'apparition de produits volatils qui vont pouvoir jouer le rôle de carburant. Ces fragments réagissent en phase gaz de manière exothermique avec l'oxygène présent dans l'air libérant ainsi de la chaleur. Une partie de celle-ci peut être rétrocédée à la phase condensée par des processus radiatifs ou convectifs, entraînant l'entretien de la combustion. Ce processus est schématisé par la Figure I.14 :



Figure I.14 : Processus de combustion

Lors de la combustion du matériau on distingue différentes phases :

- la phase gaz : c'est dans cette phase que se forment les produits oxydés (oxydes de carbone, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques) et les suies
- la phase condensée : on peut y observer les phénomènes de dégradation thermique, de fusion, de réticulation, de carbonisation, d'encapsulation de gaz, d'hydrolyse, de diffusion d'oxygène...

La tenue au feu des matériaux peut être améliorée :

- en augmentant la résistance à l'ignition
- en réduisant la propagation de la flamme
- en modifiant le régime de flamme
- en abaissant le flux de chaleur émis lors de la combustion

Pour obtenir de tels effets, deux voies s'offrent à nous [53]-[56]. Il est possible, d'une part, de modifier le polymère par greffage de fonctions spécifiques réactives. Cette voie, bien que très efficace, est en général très coûteuse et donc peu usitée. Une autre solution consiste à ajouter au cours de la synthèse, de la mise en œuvre ou de la mise en forme du polymère des ignifugeants appelés plus couramment des agents retardateurs de flamme (FR). Cette orientation est beaucoup plus simple et moins coûteuse que la précédente. Les agents FR

communément employés agissent par voies chimiques et/ou physiques, au sein de la phase condensée et/ou dans la phase gaz. Le Tableau I.6 donne un schéma simplifié des modes d'action qui ont pu être inventoriés et des additifs pouvant influer suivant ces modes.

Tableau I.6 : Principaux modes d'action des agents ignifugeants [53]

Mode d'action		Ignifugeants			
Pha	ase Condensée				
1.	Dégradation endothermique de l'agent retardateur de flamme	Hydroxydes métalliques			
2.	Dilution	Substances inertes (talc, CaCO ₃)			
3.	Formation d'un bouclier thermique limitant l'apport d'énergie par la	Systèmes intumescents, céramisants ou			
	flamme	vitrifiants			
Pha	Phase Gaz				
1.	Inhibition radicalaire	Dérivés halogénés, phosphorés, Sb ₂ O ₃			
2.	Dilution provoquant l'abaissement de la température de la flamme	Produits libérant CO ₂ , H ₂ O			

Les agents FR représentent un marché global de 1,2 millions de tonnes pour environ 2 milliards d'euros. Ce marché est le plus important en tant qu'additifs pour les matières plastiques. Les principaux types de retardateurs de flamme sont des composés contenant des halogènes (brome et chlore), du phosphore, de l'azote, des oxydes métalliques, ou encore des formulations intumescentes. La Figure I.15 répertorie les différents FR en termes de volume et de valeur.



Figure I.15 : Utilisation des retardateurs de flamme en termes de part de marché en volume (a) ou en valeur (b) [57]

Le marché des retardateurs de flammes se partage entre différentes entreprises (Figure I.16 a) et le choix des additifs se fera selon ses capacités à ignifuger mais aussi en fonction de son prix (Figure I.16b).



Gamme de prix (Euro/tonne)

Figure I.16 : Principaux vendeurs d'additifs ignifugeants et gamme de prix des additifs [58].

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe actuellement sur le marché différentes familles de retardateurs de flammes tels que les composés halogénés, les oxydes métalliques, les composés azotés... Cependant nous focaliserons notre attention durant cette étude sur une seule de ces familles : les composés phosphorés.

Les composés phosphorés constituent une classe de retardateur de flamme en pleine expansion. Ils se positionnent pour le moment à la troisième place mondiale au niveau tonnage mais remportent la seconde place en termes de chiffre d'affaire.

Les retardateurs de flamme de cette famille contiennent du phosphore à différents degrés d'oxydation : le phosphore élémentaire aussi appelé phosphore rouge, des phosphates ou polyphosphates, des phosphinates et des phosphonates (Figure I.17).



Le mode d'action des composés phosphorés se déroule principalement en phase condensée. Ces composés vont favoriser la carbonisation en réagissant avec le polymère. La couche carbonée formée inhibe le processus de pyrolyse en limitant l'apport en gaz inflammables susceptibles d'alimenter la flamme. (Figure I.18)



Figure I.18 : Mode d'action des retardateurs de flammes phosphorés

Les composés phosphorés peuvent rester en phase condensée en favorisant la formation d'une structure carbonée ou bien être vaporisés en phase gaz où ils vont interagir avec les radicaux H[•] et OH[•] durant la dégradation du matériau. Les composés phosphorés volatils sont également soupçonnés d'être des inhibiteurs de combustion.

L'ajout dans la matrice polymère de retardateur de flamme est donc largement répandu. Toujours sur ce principe, il est intéressant d'évoquer une méthode de protection au feu en pleine expansion : l'intumescence [59]-[61]

Ce concept est à la base utilisé dans des revêtements de type peintures [62] mais il a très vite été appliqué aux polymères [63]-[64]. Lorsqu'un matériau intumescent est soumis à un flux de chaleur, il développe en surface un bouclier carboné (Figure I.19), que l'on nomme plus couramment char.

Le rôle de ce char est de limiter les transferts de chaleur et de matière entre la flamme et le polymère.



Figure I.19 : Modèle de dégradation d'un matériau intumescent

Les formulations intumescentes sont élaborées à partir des trois additifs :

- une source acide
- une source de carbone (généralement un composé polyhydrique)
- un agent gonflant qui, sous l'effet de la température, libère des produits non combustibles permettant l'expansion du revêtement carboné.

Le Tableau I.7 présente quelques exemples de composés pouvant intervenir lors du phénomène d'intumescence.

Source acide (catalyseur)	Source de carbone	Agent gonflant
Acides :	Composés polyhydriques :	Amines /
phosphorique, sulfurique, borique	Amidon, Dextrine,	amides :
	Sorbitol, pentaerythritol	Urée, Résine urée
Sels d'ammonium :	Résines formaldéhyde – phénol,	– formaldéhyde,
Phosphates, polyphosphates, Borates,	Mélamine de Méthylol	Dicyandiamide,
Sulfates, Halogénures		Mélamine,
		Polyamides
Amines ou amides de phosphates :		
Produits de la réaction de l'urée avec		
l'acide phosphorique, Phosphate de		
mélamine, Produit de la réaction de		
l'ammoniac avec P ₂ O ₅		
Composés organophosphorés :		
Phosphate de tricrésyl, Phosphate d'alkyle,		
Phosphate d'haloalkyle		

Tableau I.7 : Exemples de composés intervenant lors de l'intumescence.

Les formulations intumescentes contiennent en général un composé appartenant à chacune des classes, toutefois, certains composés peuvent remplir plusieurs fonctions. Le polyphosphate d'ammonium que nous utilisons dans cette étude peut à la fois jouer le rôle de source acide et d'agent gonflant. En outre, l'association des trois additifs ne conduit pas forcément au phénomène d'intumescence. Il est en effet nécessaire que le processus chimique et/ou physique conduisant à la formation du char se déroule normalement tandis que la température augmente.

III.2 Ignifugation du polypropylène

Les premières formulations ignifugeantes du polypropylène ont été établies depuis les années 40 et le premier brevet est déposé par Blatz [65] en 1964. Il incorpore au polypropylène un composé halogéné (1,2-dibromo-4-(α , β -di-bromoethylcyclohexane) et un oxyde métallique (Sb₄O₆). D'autres dérivés halogénés sont utilisés dans le PP comme par exemple l'oxyde de decabromodiphényle (DBDPO), le dodecachloropentacyclo-octadeca-7,15-diène... Ces additifs doivent être ajoutés à 30-40% pour permettre l'obtention d'un classement V0 à la

norme UL94 (qui permet d'évaluer l'inflammabilité et la propagation d'une flamme sur un barreau vertical enflammé par le bas). En outre, les problèmes liés à la toxicité des composés halogénés, les stabilisants UV présents dans le PP ont une action antagoniste sur les ignifugeants halogénés. Ces stabilisants, généralement des amines à encombrement stérique, sont désactivés par la présence d'acide (HBr par exemple) et lors de la présence de composés bromés ignifugeants elles réagissent de façon exothermique pour former l'hydrure de brome [66]-[67]. Les additifs chlorés, tels que les paraffines chlorées, sont également utilisées pour ignifuger le PP. En mélange avec de l'oxyde d'antimoine, ces paraffines permettent d'atteindre le classement V0 au test UL94.

Les additifs phosphorés posent un problème de compatibilité lorsqu'ils sont incorporés au PP. L'encapsulation des polyphosphates permet d'ajuster leur polarité et ainsi améliore la compatibilité avec le polymère [54]. Le taux de charge devant être utilisé pour atteindre un niveau de performances satisfaisant est de 10 à 15%. Des essais d'extrusion réactive ont permis de synthétiser des systèmes intumescents [68] à base de phosphate de mélamine et de pentaérythritol. Le PP présente une bonne compatibilité avec ces systèmes résistants à l'eau et les propriétés mécaniques s'en trouvent très peu modifiées [68]. L'addition de composés à base de silicium à un système intumescent améliore les propriétés retard au feu du système (charbonisation et capture de radicaux) [69]-[71].

Plus récemment, l'influence de nanoadditifs sur les propriétés thermiques et feu de polymères a fait l'objet de nombreuses études de la part de la communauté scientifique. Des études [72]-[76] suggèrent que la présence de ces nanocharges peut améliorer les propriétés retard au feu des polymères. A titre d'exemple, on peut citer l'ajout de montmorillonites modifiées [77], d'oxyde d'antimoine [78], ou encore de siloxanes de bore [70] et de nanotubes de carbone [79]. En particulier, les argiles modifiées avec un composé organique (sels d'ammonium [80] ou de phosphonium [81]) pour permettre l'incorporation de l'argile hydrophile à la matrice polymère, sont efficaces à faible taux de charge (5% et moins) [82]. L'ajout dans le polypropylène de 2% de silicates intercalés permet une baisse du débit calorifique de 70% (de 1500 kW/m² pour le polypropylène à 450 kW/m² pour le nanocomposite) [83]. Actuellement, il n'y a pas de polypropylène nanocomposite vendu commercialement, mais les sociétés Nanocor Inc. (fabricant de nanoargile) et Gitto Global Corporation (compounder) ont déclaré s'intéresser au développement de polyoléfines ignifugées par les nanotechnologies.

Un phénomène supplémentaire peut s'ajouter à la liste des stratégies d'ignifugation : l'effet de synergie, qui sera d'ailleurs l'objet d'une partie de notre étude. L'effet de synergie consiste, lors de la combinaison de deux ou plusieurs retardateurs de flamme (FR), à obtenir des

propriétés feu plus élevées que celles qui seraient obtenues par simple addition des effets de chacun des additifs pris séparément. On peut notamment citer en exemple la synergie entre polyphosphate d'ammonium (APP) et borate de zinc (ZB) [84]-[85].

IV. Conclusion

Le recyclage soulève actuellement de nombreuses questions dans notre société d'autant plus que le domaine de l'automobile est un gisement de matières à recycler tant sur le plan des métaux que sur celui des polymères, mais cette prise de conscience n'est que toute récente. Ce chapitre a permis de situer la problématique de notre étude, et d'évoquer les différentes techniques de retraitement du polypropylène et ses copolymères PP-EPR et PP-EPDM. Il apparaît que le recyclage des plastiques et du polypropylène en particulier est en pleine expansion, mais malgré un nombre croissant d'étude sur le sujet l'impact d'un tel traitement

sur les propriétés feu est encore méconnu. Toutefois quelques investigations sur les propriétés mécaniques ont déjà été menées.

Suite à cet état de l'art, nous allons nous intéresser à la viabilité du recyclage des polypropylènes chocs utilisés dans les boucliers avant et arrière des voitures tout en prenant en compte l'effet de pollution auquel peut être soumise la matière durant son utilisation.

V. Références bibliographiques

- [5]. Publication du Réseau Automobile des Missions Economiques, N°42-Novembre-Décembre **2004**.
- [6]. Directive 2000/53/CE du Parlement Européen et du Conseil, Journal Officiel de l'Union Européenne, **2003.**
- [7]. F.Viot, Compoundage et réemploi des matières plastiques issus des VHU, CNAM, Cacemi, 2005.
- [8]. E. Piscino, *The use of thermoplastic composites in the automotive industry*, International Workshop on Thermoplastic Matrix Composites, THEPLAC, **2007**.
- [9]. X. Duteutre, *Cycle de vie des matériaux polymères : le cas de l'automobile*, Bulletin GFP, 96, **2003**.
- [10]. R. Strapasson, S.C. Amico, M.F.R. Pereira, T.H.D. Sydenstricker, *Tensile and impact behavior of polypropylene/ low density polyethylene blends*, Polymer Testing, 24, 468-473, 2005.
- [11]. N.T. Dintcheva, F.P.L. Mantia, F.Trotta, M.P. Luda, G. Camino, M. Paci, L.D. Maio, D. Acierno, *Effects of filler type and processing apparatus on the properties of the recycled "light fraction" from municipal post-consumer plastics*, Polymers for advanced technologies, 12, 552-560, 2001.
- [12]. S. Bertin, J.J. Robin, *Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends*, European Polymer Journal, 38, 2255-2264, **2002**.
- [13]. M. Marrone, F.P.L. Mantia, *Re-stabilisation of recycled polypropylenes*, Polymer Recycling, 2, 17-26, **1996**.
- [14]. W. Camacho, S. Karlsson, Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multi-extruded recycled PP, HDPE and a blend thereof, Polymer Degradation and Stability, 78, 385-391, 2002.
- [15]. T.Q. Lam, Qualification mécanique de composites à base de polymères recyclés et de fibres végétales. Caractérisation des mécanismes de rupture par imagerie numérique, Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, Poitiers, 2004.
- [16]. G. Ragosta, P. Musto, P. Russo, G. Camino, L. Di Maio, *Recycling of polypropylene based car bumpers: mechanical and morphological analysis*. Progress in Rubber, Plastics and Recycling, 19, 1-15, 2003.
- [17]. C. Duval, *Plastiques et automobile : d'hier à aujourd'hui*, Techniques de l'Ingénieur, AM3590, **2007**.
- [18]. S. Etienne et L. David, Introduction à la physique des polymères, Ed. Dunod, 312, 2002.
- [19]. K. Ziegler, *Das mülheimer normaldruck-polyäthylen-verfahren*, Angewandte Chemie International Edition, 57, 541-547, **1955**.
- [20]. G. Natta, *Stereospezifische Katalysen und isotaktische Polymere*, Angewandte Chemie International Edition, 68, 393-403, **1956**.

- [21]. A. Deffieux, *polymerisation des oléfines par les métallocènes*, GFP, initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires. Nouvelles tendances en chimie des polymères, 11, 195-220, **1996**.
- [22]. W. Kaminsky, polymerization catalysis, Catalysis Today, 62, 23-34, 2000.
- [23]. E.B. Bond, J.E. Spruiell, J.S. Lin, A WAXD/ SAXS/ DSC study on the melting behaviour of Ziegler-Natta and metallocene catalized isotactic polypropylene, Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 37, 3050-3064, 1999.
- [24]. V. Busico, Effects of regiochemical and stereochemical errors on the course of isotactic propene polyinsertion promoted by homogeneous Ziegler-Natta catalysts, Macromolecules, 27, 7538-7543, 1994.
- [25]. A. Lisovskii, Polymerization of propylene by metallocene and Ziegler-Natta catalytic systems. Study of polypropylene properties, Journal of polymer science. Part A: Polymer Chemistry, 36, 3063-3072, 1998.
- [26]. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, Chian, *Conformation of polypropylene having a regular structure*, Die Makromolekulare Chemie, 39, 238-242, **1960**.
- [27]. A. Turner-Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett, *Crystalline forms of isotactic polypropylene*, Die Makromolekulare Chemie, 75, 134-158, **1964**.
- [28]. R.J. Samuels, R.Y. Yee, *Characterization of the structure and organization of betaform crystals in type III and IV isotactic polypropylene spherulites*, Journal of Polymer Science, Part A2, 10, 385-432, **1972**.
- [29]. F.J. Padden, H.D. Keith, *Spherulitic crystallization in polypropylene*, Journal of Applied Physics, 30, 1479-1484, **1959**.
- [30]. A.J. Lovinger, J.O. Chua, C.C. Gryte, Studies on the α and β forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 15, 641-656, **1977**.
- [31]. H. Dragaun, H. Hubeny, H. Muschik, *Shear-induced β-form crystallization in isotactic polypropylene*, Journal of Polymer Science: Polymers Physics Edition, 15, 1779-1789, 1977.
- [32]. P. Jacoby, *Studies on the* β -crystalline form of isotactic polypropylene, Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 24, 461-491, **1986**.
- [33]. J.X. Li, W.L. Cheung, D. Jia, A study on the heat of fusion of β -polypropylene, Polymer, 40, 1219-1222, **1999**.
- [34]. J.L. Kardos, A.W. Chistiansen, E. Baer, *Structure of pressure-crystallized polypropylene*, Journal of Polymer Science. Part A (2), 4, 777-788, **1966**.
- [35]. B. Lotz, S. Graff, J.C. Wittmann, Crystal morphology of the γ (triclinic) phase of isotactic polypropylene and its relation to the α phase, Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 24, 2699-2703, 1986.
- [36]. D.R. Morrow, B.A. Newman, *Crystallization of low-molecular-weight polypropylene fractions*, Journal of Applied Physics, 39, 4944-4950, **1968**.
- [37]. D.R. Morrow, *Polymorphism in isotactic polypropylene*, Journal of Macromolecular Science, Part B, 3, 53-65, **1969**.

- [38]. M.A. Gomez, H. Tanaka, A.E. Tonelli, *High-resolution solid-state 13C nuclear magnetic resonance study of isotactic polypropylene polymorphs*, Polymer, 28, 2227-2232, 1987.
- [39]. S. Brückner, *Gamma isotactic polypropylene: an MAS 13C NMR study of a cristalline polymer with non-parallel chains*, Moakromolekular Chemie, 11, 55-60, **1990**.
- [40]. L. Poussin, *Influence de traitements thermiques et d'irradiation sur le polypropylène*, Thèse de Doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, **1995**.
- [41]. D.R. Norton, A. Keller, *The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic PP*, Polymer, 26, 704-716, **1985**.
- [42]. C. Duval, Polypropylènes, Techniques de l'Ingénieurs, AM3320, 2004.
- [43]. *Mélanges de polymères*, Ed. Groupe Français d'Etude et d'Application des polymères, volume 6, **1985**.
- [44]. G.M. Kim, G.H. Michler, Micromechanical deformation processes in thoughened and particle-filled semi-crystalline polymers: Part 1. Characterization of deformation processes in dependance on phase morphology, Polymer, 39, 5689-5697, 1998.
- [45]. A. van der Wal, R. Nijhof, R.J. Gaymans, *Polypropylene-rubber blends: 2. The effect if the rubber content on the deformation and impact behaviour*, Polymer, 40, 6031-6044, **1999**.
- [46]. W.J. Choi, S.C. Kim, *Effects of talc orientation and non-isothermal crystallization rate on crystal orientation of polypropylene in injection-molded polypropylene/ ethylene-propylene rubber/ talc blends*, Polymer, 45, 2393-2401, **2004**.
- [47]. B. Pukanszky, K. Belina, A. Rockenbauer, F.H.J. Maurer, *Effect of nucleation, filler anisotropy and orientation on the properties of PP composites*, Composites, 25, 205-214, 1994.
- [48]. P.M. McGenity, J.J. Hooper, C.D. Paynter, A.M. Riley, C. Nubeem, N.J. Elton, J.M. Adams, *Nucleation and crystallization of polypropylene by mineral fillers: relationship to impact strength*, Polymer, 33, 5215-5224, **1992**.
- [49]. Y. Zhou, V. Rangari, H. Mahfuz, S. Jeelani, P.K. Mallick, *Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/ polypropylene and polypropylene/ clay nanocomposites*, Materials Science and Engineering: A, 402, 109-117, 2005.
- [50]. D.J. Irvine, J.A. McCluskey, I.M. Robinson, *Fire hazards and some common polymer*, Polymer Degradation and Stability, 67, 383-396, **2000**.
- [51]. Alliance pour la sécurité Incendie du Consommateur en Europe, <u>http://www.acfse.org</u>, 2001.
- [52]. M. Le Bras, Etude du processus retardateur de flamme induit par la carbonisation ablative de matériaux polymères - Application aux matériaux intumescents -Modélisation, étude prospective et perspectives, in Actes du 6ème Congrès Européen sur l'Ignifugation des Matériaux Polymères 1997.
- [53]. R. Delobel, *L'ignifugation: les différentes stratégies.* in Actes du 6ème Congrès Européen sur l'Ignifugation des Matériaux Polymères, **1997**.
- [54]. Specialchem, http://www.specialchem.com
- [55]. J. Brossas, Retardateurs de flamme, Techniques de l'Ingénieur, AM3237, 1999.

- [56]. J. Brossas, *Fire retardance in polymers: an introductory lecture*, Polymer Degradation and Stability, 23, 313-325, **1989**.
- [57]. <u>http://www.sriconsulting.com</u>
- [58]. Frost&Sullivan, Etude de marché des additifs ignifugeants réalisée en 2003.
- [59]. G. Camino, Actes du 1^{er} colloque Francophone sur l'ignifugation des polymères, **1985**.
- [60]. R. Delobel, N. Ouassou, M. Le Bras, J.M. Leroy, *Fire retardance of polypropylene: Action of diammonium pyrophosphate-pentaerythritol intumescent mixture*, Polymer Degradation and Stability, 23, 349-357, **1989**.
- [61]. M. Le Bras, S. Bourbigot, *Fire retarded intumescent thermoplastic formulations, synergy and synergistic agents- a review, Fire retardancy of polymers: the use of intumescence*, Ed. M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel, The royal Society of Chemistry Pub., Cambridge, 64-75, **1998**.
- [62]. H.L. Vandersall, *Intumescent coating systems, their development and chemistry*, Journal of Fire & Flammability, 2, 97-140, **1970**.
- [63]. G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part II. Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures, Polymer Degradation and Stability, 7, 25-31, 1984.
- [64]. G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part VI. Mechanism of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures, Polymer Degradation and Stability, 12, 213-228, 1985.
- [65]. P.S. Blatz, Flameproof polyolefins, 1964.
- [66]. G. Gleixner, *Flame retardant PP fibers- latest developments*, Chemical Fibers International, 51, 422-424, **2001**.
- [67]. C. Sinturel, J. Lemaire, J.-L. Gardette, *Photooxidation of fire retarded polypropylene*. *III. Mechanism of HAS inactivation*, European Polymer Journal, 36, 1431-1443, **2000**.
- [68]. Y. Chen, Y. Liu, Q. Wang, H. Yin, N. Aelmans, Performance of intumescent flame retardant master batch synthesized through twin-screw reactively extruding technology: effect of component ratio, Polymer Degradation and Stability, 81, 215-224, 2003.
- [69]. G. Marosi, P. Anna, A. Marton, G. Bertalan, A. Bota, *Flame-retarded polyolefin* systems of controlled interphase, Polymers for Advanced Technologies, 13, 1103-1111, **2002**.
- [70]. G. Marosi, A. Marton, P. Anna, G. Bertalan, B. Marosfoi, *Ceramic precursor in flame retardant systems*, Polymer Degradation and Stability, 77, 259-265, **2002**.
- [71]. Q. Wang, B. Qu, Synergistic effects of silicotungistic acid on intumescent flameretardant polypropylene, Polymer Degradation and Stability, 74, 255-261, **2001**.
- [72]. S. Bourbigot, E. Devaux, X. Flambard, *Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles*, Polymer Degradation and Stability, 75, 397-402, **2002**.
- [73]. M. Zanetti, G. Camino, R. Mulhaupt, *Combustion behavior of EVA/fluorohectorite nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 74, 413-417, **2001**.

- [74]. M. Alexandre, P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Materials Science & Engineering, 1-63, 2000.*
- [75]. C.L. Chiang, C.C.M. Ma, Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy containing silicon and phosphorus nanocomposites by sol-gel method, European Polymer Journal, 38, 2219-2224, **2002**.
- [76]. J. Wang, J. Du, J. Zhu, C.A. Wilkie, *An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 77, 249-252, **2002**.
- [77]. J. Zhang, D.D. Jiang, C.A. Wilkie, Polyethylene and polypropylene nanocomposites based upon an oligomerically modified clay, Thermochimica Acta, 430, 107 - 113, 2005.
- [78]. C. Ye, G. Meng, L. Zhang, G. Wang, Y. Wang, *A facile vapor-solid synthetic route to Sb2O3 fibrils and tubules*, Chemical Physics Letters, 363, 34-38, **2002**.
- [79]. E. Devaux, S. Bellayer, S. Chlebicki, S. Bourbigot, A. Fonseca, *Multifilament* continuous textile yarn made from a spinnable nanocomposite, Brevet (WO2004090204), **2004**.
- [80]. B. Kandola, *Nanocomposites, Fire retardant materials*, Ed. A.R. Horrocks and D. Price. Cambridge: Woodhead Publishing. 204 219, **2001**
- [81]. X. Liu, Q. Wu, *PP / clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation*, Polymer, 42, 10013 10019, **2001**.
- [82]. S. Zhang, A.R. Horrocks, A review of flame retardant PP fibres, Progress in Polymer Science, 28, 1517-1538, 2003.
- [83]. J.W. Gilman, T. Kashiwagi, A.B. Morgan, R.H. Harris, Jr., L. Brassell, *Recent advances in flame retardant polymer nanocomposites*, International SAMPE Symposium and Exhibition, 46, 2147-2158, **2001**.
- [84]. F. Samyn, S. Bourbigot, S. Duquesne, R. Delobel, *Effect of zinc borate on the thermal degradation of ammonium polyphosphate*, Thermochimica Acta, 456, 134-144, **2007**.
- [85]. M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action, Thermochimica Acta, 449, 16-26, 2006.

CHAPITRE 2

CARACTERISATION DES MATERIAUX :

INFLUENCE DE LA POLLUTION ET DU

RECYCLAGE

I. MATERIAUX ETUDIES	51
I.1 NATURE DES MATERIAUX ETUDIES	51
I.2 POLLUTION ET RECYCLAGE DES MATERIAUX : MISE EN ŒUVRE	53
I.2.1 Le recyclage	53
I.2.2 Les pollutions	54
II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX	55
II.1 DETERMINATION DES MASSES MOLAIRES ET COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE	55
II.1.1 Conditions expérimentales	55
II.1.2 Effet du recyclage	55
II.1.3 Effet des polluants	57
II.1.4 Effet combiné du recyclage et des polluants	58
II.2 INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (IRTF)	59
II.2.1 Conditions expérimentales	59
II.2.2 Analyses	60
II.3 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	63
II.3.1 Conditions expérimentales	63
II.3.2 Effet du recyclage	63
II.3.3 Effet des polluants	65
II.4 ANALYSE ENTHALPIE DIFFERENTIELLE (DSC)	69
II.4.1 Conditions expérimentales	69
II.4.2 Effet du recyclage	72
II.4.3 Effet des polluants	72
II.5 CONCLUSION PARTIELLE	74
III. PROPRIETES D'USAGE DES MATERIAUX	75
III.1 Снос	75
III.1.1 Conditions expérimentales	75
III.1.2 Effet du recyclage	76
III.1.3 Effet des polluants	77
III.1.4 Effet couplé des polluants et du recyclage	78
III.2 CALORIMETRE A CONE	79
III.2.1 Conditions expérimentales	79
III.2.2 Effet du recyclage	80
III.2.3 Effet des polluants	82
III.3 CONCLUSION PARTIELLE	84
IV. CONCLUSION	84
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	86

Les constructeurs automobiles sont assujettis à valoriser les véhicules hors d'usage. Le challenge technologique ouvert est de pouvoir réutiliser les matériaux polymères issus de la filière de recyclage pour des pièces de semi-structure (planche de bord, bouclier avant). Parmi les thermoplastiques, ce sont le polypropylène et ses copolymères (EPDM - éthylène propylène diène monomère, EP - copolymère éthylène-propylène) qui sont majoritairement présents dans les gisements. Toutefois, lors de l'opération de recyclage, les caractéristiques physico-chimiques (modification du séquençage des chaînes macromoléculaires) et morphologiques (morphologie cristalline, présence de polluants et d'impuretés) peuvent conduire à une chute des caractéristiques mécaniques et thermiques. L'objet de cette partie sera donc, dans un premier temps, d'étudier ces caractéristiques physico-chimiques pour les produits vierges, recyclés et pollués/recyclés. Ensuite, l'évolution des propriétés d'usage des matériaux issus d'un procédé de recyclage sera exposée afin d'évaluer le rôle spécifique du recyclage et des polluants (huile moteur, liquide de refroidissement). En effet, ceux-ci peuvent entraîner directement ou indirectement des hétérogénéités extrêmement critiques vis à vis de la durée de vie et du vieillissement de ces matériaux. On se propose ici d'étudier des matériaux pollués modèles à base de polypropylène choc (couramment utilisés dans les boucliers avant et arrière des voitures) chargés ou non de charges minérales (talc) dans lesquels seront introduits en quantité contrôlée des agents polluants.

Avant de commencer notre étude, il semble nécessaire de présenter les produits commerciaux utilisés ainsi que la mise en œuvre de ces matériaux modèles.

I. Matériaux étudiés

I.1 Nature des matériaux étudiés

Dans le cadre de cette thèse, nous avons décidé de baser notre étude sur deux polypropylèneschocs utilisés pour la fabrication des boucliers de la Mégane Renault. Ils sont commercialisés par Sabic sous les références « PP Compound 7510 » et « PP 108MF97 ». La référence PP Compound 7510 est utilisée pour l'injection des pare-chocs avant de la Mégane tandis que le 108MF97 sert à la fabrication des boucliers arrière.

Le polypropylène choc 7510 est issu d'un mélange de polypropylène, de terpolymère d'éthylène propylène diène (EPDM) et de talc dont le ratio est le suivant : 68/20/12. Du fait du caractère non miscible des deux phases polymères, la microstructure de ce matériau se

caractérise par des nodules d'EPDM et des particules de talc dispersés dans une matrice semi cristalline de polypropylène.

Le polymère 108MF97 est quant à lui un copolymère de polypropylène (78%) et d'éthylène propylène (22%). Il est obtenu par copolymérisation successive de polypropylène et d'éthylène propylène. Sa structure se compose d'une matrice de polypropylène semi cristalline et de nodules d'élastomères EPR.

Les fiches techniques des matériaux justifient l'intérêt des industriels de l'automobile pour les polypropylènes chargés d'élastomères (Tableau II.1). Ces deux polymères remplissent les critères nécessaires à leur application dans les boucliers automobiles. En effet, ils présentent une bonne ténacité à température ambiante comme à froid pour l'usage en extérieur. Ils ont une faible densité, ce qui permet d'alléger les véhicules. Mais surtout, ils ont un indice de fluidité suffisamment élevé pour pouvoir être transformés par des procédés classiques de transformation des polymères.

	Propriété	Unité	Norme	Conditions d'essai	7510	108MF97
	Densité	-	ISO 1183		0,96	0,905
Melt Flow Rate (MFR)		g/10 min	ISO 1133	230°C 2,16 kg	17	10
Choc	Izod entaillé	kJ/m ²	ISO 180/4A	23°C 0°C -20°C	NR NR 10	NR NR 10
	Charpy entaillé	kJ/m ²	ISO 179/1eA	23°C	NR	NR
	Charpy non entaillé	kJ/m ²	ISO 179/1eU	-40°C	NR	NR

 Tableau II.1 : Fiches techniques des matériaux 7510 et 108MF97. (NR : non rompu)[1]

Ces matériaux présentent par ailleurs un aspect brut suffisamment bon pour pouvoir être utilisés non peints. L'adhésion des peintures est également suffisante pour répondre aux exigences des modèles de pièces.

La fiche technique du 108MF97 précise également que par défaut ce matériau est fortement stabilisé aux UV, tandis que pour le 7510, des stabilisants peuvent être ajoutés mais seulement sur demande.

En raison de leur mode de fabrication, les phases élastomères à base de co- ou de terpolymères d'éthylène-propylène (-diène) des deux matériaux peuvent contenir un taux de polyéthylène plus ou moins important en fonction du taux d'éthylène introduit dans la réaction de copolymérisation.

I.2 Pollution et recyclage des matériaux : mise en œuvre

L'objectif de notre étude est de découpler les effets propres au recyclage mécanique et propres au cycle de vie des pare-chocs automobile.

I.2.1 Le recyclage

Pour étudier l'influence du recyclage thermomécanique sur les propriétés des polymères 108MF97 et 7510, une procédure de recyclage a été définie afin d'élaborer des matériaux recyclés modèles. Pour ce faire, des cycles d'extrusion successifs ont été réalisés à l'aide d'une extrudeuse de laboratoire bivis clextral BC 21. Le profil de température est 180-200-235-235-235°C pour un temps de cycle de 52 secondes et un débit de 10 kg/h (Tableau II.2). Cette procédure a été appliquée aux deux matériaux par le Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques (LRMP) de Saint-Etienne.

Nature	Pas de vis (mm)	Longueur (mm)
f	33,33	100
f	33,33	50
f	25	50
f	25	50
f	16,66	50
Ma-56°	6,25	75
cf	25	25
f	16,66	100
f	33,33	100
f	25	100
Ma-56°	6,25	75
cf	25	25
f	16,66	100

Tableau II.2 : Profil de vis utilisé (Ma : malaxeurs ; f : filet direct ; cf : contrefilet)

Suite à un nombre fixé de cycles d'extrusion (0 à 12), les granulés obtenus ont été mis en œuvre avec la même presse (presse Daragon) et dans les mêmes conditions que pour la fabrication des plaques des matériaux initiaux : plaques aux dimensions (100x100x3) mm³ à une température de 190°C et sous une pression de 10kN pendant 3 minutes puis 40kN durant 5 minutes. Le refroidissement se fait à l'aide d'une circulation d'eau.

Dans notre étude, le comportement des polypropylènes chocs recyclés 108MF97 6P et 7510 6P est comparé à celui des matériaux initiaux 108MF97 et 7510.

En outre, aucun antioxydant n'a été ajouté afin d'évaluer les seuls effets de la dégradation induite par l'opération de recyclage sur ces matériaux. Il est toutefois important de rappeler que ces matériaux contiennent initialement des stabilisants anti-UV [1].

I.2.2 Les pollutions

Parmi les éventuelles impuretés qu'un pare-choc automobile peut accumuler au cours de son cycle de vie, l'huile moteur et le liquide de refroidissement sont des produits particulièrement susceptibles d'entrer en contact avec les polypropylènes chocs.

Un des objectifs de cette thèse a été d'évaluer dans un premier temps l'influence de tels polluants sur le comportement des matériaux puis dans un second temps d'analyser leur impact sur le recyclage.

L'huile moteur est composée de 80 à 85% d'huiles de base (minérales, de synthèse ou semisynthèse) et de 15 à 20% d'additifs. Lorsqu'elle est d'origine minérale, l'huile est obtenue à partir des résidus atmosphériques de la distillation du pétrole. Il s'agit d'un hydrocarbure composé de molécules carbonées contenant entre 24 et 55 atomes de carbone et dont la température de fusion est supérieure à 390°C. Les huiles de synthèse, obtenues par des procédés chimiques complexes, sont plus chères mais elles offrent des performances supérieures (indice de viscosité plus élevé, meilleure tenue thermique, meilleure résistance à l'oxydation). Les additifs sont des anti-oxydants, des anti-usures, des anti-mousses, des anticongélants, des dispersants, des additifs détergents et de basicité [2].

Le liquide de refroidissement est quant à lui un produit composé d'éthylène glycol de composition chimique HOH_2C-CH_2OH . L'éthylène glycol est le plus simple composé chimique de la famille des glycols et est synthétisé à partir d'éthylène via un intermédiaire d'oxyde d'éthylène (C₂H₄O) qui réagit avec l'eau [3].

La pollution des matériaux a été simulée en ajoutant de l'éthylène glycol de laboratoire (noté EG) et/ou de l'huile moteur 10W40 de chez Total (notée HM) dans le fourreau d'une extrudeuse bi-vis au cours d'un premier cycle d'extrusion. L'huile moteur a été ajoutée à hauteur de 2% de la masse du matériau pour générer la pollution à l'huile moteur ; de la même manière, la pollution à l'éthylène glycol a été simulée par ajout de 2% en masse d'éthylène glycol. Concernant les matériaux pollués à la fois par l'huile moteur et par l'éthylène glycol, ils comportent 4% en masse de pollution : 2% d'huile moteur et 2% d'éthylène glycol.

Après cette présentation des matériaux ainsi que leur mise en œuvre, nous allons passer dans un premier temps à la caractérisation des matières premières utilisées pour observer l'effet du recyclage et des polluants sur nos produits.

II. Caractérisations physico-chimiques des matériaux

II.1 Détermination des masses molaires et comportement rhéologique

II.1.1 Conditions expérimentales

Les masses molaires et leur distribution ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) à l'aide d'un appareil WATERS Alliance 2000 équipé d'un détecteur réfractométrique et d'un détecteur viscosimétrique, ce qui permet de traiter les résultats avec une courbe de calibration universelle. Le polypropylène est préalablement dissous à 150 °C dans le trichlorobenzène en présence d'antioxidant (1% d'Irganox 1010) pendant 2 heures. Le chromatogramme est quant à lui établi à 135°C. Le 7510 n'a pas été étudié par CES : le talc présent en forte teneur dans la matrice aurait perturbé la mesure en obstruant les porosités de la colonne de chromatographie.

Les courbes d'écoulement des différents échantillons ont été obtenues à l'aide d'un rhéomètre capillaire Haake Rheoflixer et elles ont été corrigées selon la procédure de Rabinowitch [4]. Il est ici possible d'étudier également le comportement du 7510 dans la mesure où la présence de talc ne pose plus le même problème que précédemment.

Ces analyses ont été réalisées au sein du laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques (LRMP) de Saint-Etienne.

II.1.2 Effet du recyclage

L'ensemble des chromatogrammes, que nous ne représenterons pas, se présente sous la forme de Gaussienne classique.

L'examen des chromatogrammes et du Tableau II.3 montre à l'évidence que la masse molaire en poids diminue avec le nombre de cycles d'extrusion.

Ceci implique que lors du passage en extrudeuse, une dégradation du polymère s'opère. La dégradation est associée à un phénomène classique : la béta scission des chaines de polypropylène. Rappelons que la béta scission est l'étape initiale de la dégradation des hydrocarbones, entrainant la création de radicaux libres.

La largeur de la distribution diminue également car les chaînes les plus longues sont celles qui sont statistiquement les plus touchées lors de la rupture par béta scission.

Tableau II.3 : Masses molaires en nombres (Mn), en poids (Mw) et indice de

Référence	Mn	Mw	IP
0P	39900	160300	4,0
1P	36100	144400	4,0
3P	31000	129800	4,2
6P	32600	124600	3,8

polymolécularité (IP) des 108MF97 recyclés

Concernant le comportement rhéologique, la Figure II.1 montre des différences assez importantes entre les courbes d'écoulement, particulièrement à bas taux de cisaillement.



Figure II.1 : Influence du nombre de cycle sur les courbes d'écoulement : (a) 108MF97 à 230°C ; (b) 7510 à 230°C

En effet, plus le polymère est recyclé plus sa résistance à l'écoulement est faible. Cette tendance est confirmée par l'évolution du Melt Flow Index (MFI) (Figure II.2) qui

augmente avec le nombre de cycles thermomécaniques.

Il apparaît que le polymère 108MF97 12P présente la résistance à l'écoulement la plus faible, ce qui peut être corrélé à son indice de fluidité le plus élevé. A contrario il est bien vérifié que le polymère 108MF97 présente une meilleure résistance à l'écoulement et un MFI faible.



Figure II.2 : *Evolution du grade en fonction du nombre de cycles : (a) 108MF97 T=230°C, 2,16kg ; (b) 7510 T=230°C, 2,16kg*

Ces résultats sont cohérents avec l'évolution des masses molaires. Néanmoins, la dégradation semble moins prononcée pour le matériau 7510. Le talc aurait donc un effet stabilisant.

II.1.3 Effet des polluants

Dans le but d'étudier l'effet des polluants par CES, les échantillons ont subi un seul cycle d'extrusion pendant lequel le ou les polluants ont été introduits.

Là encore, les chromatogrammes s'apparentent à des Gaussiennes classiques.

Nous observons dans le Tableau II.4 que l'indice de polymolécularité reste pratiquement constant. La masse molaire en poids semble diminuer en présence d'huile moteur mais de façon surprenante, le niveau initial des masses molaires est retrouvé lorsque les deux polluants sont présents. Il semble donc qu'un cycle d'extrusion avec ou sans polluants ait une incidence limitée sur le niveau de masses molaires.

Référence	Mn	Mw	IP
1P	36100	144400	4,0
1P 2HM	34300	139000	4,0
1P 2EG	37000	149600	4,0
1P 2EG 2HM	38600	163500	4,2

Tableau II.4 : Masses molaires et indice de polymolécularité des 108MF97 pollués

Ces résultats sont corroborés par le comportement rhéologique. En effet, aucune différence n'est visible sur les courbes d'écoulement des deux matériaux qu'ils soient pollués ou non.

II.1.4 Effet combiné du recyclage et des polluants

Les échantillons pollués étudiés précédemment ont subi cinq cycles d'extrusion supplémentaires. Le Tableau II.5 regroupe les valeurs relevées.

Tableau II.5 : Masses molaires et indice de polymolécularité des 108MF97 pollués et

Référence	Mn	Mw	IP
Vierge	39900	160300	4,0
6P	32600	124600	3,8
6P 2HM	23300	129000	5,5
6P 2EG	33100	129000	3,9
6P 2EG	37700	151000	4.0
2HM	57700	101000	1,0

recyclés 6 fois

Le résultat surprenant de ces analyses est que si le recyclage thermomécanique est préjudiciable au matériau, cet effet est fortement atténué par la présence combinée des deux polluants. En présence d'huile moteur et d'éthylène glycol (soit 4% de polluants au total), nous observons peu de dégradation du matériau. L'huile moteur est en fait compatible avec la matrice et avec la phase renforçante EPR comme nous le verrons plus loin. Elle joue donc un rôle de plastifiant et peut-être aussi de capteur de radicaux. Quant à l'éthylène glycol, cette molécule n'est pas compatible avec le matériau et joue probablement un rôle de lubrifiant externe. Les contraintes emmagasinées par le matériau lors des cycles de transformation successifs sont de ce fait réduites.

Il est également notable que les courbes d'écoulement des produits recyclés et pollués sont proches de celles des produits vierges (Figure II.3): les conclusions issues de l'étude des masses molaires sont une fois de plus confirmées. L'effet stabilisant des polluants (huile et/ou éthylène glycol) est indéniable. Par ailleurs, nous retrouvons l'effet stabilisant du talc : l'amplitude des variations est en effet encore plus faible pour le 7510.



Figure II.3 : Influence de la pollution et du recyclage sur : (a) 108MF97 ; (b) 7510

II.2 Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF)

II.2.1 Conditions expérimentales

La spectrométrie infrarouge (IR) est principalement utilisée pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

Les spectres IR sont enregistrés dans la gamme spectrale 400-4000 cm⁻¹ à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet de type 400D piloté par le logiciel OMNIC. Les analyses sont réalisées avec un module ATR mono-réflexion (Dura SamplIR II, SensIR, cristal diamant). Le nombre de balayages est fixé à 32, avec une résolution de 4 cm⁻¹. Les différents PP sont broyés cryogéniquement (ZM 100, Retsch, tamis de 0,5mm) avant analyse.

II.2.2 Analyses

Les différentes formules extrudées sont analysées dans le but de mettre en évidence d'éventuelles modifications au cours de la mise en œuvre. En effet, il peut se produire une dégradation (thermique ou mécanique) des matériaux entraînant de ce fait une modification chimique du polymère. De plus, une réactivité entre les polluants et les polymères peut être envisagée.

La méthodologie ne permet pas d'observer de modifications chimiques lorsque les polymères subissent des passages en extrusion, ce qui signifie que la matrice n'est pas fortement changée. En effet, les spectres IRTF des 108MF97 vierge et recyclé sont identiques (Figure II.4), il en va de même pour le 7510 vierge et recyclé (Figure II.5).



Figure II.4 : Spectres infrarouges du 108MF97 de référence et recyclé



Figure II.5 : Spectres infrarouges du 7510 de référence et recyclé

Les Figures II.6 et II.7 présentent les spectres des polymères pollués recyclés. Il ressort que les spectres des matériaux pollués sont quasiment la superposition des spectres de matières premières, c'est-à-dire les PP chocs de référence. Ainsi la spectroscopie infrarouge montre qu'il ne semble pas y avoir une réactivité entre les différents éléments et que le recyclage n'altère pas le produit.



Figure II.6 : Spectres infrarouges du 108MF97 de référence et pollués recyclés



Figure II.7 : Spectres infrarouges du 7510 de référence et pollués recyclés

II.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

II.3.1 Conditions expérimentales

L'analyse thermogravimétrique est une méthode de mise en œuvre relativement simple et qui fournit des données directement exploitables.

Avec cette technique où l'on relie directement la perte de masse à la formation d'un produit de dégradation, il est possible d'obtenir les paramètres cinétiques des dégradations thermiques pour le polymère considéré.

En réalisant des dégradations thermiques à différentes vitesses de montée en température, et en s'assurant que les produits formés ne sont pas modifiés par les vitesses de chauffage, il est possible de déterminer les énergies d'activation de dégradation (E_a).

Pour notre étude, nous avons réalisé, sur une TA SDT Q600, des ATG sous balayage d'air (100mL/min) à une vitesse de chauffe de 10°C/min pour une température allant de l'ambiante à 800°C pour une masse d'échantillon de 10,5 mg \pm 0,1 mg placé dans une nacelle en alumine.

II.3.2 Effet du recyclage

Les Figures II.9 et II.10 présentent les courbes ATG obtenues pour les 108MF97 et 7510 vierges et recyclés 6 fois. La dégradation des produits se déroule en deux étapes apparentes ; de 220°C à 410°C pour la première et de 420°C à 500°C pour la deuxième pour mener finalement à un résidu stable à 800°C de 0,5% dans le cas des 108MF97 et de 12% pour les 7510.

Le résidu final de 0,5% du 108MF97 peut être attribué à la présence de talc, qui dans le cas de ce polymère est utilisé comme lubrifiant lors de sa fabrication, vu son faible taux. Concernant le résidu du 7510, il est également démontré qu'il s'agit bien du talc (présent à 12% au sein du produit selon sa fiche technique).

La première étape de dégradation serait, selon plusieurs études [5]-[10], la phase d'initiation. Cette phase d'initiation implique la création d'un radical instable résultant de la perte d'un atome d'hydrogène sur la chaîne du polymère, perte générée par thermo ou photo-oxydation. La seconde étape correspondrait à une étape de propagation. Cette étape consiste en plusieurs réactions, dont la principale est la formation d'un radical peroxy (R00[•]) qui lui-même se transforme en hydroperoxyde (ROOH) en captant un radical hydrogène. L'hydroperoxyde se scinde par la suite en deux radicaux (RO[•] et [•]OH), ce qui permet la propagation de la réaction aux autres chaînes du polymère [10].

Le schéma de dégradation du polypropylène est présenté sur la Figure II.8. Rappelons que les ATG ont été réalisées sous atmosphère thermo-oxydante d'où la création des hydroperoxydes qui peuvent par la suite se dégrader.

Formation of hydroperoxide



Decomposition of hydroperoxide



Figure II.8: Dégradation du polypropylène [11]



Figure II.9 : Courbes ATG des 108MF97 vierge et recyclé sous air à 10°C/min



Figure II.10 : Courbes ATG des 7510 vierge et recyclé sous air à 10°C/min

Pour le 108MF97 il est notable que, lors de la première étape, le produit recyclé se dégrade légèrement plus vite que le produit de référence mais que ce phénomène est contre balancé lors de la deuxième étape.

En ce qui concerne le 7510, il n'y a pas de différence observable lors de la dégradation. Le recyclage ne semble donc pas affecter la dégradation thermique. En outre, cela conforte l'idée que le talc stabilise la structure du 7510.

II.3.3 Effet des polluants

La Figure II.11 montre la dégradation des polluants seuls. Dans le cas de l'éthylène glycol, la dégradation commence dès 60°C et a lieu en une seule étape présentant une vitesse de dégradation très rapide ; l'éthylène glycol est totalement dégradé à 170°C. Il ne reste à la fin aucun résidu stable.

Dans le cas de l'huile moteur, la dégradation se déroule en deux étapes bien distinctes. La première étape débute dès 150°C. Un décrochement dû à l'auto-inflammation de l'huile moteur est visible à 325°C. Enfin, la deuxième étape, commençant après cette inflammation, se termine vers 500°C et laisse place à un résidu stable de 1,3%. Ce résidu peut être attribué à la présence de charges minérales utilisées comme antioxydants, antigels...



Figure II.11 : Courbes ATG de l'huile moteur et de l'éthylène glycol sous air à 10°C/min

Selon les différentes recherches déjà réalisées sur les huiles moteur [12][13], les charges minérales couramment utilisées sont : le phosphore, le zinc, le magnésium et le calcium.

Nous avons réalisé une étude pour déterminer les minéraux présents dans l'huile moteur 10W40. Pour cela, l'huile moteur a subi une montée en température de l'ambiante à 800°C à une vitesse de 10°C/min dans un four. Les résidus ont été lavés à l'éthanol dans un bain à ultra-sons puis séchés. Ces résidus ont été analysés à la microsonde (technique présentée dans le Chapitre 4) qui permet d'obtenir une cartographie des éléments présents dans l'huile. Pour ce faire, les éléments des résidus sont excités par des électrons envoyés avec une tension accélératrice de 20kV et un courant de 20nA. Les interactions entre ces électrons et les éléments dopés vont donner lieu à des émissions caractéristiques de la composition de la zone étudiée. Afin d'obtenir les différents spectres émis, nous avons utilisé plusieurs cristaux de diffraction permettant de balayer une grande gamme d'éléments chimiques, il s'agit du Fluorure de Lithium (LiF), du pentaerythritol (PET), du Phtalate Acide de Thallium (TAP) et enfin d'un multicouche appelé PC2 qui est constitué d'empilements Nickel/ Carbone (Ni/C). Cette cartographie est présentée par la Figure II. 12 et révèle les pics principaux des éléments trouvés au sein de l'huile moteur.



Figure II.12 : Cartographie des éléments minéraux présents dans l'huile moteur réalisée par microsonde (20kV, 20 nA)

Comme le montre la Figure II.12, l'huile moteur est composée de minéraux de phosphore (P), de magnésium (Mg), de zinc (Zn), de calcium (Ca) et de soufre(S).

Les Figures II.13 et II.14 présentent les courbes ATG des polymères vierges et des polymères recyclés pollués.

Dans le cas du 108MF97, même si la dégradation des polluants seuls a lieu à des températures plus basses que celle du polymère, leur présence au sein du polymère choc ne semble pas modifier sa dégradation. De plus, le phénomène relevé lors de la première étape de dégradation pour le 108MF97 recyclé 6 fois n'apparaît plus en présence des polluants.

Dans le cas du 7510, nous constatons qu'il n'y a aucun changement entre le polymère vierge et les polymères pollués recyclés.



Figure II.13 : Courbes ATG des 108MF97 vierge et pollués sous air à 10°C/min



Figure II.14 : Courbes ATG des 7510 vierge et pollués sous air à 10°C/min

L'analyse thermogravimétrique a permis de constater qu'il n'y a pas de changement majeur lors de la dégradation thermique dans des conditions dynamiques entre les polymères chocs de références et ceux recyclés ou pollués et recyclés.

II.4 Analyse enthalpie différentielle (DSC)

II.4.1 Conditions expérimentales

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une méthode d'analyse thermique qui permet, entre autres, de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) des polymères, des températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c), ainsi que les enthalpies de réaction pour connaître en particulier les taux de réticulation des polymères. La température de l'échantillon est comparée en permanence à la température d'une référence. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four.

Les DSC ont été réalisées sur un calorimètre TA DSC Q100 sous balayage d'azote (50mL/min). Pour toutes les expériences, la masse de l'échantillon est de 7,5mg \pm 0,1mg et la vitesse de chauffe est de 10°C/min. La gamme de température explorée est comprise entre l'ambiante et 200°C. Les résultats présentés sont issus du deuxième cycle de chauffe. Sur tous les thermogrammes, par convention, les phénomènes exothermiques sont représentés dans le sens du flux de chaleur positif.

Concernant le taux de cristallinité massique, noté Xm, nous l'avons calculé selon la formule suivante :

$$X_{m} = \frac{\Delta H_{PP}}{\Delta H_{100\%}} = \frac{\Delta H_{\acute{e}chantillon}}{\Delta H_{100\%}} \times \frac{m_{\acute{e}chantillon}}{m_{PP}} = \frac{\Delta H_{\acute{e}chantillon}}{\Delta H_{100\%}} \times \frac{1}{taux_{PP}}$$
(1)

dans laquelle taux _{PP} est le taux massique de polypropylène dans le mélange, $\Delta H_{échantillon}$ est l'enthalpie de cristallisation déterminée en mesurant l'aire du pic de cristallisation du polypropylène [14] et $\Delta H_{100\%}$ est l'enthalpie de cristallisation du cristal de polypropylène pris égal à 149J.g⁻¹ qui est une moyenne de valeurs de la bibliographie rapportée par Poussin [15].



Figure II.15 : *Thermogrammes DSC des matériaux 7510 et 108MF97 sous azote à10°C/min* (2^{ème} montée en température)

Les thermogrammes des matériaux 7510 et 108MF97 font apparaître les pics endothermiques de fusion du polypropylène (phase α) autour de 166°C (Figure II.15).

Le pic endothermique visible vers 113°C sur les thermogrammes correspond à la fusion de cristaux de polyéthylène [16][17]. Ce pic est plus marqué sur le 108MF97 : cet écart peut s'expliquer par une différence du taux d'éthylène introduit lors de la réaction de copolymérisation. Dans le cas d'un copolymère d'éthylène-propylène, le mode de synthèse peut en effet conduire à la formation d'inclusions de polyéthylène semi cristallin au sein des nodules d'élastomères [18]. Cette phase de polyéthylène se caractérise en calorimétrie par une température de cristallisation et une température de fusion.

Sur les thermogrammes de fusion, le saut de capacité calorifique caractéristique de la transition vitreuse de la phase élastomère du 7510 et du 108Mf97 est mesurée entre -60° C et -50° C. Ce saut de capacité calorifique est peu marqué et il n'est pas possible de distinguer la T_g du polypropylène sur les thermogrammes. Les températures caractéristiques relevées sont présentées dans le Tableau II.6.

Au refroidissement, la cristallisation du polypropylène forme un pic très étroit vers 130°C (Figure II.16). Le second pic exothermique vers 100°C correspond à la cristallisation des portions de polyéthylène dans les nodules d'élastomère. Comme pour le pic de fusion, ce pic de cristallisation est plus marqué dans le cas du 108MF97.



Figure II.16 : Thermogrammes DSC des matériaux 7510 et 108MF97 sous azote à 10°C/min (2^{ème} descente en température)

parDSC		
	108MF97	7510
$T_{f}^{PP}(^{\circ}C)$	166,9	165,3
T_{c}^{PP} (°C)	132,2	127,9
X _m (%)	54,8	53,7
T_{f}^{PE} (°C)	116,2	115,9
T_{c}^{PE} (°C)	97,6	94,5

Tableau II.6 : Températures caractéristiques des matériaux 7510 et 108MF97 déterminées

 man DSC

Les polypropylènes chocs 7510 et 108MF97 se distinguent d'un polypropylène pur par des températures de fusion et de cristallisation plus élevées [17]-[20]. Ce contraste est particulièrement marqué sur les températures de cristallisation : la différence de température
de cristallisation entre le 108MF97 et un polypropylène pur est d'environ 21°C. Cette augmentation est attribuée au caractère nucléant des particules de talc; l'additif serait responsable de la diminution de la taille des sphérolites selon Alonso et al. [20]. L'étude réalisée par Liu et al. sur des mélanges de polypropylène et de styrène-butadiène-styrène (SBS) suggère également un caractère nucléant de la phase élastomère [21].

II.4.2 Effet du recyclage

L'analyse des thermogrammes de calorimétrie différentielle n'a révélé qu'une faible influence du recyclage sur la température de fusion et sur la température de cristallisation comme le montre le Tableau II.7.

Tableau II.7 : Données relevées sur les thermogrammes des polypropylènes chocs 7510 et108MF97 avant et après recyclage

	108MF97	108MF97 6P	7510	7510 6P
$T_{f}^{PP}(^{\circ}C)$	166,9	165,8	165,3	164,2
T_{c}^{PP} (°C)	132,2	131,3	127,9	126,7
X _m (%)	54,8	56,5	53,7	60,4

Le recyclage entraîne une diminution des températures de fusion et de cristallisation de l'ordre de 1°C pour les deux polypropylènes chocs et influe également sur le taux de cristallinité. En effet, pour ces deux polymères, nous observons une augmentation du X_m certes faible pour le 108MF97 (<2%) mais plus importante pour le 7510 (environ 7%).

Concernant la phase élastomère, aucune évolution claire n'a été constatée pour les températures de fusion et de cristallisation du polyéthylène.

II.4.3 Effet des polluants

II.4.3.1 Influence de l'huile moteur

Le Tableau II.8 présente les valeurs relevées sur les thermogrammes des matériaux pollués huile moteur et recyclé.

Pour le polymère 108MF97, la pollution à l'huile moteur suivie du recyclage a pour effet de diminuer faiblement la température de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité. Cependant, la différence n'est pas significative. Du côté du 7510, les valeurs sont quasi identiques entre le polymère recyclé et le polymère pollué recyclé.

La présence d'huile moteur ne semble donc pas jouer sur les phénomènes de fusion et de cristallisation.

	109ME07 6D	108MF97 6P		7510 6D 2HM	
	100101797 07	2HM	/510 0F	7510 OF 2111	
T_{f}^{PP} (°C)	165,8	165,6	164,2	164,0	
T_{c}^{PP} (°C)	131,3	130,6	126,7	126,7	
X _m (%)	56,5	56,0	60,4	59 ,0	

Tableau II.8 : Données relevées sur les thermogrammes des polypropylènes chocs 7510 et108MF97 avant et après pollution à l'huile moteur et recyclage

I.4.3.2 Influence de l'éthylène glycol

Concernant l'influence de l'éthylène glycol, le Tableau II.9 montre des résultats intéressants. En effet, même si la température de fusion du 108MF97 n'est pas affectée, la température de cristallisation, quant à elle, est fortement diminuée : -4,4°C par rapport au 108MF97 recyclé et -5,3°C par rapport au polymère vierge. De plus, la présence d'éthylène glycol entraîne également une légère diminution du taux de cristallinité.

Tableau II.9 : Données relevées sur les thermogrammes des polypropylènes chocs 7510 et108MF97 avant et après pollution à l'éthylène glycol et recyclage

	108MF97 6P	108MF97 6P	7510 6P	7510 6P 2EG
		ZEG		
T_{f}^{PP} (°C)	165,8	166,0	164,2	165,0
$T_{c}^{PP}(^{\circ}C)$	131,3	126,9	126,7	128,0
X _m (%)	56,5	52,5	60,4	56,8

L'influence de la pollution à l'éthylène glycol est également notable sur le 7510, le polymère ainsi pollué et recyclé ayant des températures de cristallisation et de fusion identiques à celles du polymère vierge. Ainsi, l'éthylène glycol semble contrebalancer l'effet néfaste du recyclage.

II.4.3.3 Influence des deux polluants simultanément

Par la suite nous nous sommes intéressés à l'effet combiné des deux polluants. Le tableau II.10 regroupe les résultats obtenus.

Pour le 108MF97, plusieurs résultats sont à noter. En effet, nous constatons tout d'abord une diminution de la température de fusion, que nous n'observions pas précédemment. De plus, l'ajout des deux polluants perturbe encore un peu plus le phénomène de cristallisation puisque cette fois ci les thermogrammes montrent une baisse de près de 10°C de la température de cristallisation par rapport au produit de référence. Ainsi, même si l'huile moteur seule n'influence pas la cristallisation, sa présence combinée à celle de l'éthylène glycol continue de retarder la cristallisation de la phase polypropylène déjà observée avec l'éthylène glycol.

Les polluants jouent donc un rôle d'agent anti-nucléant au sein du 108MF97.

En ce qui concerne le 7510, il n'y a pas de modification majeure à noter. Nous pouvons donc confirmer que le talc présent dans le 7510 a un effet stabilisant.

Tableau II.10 : Données relevées sur les thermogrammes des polypropylènes chocs 7510 et108MF97 avant et après pollution à l'huile moteur, éthylène glycol et recyclage

	108MF97 6P	108MF97 6P 2HM 2EG	7510 6P	7510 6P 2HM 2EG
$T_{f}^{PP}(^{\circ}C)$	165,8	164,8	164,2	164,3
T_{c}^{PP} (°C)	131,3	122,7	126,7	126,7
X _m (%)	56,5	54,4	60,4	57,1

II.5 Conclusion partielle

Cette première partie sur l'étude des propriétés physico-chimiques de nos produits montre que le processus de recyclage entraîne une scission des chaînes de polypropylène mais que celle-ci n'altère en rien les propriétés thermiques des polymères par rapport aux produits de référence. En ce qui concerne le recyclage des polymères pollués, plusieurs résultats intéressants ont été relevés. Tout d'abord, les masses molaires évoluent peu, ce qui signifie que les polluants apportent une stabilisation de la matière et limitent la scission des chaînes par rapport aux polymères recyclés. De plus, dans le cas du 108MF97, les pollutions à base d'éthylène glycol retardent la cristallisation de la phase polypropylène, ce phénomène étant amplifié pour le produit contenant les deux polluants. Du côté du 7510, aucun changement n'est apparu, ce qui conforte l'idée que le talc stabilise la structure du matériau.

Ainsi, cette première partie montre que le recyclage des pare-chocs automobiles semble envisageable et que le processus de recyclage ne changera pas les propriétés physicochimiques des polymères aussi bien pour les vierges que pour les pollués.

III. Propriétés d'usage des matériaux

III.1 Choc

III.1.1 Conditions expérimentales

Toutes les éprouvettes ont été testées avec une machine CEAST RESIL IMPACTOR à la température ambiante (20°C) selon la procédure normalisée ISO 179-1/1eA. (Figure II.17). Cet essai est destiné à mesurer l'énergie nécessaire pour rompre en une seule fois l'éprouvette préalablement entaillée. Nous utilisons un mouton-pendule qui permet de développer une énergie donnée au moment du choc. L'énergie absorbée est obtenue en comparant la différence d'énergie potentielle entre le départ du pendule et la fin de l'essai.

Ces essais ont été réalisés au sein du laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques (LRMP) de Saint-Etienne.



Figure II.17 : Schéma des éprouvettes de choc entaillées

III.1.2 Effet du recyclage

D'après la Figure II.18, la résistance à l'impact du 108MF97 à la température ambiante n'est pas affectée avant 9 cycles. Au delà, une légère diminution est observée (baisse de 4,4%), qui devient sensible au bout de 12 cycles (chute de la résistance de 13,2%).



Figure II.18 : Détermination de la résistance au choc Charpy à 20°C du 7510 et du 108MF97 recyclés

Le matériau 7510 (Figure II.18) voit ses propriétés à la température ambiante peu modifiées jusqu'au troisième cycle. En revanche, la chute de résilience se manifeste dès le sixième cycle et amène une diminution de 30% de la résistance au choc pour l'échantillon recyclé 12 fois. Bien que la baisse du grade relatif (Figure II.2) du PP chargé talc soit moins rapide que celle du PP non chargé, soit en d'autre termes, bien que la matrice du 7510 se dégrade moins vite que celle du 108MF97, la résistance à l'impact du 7510 est plus sensible aux cycles thermomécaniques. Cela sous-entend que la dégradation de la matrice n'est sans doute pas le seul paramètre à prendre en compte. La qualité des interfaces entre le talc et la matrice PP et entre le renfort élastomère (EPDM) et la matrice est certainement en cause dans cette évolution.

III.1.3 Effet des polluants

Au vue de la Figure II.19, toutes les éprouvettes testées (au moins dix pour chaque référence) présentent une résilience supérieure à 54 kJ/m² (Figure II.19).



Figure II.19 : Détermination de la résistance au choc Charpy à 20°C du 7510 et du 108MF97 pollués

En ce qui concerne les échantillons 108MF97, l'influence de l'huile moteur ne semble pas très importante. Par contre, une légère synergie est observée pour les échantillons contenant de l'éthylène glycol. En effet, la présence d'éthylène glycol permet une légère augmentation de la résistance (6,3%), celle ci est d'ailleurs encore augmentée lorsque les deux polluants sont présents (augmentation de la résilience de 7,5%).

Nous pouvons alors conclure que l'éthylène glycol joue un rôle de plastifiant et peut-être aussi d'aide process pendant les phases de mise en forme par extrusion. Les contraintes thermomécaniques subies par les échantillons sont plus faibles (lubrification externe), et la structure moléculaire est moins touchée. Cette hypothèse est par ailleurs cohérente avec les résultats de masses molaires obtenus précédemment.

Du côté du polymère 7510, nous remarquons que la présence des polluants entraîne une légère diminution de la résilience : diminution de l'ordre de 6,5% pour l'huile moteur seule, de 1,9% pour l'éthylène glycol et de 5,3% en présence des deux polluants.

Ces résultats permettent d'affirmer que la présence de polluants au sein du matériau 7510 a pour effet de fragiliser légèrement le produit.

III.1.4 Effet couplé des polluants et du recyclage

La Figure II.20 présente la résistance au choc Charpy des matériaux pollués et recyclés six fois. Il est important de préciser que toutes les éprouvettes ne se cassent pas au cours de l'expérience. Les valeurs présentées sur la Figure II.20 sont issues uniquement des échantillons cassés.



Figure II.20 : *Détermination de la résistance au choc Charpy à 20°C du 7510 et du 108MF97 pollués recyclés*

Pour le 108MF97, nous retrouvons l'effet de synergie observé lors de l'étude précédente sauf dans le cas où les polluants sont combinés. En effet, dans ce dernier cas, la résistance est identique au produit de référence.

En ce qui concerne le 7510, la présence de polluants (seul ou combiné) modifie la transition ductile fragile et l'effet négatif des six cycles thermomécaniques est quasiment annihilé surtout dans le cas du 7510 6P 2EG.

Finalement, l'effet des polluants semble légèrement bénéfique quel que soit le matériau lorsqu'il est recyclé six fois.

Une autre propriété d'usage qui est importante dans le domaine automobile concerne la réaction au feu. En effet, il n'est pas concevable d'un point de vue sécurité d'utiliser un polymère ayant perdu de ses propriétés feu. Pour cela, le calorimètre à cône est une bonne technique pour caractériser les propriétés feu.

III.2 Calorimètre à cône

III.2.1 Conditions expérimentales

Développé depuis les années 80, le calorimètre à cône permet à la fois une qualification et une quantification des phénomènes liés au feu (inflammation, combustion, fumées...). Le calorimètre à cône est le principal test utilisé à l'échelle du laboratoire pour évaluer le comportement d'un matériau dans les conditions proches de celles d'un incendie. L'objectif de ce test est de mesurer le débit de chaleur libéré par un matériau au cours de sa combustion. Généralement le terme calorimètre à cône renvoie à un appareillage complexe déterminant le débit calorifique d'un matériau par mesure de la consommation d'oxygène pendant la combustion. Dans ce travail, l'expression calorimètre à cône sera utilisée par abus de langage pour désigner le dispositif présenté Figure II.21 commercialisé par la société Fire Testing Technology sous la dénomination 'mass loss calorimeter'.

Celui-ci permet une mesure du débit calorifique au moyen d'une thermopile [22] plutôt que par consommation d'oxygène. L'évaluation du débit calorifique du matériau se fait donc par la mesure du signal de sortie de la thermopile logée dans une cheminée située au-dessus d'une éprouvette en combustion soumise à un éclairement énergétique connu produit par un radiateur conique. Le courant de sortie exprimé en millivolts est converti en débit calorifique par unité de surface (RHR : Rate of Heat Release, exprimé en kW/m²), en utilisant une courbe de calibration réalisée au préalable par combustion dans le même appareil de méthane ayant une chaleur de combustion connue. Le temps d'ignition est aussi mesuré pendant l'essai ainsi que la perte de masse de l'éprouvette.

C'est le paramètre RHR et la valeur de son maximum qui sont ici pris en compte pour l'évaluation d'éventuelles propriétés feu. En effet, le taux de chaleur dégagée est une des variables les plus importantes pour la détermination de la probabilité que le matériau contribue au développement d'un incendie.

Les essais ont été réalisés en position horizontale sur des plaques de dimensions (100 x 100x 3) mm³. Nous soumettons l'échantillon à une puissance calorifique de 35kW/m² (soit 400°C

environ à la surface du matériau), ce qui correspond à un incendie déclaré. Pour tous les essais effectués, l'ignition a été provoquée en utilisant une électrode comme source d'étincelle.

Chaque courbe présentée résulte de trois essais reproductibles avec une marge d'erreur de +/-10%.



Figure II.21 : Représentation schématique du calorimètre à cône

III.2.2 Effet du recyclage

Les courbes indiquant l'évolution du débit calorifique du 108MF97 vierge et recyclé en fonction du temps sont comparées Figure II.22. Les valeurs de temps d'ignition ($t_{ignition}$) et de RHR_{max} sont regroupées dans le Tableau II.11.



Figure II.22 : RHR en fonction du temps pour le 108MF97 vierge et recyclé

Tout d'abord, il est notable que le temps d'ignition est légèrement plus élevé pour le produit recyclé, ce qui signifie que, sous un flux de chaleur constant, le produit recyclé s'enflamme moins vite que le produit de référence. En outre, le recyclage entraîne une diminution de 22% du pic de RHR entre la référence et le recyclé.

Ce phénomène est assez intriguant puisque nous pouvons nous demander en quoi des cycles d'extrusion, et donc une scission des chaînes du polymère, peuvent entraîner une structure plus stable thermiquement que celle du polymère initial. Le seul phénomène envisageable qui pourrait modifier les propriétés feu serait un changement de viscosité. Ce changement de viscosité entraînerait ainsi un comportement au feu différent entre les deux produits.



Figure II.23 : RHR en fonction du temps pour le 7510 vierge et recyclé

Dans le cas du 7510 la Figure II.23 et le Tableau II.11 révèlent peu de différences. En effet, même si le temps d'ignition et le maximum de RHR augmentent lorsque le polymère est recyclé, ces différences de valeur sont comprises dans la marge d'erreur de ce type d'expérience (environ 10%). On peut donc en conclure qu'il n'y a pas d'influence des cycles thermomécaniques dans le cas de ce polymère, ce qui est peut être dû à l'effet stabilisant de la présence de talc.

Tableau II.11 : Données relevées sur les courbes obtenues au calorimètre à cône pour les108MF97 et 7510 vierges et recyclés.

	108MF97	108MF97 6P	7510	7510 6P
t _{ignition} (s)	63	71	67	70
RHR _{max} (kW/m ²)	450	352	380	407

III.2.3 Effet des polluants

La Figure II.24 et le Tableau II.12 présentent les résultats obtenus au calorimètre à cône pour les polymères 108MF97 pollués recyclés.

L'éthylène glycol seul a un effet néfaste sur le temps d'ignition, en effet, la plaque de polymère pollué à l'éthylène glycol s'enflamme au bout de 52 secondes au lieu des 63 secondes pour le 108MF97 de référence et des 71 secondes du polymère recyclé. En revanche, la pollution à l'éthylène glycol permet de diminuer le pic de RHR de 28% par rapport à la référence.

Toutefois, le résultat intéressant de cette expérience provient du polymère pollué à l'huile moteur. En effet, nous remarquons que son temps d'ignition est plus long que celui de la référence mais qu'en plus, il y a une diminution du pic de RHR d'environ 38%. Ainsi, le polymère pollué à l'huile moteur semble avoir une meilleure réaction au feu que les autres polymères de l'étude.

Ceci peut s'expliquer par les charges présentes dans notre huile. En effet, nous avons évoqué précédemment les différents minéraux utilisés au sein de l'huile. Or, la présence de minéraux phosphore ou magnésium permet de stabiliser la matrice polymère comme le ferait un agent ignifugeant classique.

En revanche, lorsque l'huile moteur est couplée à l'éthylène glycol, nous constatons un effet délétère au niveau du temps d'ignition qui chute de plus de 50% par rapport à la référence. En outre, l'effet bénéfique de l'huile moteur sur le pic de RHR ne se retrouve pas dans ce cas puisque la valeur du pic de RHR est proche de celle du polymère pollué à l'éthylène glycol.



Figure II.24 : RHR en fonction du temps pour le 108MF97 vierge et recyclés/pollués

	108MF97	108MF97 6P 2HM	108MF97 6P 2EG	108MF97 6P 2HM 2EG
t _{ignition} (s)	63	74	52	31
RHR _{max} (kW/m ²)	450	282	323	315

Tableau II.12 : Données relevées sur les courbes obtenues au calorimètre à cône pour les108MF97 vierge et recyclés/pollués.

En ce qui concerne le 7510, la Figure II.25 et le Tableau II.13 montrent que la présence de polluants n'influe pas sur la réaction au feu des matériaux. En effet, quelle que soit la nature du polluant, les temps d'ignitions sont relativement plus faibles que celui du polymère vierge. De plus, le polymère pollué à l'huile moteur voit son RHR augmenter de 18% environ. Toutefois, nous pouvons noter que l'éthylène glycol engendre une diminution du pic de RHR mais cette diminution reste faible (6%). Il en est de même pour le 7510 pollué avec l'huile moteur et l'éthylène glycol qui voit son pic de RHR diminuer de 15% par rapport à la référence



Figure II.25 : RHR en fonction du temps pour le 7510 vierge et recyclés/pollués Tableau II.13 : Données relevées sur les courbes obtenues au calorimètre à cône pour les 7510 vierge et recyclés/pollués.

	7510	7510 6P 2HM	7510 6P 2EG	7510 6P 2HM 2EG
t _{ignition} (s)	67	51	43	42
RHR _{max} (kW/m ²)	380	451	357	322

III.3 Conclusion partielle

Cette deuxième partie se penche sur les propriétés d'usage des matériaux d'un côté mécanique par le biais du test au choc Charpy et de l'autre thermique/ résistance au feu par calorimètre à cône.

Lors de l'étude mécanique, les deux matériaux se différencient par leur comportement. En effet, le 108MF97 semble à la base moins touché par le phénomène de recyclage que le 7510. De plus, la présence de polluants au sein du 108MF97 entraîne un effet de synergie augmentant de ce fait la résistance du matériau, cet effet étant toujours présent lorsque le polymère est recyclé. Par contre, le 7510 voit sa résistance mécanique légèrement diminuée lorsqu'il est pollué. Toutefois, les polluants permettent quasiment d'annuler l'effet négatif du recyclage.

Au niveau des propriétés feu, là encore les deux polymères diffèrent. Les résultats relatifs aux 7510 montrent qu'il n'y a aucun changement entre le polymère vierge, le polymère recyclé et le polymère pollué recyclé. Même si ce résultat est intéressant puisqu'il montre que la tenue au feu n'est pas diminuée lors du recyclage, le phénomène le plus prometteur vient des polymères 108MF97. En effet, le recyclage de ce polymère permet une légère amélioration de la réaction au feu, en outre, l'étude du polymère pollué à l'huile moteur et recyclé montre qu'il a une meilleure résistance au feu que le produit d'origine.

IV. Conclusion

Dans cette deuxième partie, les caractérisations rhéologiques et thermiques ainsi que les propriétés mécaniques et feu des polymères vierges, recyclés et pollués recyclés ont été étudiées. Il ressort des différents tests que même si le recyclage a des répercussions négatives sur les propriétés intrinsèques du polypropylène, la présence de polluants permet au polymère de retrouver malgré le recyclage ses propriétés initiales. En outre, la présence de ces polluants ne modifie aucunement la dégradation des polymères dans des conditions dynamiques.

Toutefois, dans le cas du 108MF97, la présence d'éthylène glycol retarde le phénomène de cristallisation de la phase polypropylène.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, le recyclage de polymères pollués n'affecte pas les propriétés chocs. De plus, pour le 108MF97, les polluants apportent, par un effet de synergie, une légèrement augmentation de la résistance mécanique du matériau. La tenue au feu des polymères reste inchangée dans le cas du 7510 mais pour le 108MF97 la présence des polluants et le recyclage semblent apporter une certaine résistance au feu surtout dans le cas des polymères pollués par l'huile moteur.

Ainsi cette seconde partie montre que la réutilisation des polymères vierges ou pollués issus des pare-chocs automobiles semble envisageable après un processus de recyclage ce qui permet aux constructeurs automobiles de répondre partiellement aux attentes de la Directive Européenne.

Une autre étude portant, par exemple, sur les polymères issus de l'habitacle pourrait être envisagée pour tenter d'augmenter le taux de polymère réutilisable.

V. Références bibliographiques

- [1] Fiches techniques des produits à télécharger sur le site <u>www.sabic.fr</u>
- [2] Dossier sur le raffinage du pétrole : <u>http://www.planete-energies.com</u>
- [3] Fiche technique de l'Institut National de Recherche et de Santé sur l'éthylène glycol à télécharger sur le site <u>http://www.inrs.fr</u>
- [4] P.J. Carreau, D.C.R. De Kee, R.P. Chhabra, *Rheology of Polymeric Systems : Principles and Applications*, Hanser, 61-71, **1997**.
- [5] Y. Kato, D.J. Carlsson, D.M. Wiles, *The photo-oxidation of polypropylene: some effects of molecular order*, Journal of Applied Polymer Science, 13, 1447, **1969**
- [6] D.J. Carlsson, D.M. Wiles, *The photodegradation of polypropylene films. II. Photolysis of ketonic oxidation products*, Macromolecules, 6(2), 597, **1969**.
- [7] N.C. Billingham, *Localization of oxidation in polypropylene*, Makromol. Chem. Macromol. Symp. 28, 145, **1989**.
- [8] L. Audouin, V. Gueguen, A. Tcharkhtchi, J. Verdu, "Close Loop" mechanistic schemes for hydrocarbon polymer oxidation, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 33, 921-927, **1995**.
- [9] M.S. Alam, H. Nakatani, T. Ichiki, G.S. Goss Ben, B. Liu, M. Terano, *Improvement of the photostability of isotactic polypropylene by the incorporation of ethylene*, Journal of Applied Polymer Science, 86, 1863-1867, **2002**.
- [10] L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, J. Rychly, L. Matisova-Rychla, On a transition at 80°C in polypropylene oxidation kinetics, Polymer Degradation Stability, 58, 283-289, 1997.
- [11] Md. Shamsul Alam, H. Nakatani, B.G.S. Goss, T. Ichiki, B. Liu, M. Terano, *Improvement of photostability of isotactic polypropylene by the incorporation of ethylene*, Journal of Applied Polymer Science, 86, 1863-1867, **2002**.
- [12] J. Zieba-Palus, P. Koscielniak, An analysis of the similarity of motor oils on the basis of their elemental composition, Forensic Science International, 112, 81-90, **2000**.
- [13] J. Zieba-Palus, P. Koscielniak, *Differentiation of motor oils by infrared spectroscopy and elemental analysis for criminalistic purposes*, Journal of Molecular Structure, 482-483, 533-538, **1999**.
- [14] N. Fanegas, M.A. Gomez, C. Marco, I. Jimenez, G. Ellis, *Influence of a nucleating agent on the crystallization behaviour of isotactic polypropylene and elastomer blends*, Polymer, 48, 5324-5331, **2007**.
- [15] L. Poussin, *Influence de traitements thermiques et d'irradiation sur le polypropylène*, Thèse de Doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, Poitiers, **1995**.
- [16] C. Grein, C.J. Plummer, Influence of β nucleation on the mechanical properties of isotactic PP and rubber modified isotactic PP, Polymer, 43, 3279-3293, **2002**.
- [17] A. Nihlstrand, T. Hjertberg, K. Johansson, *Plasma treatment of polyolefins: Influence of material comosition: 1. Bulk and surface characterization*, Polymer, 38, 3581-3589, 1997.

- [18] G.M. Kim, G.H. Michler, *Micromechanical deformation processes in toughened and particle-filled semi-crystalline polymers: Part 1. Chraracterization of deformation processes in dependence on phase morphology*, Polymer, 39, 5689-5697, **1998**.
- [19] S. Vleeshouwers, Simultaneous in-situ WAXS/SAXS and DSC study of the recrystallization and melting behaviour of the α and β form of iPP, Polymer, 38 (13), 3213-3221, **1997**.
- [20] M. Alonso, J. I. Velasco, J. A. de Saja, Constrained crystallization and activity of filler in surface modified talc polypropylene composites, European Polymer Journal, 33, 255-262, 1997.
- [21] Y. Liu, X. Zhang, J. Gao, F. Huang, B. Tan, G. Wei, J. Qiao, *Toughening of polypropylene by combined rubber system of ultrafine full-vulcanized powdered rubber and SBS*, Polymer, 45, 275-286, **2004**.
- [22] Norme ASTM E 906

CHAPITRE 3

ANALYSES CINETIQUES

I. CINETIQUE DE CRISTALLISATION	
I.1 THEORIE SUR LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION	
I.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES	
I.3 RESULTATS DE LA SIMULATION	
II. CINETIQUE DE DEGRADATION	
II.1 THEORIE SUR LA CINETIQUE DE DEGRADATION	
II.1.1 Introduction	
II.1.2 Principe de la méthode	
II.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES	
II.3 RESULTATS DE LA SIMULATION	
II.4 VALIDATION DU MODELE CINETIQUE	
II.5 INFLUENCE DES POLLUANTS SUR LA DEGRADATION	
III. STABILITE THERMIQUE	
III.1 METHODOLOGIE DE LA STABILITE THERMIQUE	
III.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES	
III.3 RESULTATS DES DIFFERENCES DE MASSE	
III.3.1 Effet de l'huile moteur	109
III.3.2 Effet de l'éthylène glycol	110
III.3.3 Effet des deux polluants	112
IV. CONCLUSION	
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

Le chapitre précédent a prouvé la viabilité du recyclage des polymères issus des boucliers avant et arrière de véhicules hors d'usage tout en préservant des propriétés mécaniques et thermiques convenables. L'étude a révélé l'influence négative du recyclage sur les propriétés intrinsèques des matériaux, influence contrebalancée par la présence des polluants. En effet, la présence d'éthylène glycol au sein du polymère 108MF97 retarde la cristallisation de la phase polypropylène et l'huile moteur présente dans ce même polymère améliore les propriétés thermiques/feu par rapport au produit d'origine.

L'objectif du présent chapitre est de vérifier par une étude de la cinétique de cristallisation des matériaux l'influence des polluants et du recyclage sur le phénomène de cristallisation. Quant à l'étude sur la cinétique de dégradation, elle doit permettre de mieux appréhender les phénomènes de stabilisation ou déstabilisation thermiques observées dans le chapitre précédent. Nous cherchons ainsi à observer à l'aide de modèles cinétiques simples si le recyclage (simulé par extrusion) entraine une déstabilisation entre le matériau vierge et celui qui sera recyclé et si les polluants influent sur le recyclage.

I. Cinétique de cristallisation

I.1 Théorie sur la cinétique de cristallisation

La cristallisation d'un polymère semi-cristallin comme le PP se décompose en plusieurs étapes : une étape de germination au cours de laquelle les germes cristallins sont formés, puis une étape de croissance cristalline pendant laquelle les cristaux se développent à partir des germes, enfin une éventuelle étape de cristallisation secondaire pendant laquelle les entités cristallines déjà formées se perfectionnent et il existe même une possibilité de cristallisation par épitaxie sur les entités cristallines déjà formées [1].

Les théories cinétiques dites globales permettent de décrire l'évolution de la fraction de polymère transformé en entités semi-cristallines en fonction du temps dans le cas des cristallisations isothermes, et en fonction de la température dans le cas des cristallisations anisothermes.

Ces théories supposent que les germes potentiels sont répartis uniformément dans le volume de l'échantillon qui est lui même considéré constant. De plus, les germes potentiels ne peuvent disparaître que par activation ou absorption par une entité semi-cristalline en croissance. Enfin, la géométrie des entités cristallines est imposée : sphères dans un échantillon à trois dimensions, disques dans un échantillon plan ou à trois dimensions, et bâtonnets dans un échantillon linéaire, plan ou à trois dimensions. Ces théories permettent de calculer le volume de l'échantillon transformé, le taux de transformation α est le rapport entre le volume transformé et le volume total de l'échantillon. Il s'écrit :

$$\alpha = 1 - \exp\left[-E(t)\right] \tag{1}$$

où E(t) est le nombre moyen d'entités semi-cristallines ayant atteint un point quelconque du volume entre les instants 0 et t.

A la fin de la cristallisation, α atteint la valeur de 1 alors que l'échantillon est semi-cristallin. Le taux de cristallinité absolu est obtenu en multipliant α par le taux de cristallinité maximal X_{α} .

$$X_{C}(t,T) = X_{\infty}. \ \alpha(t,T)$$
(2)

La théorie d'Avrami-Evans décrit les cristallisations isothermes. En plus des hypothèses communes à toutes les théories cinétiques «globales», cette théorie fait l'hypothèse supplémentaire que la fréquence d'activation des germes q et la vitesse de croissance des entités semi-cristallines G sont constantes.

Deux cas extrêmes de germination peuvent être distingués. La germination instantanée pour laquelle on peut considérer que q est très élevée et que tous les germes commencent à grossir dès l'instant initial. Et la germination sporadique pour laquelle q est faible et les germes commencent à grossir tout au long de la cristallisation.

D'une façon générale, le taux de transformation volumique s'écrit sous la forme :

$$\alpha (t) = 1 - \exp \left[K_{\text{avrami}} (T) . t^{n} \right]$$
(3)

où n est l'exposant d'Avrami qui dépend des caractéristiques géométriques de la croissance et K_{avrami} est la constante d'Avrami qui dépend de façon complexe de la température, de la géométrie et de la concentration des germes [2]. Ces deux constantes dépendent aussi du type de germination.

Cette équation s'écrit plus fréquemment sous la forme logarithmique :

$$Ln \left[-\ln(1-\alpha(t)) \right] = \ln K_{avrami} + n \ln(t)$$
(4)

Les tableaux III.1 et III.2 récapitulent les valeurs de l'exposant d'Avrami n et de la constante d'Avrami K_{avrami} dans les deux cas limites de germination pour une croissance tri- ou bidimensionnelle.

Tableau III.1 : *Exposant d'Avrami n*

	Germination instantanée	Germination sporadique
3 dimensions (sphérolites)	3	4
2 dimensions (disques)	2	3

 Tableau III.2 : Constante d'Avrami K

 avrami (T)

	Germination instantanée	Germination sporadique
3 dimensions (sphérolites)	$4\Pi N_0 G^3/3$	$q\Pi N_0 G^3/3$
2 dimensions (disques)	$\Pi N_0 G^2$	$q\Pi N_0 G^2/3$

N₀: nombre de germes par unité de volume

Dans la pratique, les valeurs de n obtenues sont rarement entières. En fait, il existe de nombreuses raisons de ne pas obtenir les valeurs prévues par la théorie puisque les hypothèses de cette dernière ne sont pas toujours strictement vérifiées :

- la germination est le plus souvent intermédiaire entre sporadique et instantanée. Il peut également y avoir un temps d'induction pendant lequel aucun germe n'est activé.

- la répartition uniforme des germes potentiels n'est pas toujours vérifiée (cristallisation hétérogène). Les germes peuvent apparaître préférentiellement à la surface de charges, ou en contact avec un métal ou du verre. S'il existe un gradient thermique dans l'échantillon, la répartition des germes ne sera pas non plus homogène.

- la vitesse de croissance des entités semi-cristallines n'est pas constante jusqu'à la fin de la cristallisation. En effet au cours de celle-ci, les défauts présents le long de la chaîne macromoléculaire sont rejetés dans le fondu puisqu'ils ne permettent pas aux segments de chaîne qui les portent de faire partie du cristal. La phase fondue s'enrichit donc en défauts, et en fin de cristallisation, la vitesse de croissance des entités semi-cristallines peut diminuer.

- le modèle d'Avrami-Evans suppose que dans le volume transformé, la cristallisation du polymère est terminée. En réalité, les parties amorphes situées entre les lamelles cristallines peuvent cristalliser à leur tour. C'est le phénomène de cristallisation secondaire qui n'est pas pris ici en compte dans le calcul de volume transformé.

I.2 Conditions expérimentales

Avant de pouvoir obtenir les cinétiques de cristallisation, il est nécessaire de réaliser des DSC de nos différents produits à diverses vitesses de chauffe. Les expériences ont été réalisées sur des échantillons pesant 7,5mg \pm 0,1mg pour une température allant de 200°C à l'ambiante pour les vitesses de refroidissement suivantes : 1, 2, 10, 15, 20°C/min à l'aide d'une TA DSC Q100.

A partir des courbes obtenues, nous avons pu calculer la cristallinité relative en fonction du temps. Ces courbes sont ensuite simulées, en utilisant l'équation (3), à l'aide du logiciel Table Curve pour obtenir les valeurs des constantes d'Avrami, n et K.

I.3 Résultats de la simulation

Dans cette partie ne serons présentées que les courbes issues des polymères de référence 108MF97 et 7510 comme exemples typiques. Les autres graphiques sont reportés au sein de l'Annexe 1.

Les Figures III.1 et III.2 présentent l'évolution du degré de cristallinité relatif en fonction du temps de cristallisation pour le 108MF97 et le 7510 aux différentes vitesses de refroidissement.

Le degré de cristallinité relatif α (t) qui dépend de la température de cristallisation Tc peut s'exprimer ainsi :

$$\alpha (t) = \frac{\int_{T_0}^{T_t} (dHc / dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dHc / dT) dT}$$
(5)

où T_0 est la température de cristallisation initiale, T_t et T_{∞} sont les températures de cristallisation au temps t et à la cristallisation finale respectivement. dHc est l'enthalpie de cristallisation relevée durant un changement de température dT.

Il est clairement visible sur les Figures III.1 et III.2 que plus la vitesse de refroidissement est grande plus la cristallisation se déroule rapidement.



Figure III.1: Cristallinité relative du 108MF97 en fonction du temps pour 5 vitesses de refroidissement



Figure III.2: Cristallinité relative du 7510 en fonction du temps pour 5 vitesses de refroidissement

Par des méthodes de régression, il est possible de simuler chaque courbe pour ainsi obtenir les valeurs des constantes d'Avrami. Toutefois, étant donné le caractère anisotherme de l'étude,

le paramètre d'Avrami K a été modifié pour prendre en compte la vitesse de refroidissement suivant l'équation proposée par Jeziorny [3][4] :

$$\ln K_{c} = \frac{\ln K_{Avrami}}{\lambda} \tag{6}$$

où λ représente la vitesse de refroidissement.

Les valeurs obtenues lors des simulations sont regroupées dans le Tableau III.3 pour les polymères 108MF97 et dans le Tableau III.4 pour les polymères 7510.

Tout d'abord, il est notable que, pour tous les produits, les valeurs de K_{Avrami} et de K_c augmentent avec la vitesse de refroidissement, même si ce phénomène s'atténue à partir de 10°C/min. Ceci est cohérent puisque les deux valeurs correspondent à une cristallisation plus rapide, ce lorsque la vitesse de refroidissement est augmentée.

Tableau III.3 : Valeurs des constantes d'Avrami pour les 108MF97 vierge, recyclé, pollué etrecyclé obtenues au cours de la simulation

Produit	Vitesse de refroidissement (℃/min)	K _{Avrami}	K _c	n _{Avrami}	R²
	1	0,00417	0,00417	3,011	0,9948
	2	0,0218	0,14764823	3,16	0,9945
108MF97	10	4,05	1,15012621	2,86	0,9943
	15	7,4	1,14274356	2,66	0,993
	20	13,1	1,13726995	2,35	0,992
	1	0,00549	0,00549	4	0,9996
	2	0,0268	0,16370706	3,66	0,9992
108MF97 6P	10	4,17	1,15348939	2,3	0,9984
	15	7,907	1,14780325	2,23	0,9994
	20	13,83	1,14035773	2,19	0,9998
	1	0,0042	0,0042	3,02	0,9921
	2	0,0253	0,15905974	3	0,9951
108MF97 6P 2HM	10	3,8414	1,1440604	2,918	0,995
	15	7,64	1,14517772	2,52	0,9942
	20	14,3	1,14226482	2,39	0,9921
	1	7.10 ⁻⁴	0,0007	3,01	0,999
	2	0,0153	0,12369317	3	0,998
108MF97 6P 2EG	10	2,24	1,08398882	2,76	0,9995
	15	6,22	1,12958615	2,8	0,9994
	20	13,01	1,13687801	2,6	0,9988
	1	9.10 ⁻⁴	0,0009	4	0,999
	2	0,015	0,12247449	4	0,9994
108MF97 6P 2HM 2EG	10	1,69	1,05387395	3,69	0,9989
210	15	5,86	1,12510531	3,11	0,998
	20	11,55	1,13013181	3,51	0,9969

L'étude des polypropylènes chocs 108MF97 présente plusieurs résultats intéressants qui corroborent les expériences de DSC présentées dans le Chapitre 2.

Tout d'abord, les valeurs de K_c sont identiques pour le 108MF97 vierge, recyclé et pollué recyclé à l'huile moteur. Ceci confirme bien le fait que l'huile moteur seule n'influe pas sur le phénomène de cristallisation. En outre, ces trois polymères cristallisent de la même manière : à faible vitesse de chauffe (1 et 2 °C/min), les germes sont sous forme de sphérolites et leur germination est un compromis entre instantanée et sporadique. Ceci peut facilement être compréhensible puisque à faible vitesse de refroidissement les cristaux de polypropylène ont le temps de se former et de se développer dans l'espace. Par contre, dès que la vitesse est augmentée, les cristaux n'ont pas le temps nécessaire pour bien se développer et ils prennent la forme de disques.

Dans le cas du 108MF97 pollué recyclé à l'éthylène glycol, l'hypothèse selon laquelle l'éthylène glycol retarde la cristallisation de la phase polypropylène est confirmée. En effet, quelle que soit la vitesse de refroidissement, les valeurs de K_c sont toujours inférieures à celles du polymère initial. De plus, l'éthylène glycol entraîne un changement dans la structure des cristaux : la valeur d'Avrami n étant toujours comprise entre 2,6 et 3, nous pouvons en déduire que la cristallisation du polypropylène a tendance à être sporadique et les cristaux formés sont sous forme de disques. Ainsi, l'éthylène glycol seul limite le développement dans l'espace des cristaux de polypropylène, générant ce changement de morphologie.

En ce qui concerne le 108MF97 pollué et recyclé avec les deux polluants, le phénomène de cristallisation est encore retardé, comme cela avait déjà été présenté lors du Chapitre 2, mais l'effet observé sur la germination par la pollution à l'éthylène glycol seul n'est plus constaté. En effet, aux faibles vitesses de refroidissement la germination est sporadique et les germes se développent sous forme de sphérolites. Lorsque les vitesses de refroidissement sont plus rapides, la germination présente un compromis entre sporadique et instantanée (valeurs de n proches de 3,5) et les cristaux de polypropylène créés ont toujours l'aspect de sphérolites. Ainsi, même si l'huile moteur n'intervient pas sur le retard à la cristallisation engendré par la présence d'éthylène glycol, elle permet aux cristaux de polypropylène de se développer dans toutes les directions.

L'étude portant sur les 7510 montre qu'il n'y a pas de changement majeur entre le polymère vierge, le polymère recyclé et les polymères pollués recyclés. En effet, pour une vitesse de refroidissement donnée, les valeurs de K_c ne varient pas quel que soit le polymère. De plus, les valeurs de n soulignent le fait qu'à faible vitesse de refroidissement la germination a plutôt

tendance à être sporadique et que les cristaux de polypropylène se présentent sous la forme de sphérolites. A des vitesses plus élevées, la germination semble être instantanée (valeurs de n proches de 3) et les germes sont toujours de type sphérolites.

Ainsi, comme cela avait été constaté lors de notre étude en DSC durant le Chapitre 2, le polymère 7510 présente une structure très stable qui n'est pas affectée par les polluants ou par le recyclage au niveau de sa cristallisation.

Tableau III.4 : Valeurs des constantes d'Avrami pour les 7510 vierge, recyclé, pollué recycléobtenues au cours de la simulation

Produit	Vitesse de refroidissement (℃/min)	K _{Avrami}	Kc	N _{Avrami}	R²
	1	0,0053	0,0053	3,73	0,9986
	2	0,018	0,13416408	3,51	0,9981
7510	10	3,97	1,14783391	3	0,9985
	15	10,96	1,17306129	3,03	0,9974
	20	20,23	1,16225064	2,97	0,9967
	1	0,006	0,006	3,9	0,9996
	2	0,014	0,1183216	3,85	0,9981
7510 6P	10	3,3	1,12681182	2,91	0,9974
	15	10,11	1,16676505	2,97	0,998
	20	16,88	1,15177758	3,02	0,9974
	1	0,0064	0,0064	3,89	0,9992
	2	0,015	0,12247449	3,99	0,9981
7510 6P 2HM	10	3,72	1,14039235	2,88	0,9983
	15	10,21	1,1675309	3,09	0,9982
	20	17,88	1,15509679	3,07	0,9978
	1	0,0056	0,0056	3,07	0,9988
	2	0,01	0,1	3,69	0,998
7510 6P 2EG	10	3,52	1,13410761	2,92	0,9988
	15	9,49	1,16185272	3,05	0,998
	20	17,14	1,15265819	2,97	0,9975
7510 6P 2HM 2EG	1	0,0053	0,0053	3,03	0,9979
	2	0,013	0,11401754	3,55	0,9983
	10	3,27	1,12578323	2,95	0,9982
	15	10,09	1,16661103	3,06	0,9986
	20	19,1	1,15891523	2,99	0,9976

L'étude de la cinétique de cristallisation a permis de confirmer les résultats révélés par l'étude DSC présentée dans le Chapitre 2, c'est à dire que l'éthylène glycol diminue la température de cristallisation du 108MF97. En ce qui concerne l'action de l'éthylène glycol au sein de ce polymère, la cinétique de cristallisation montre que sa présence ralentit fortement le phénomène de croissance des cristallites. Nous pouvons avancer l'idée que l'éthylène glycol agit comme plastifiant sur la matrice PP. De plus, notre étude apporte une idée du type de germination et la forme des germes formés pour chacun des matériaux.

En outre, cette étude peut être utile industriellement parlant puisqu'il est possible de prédire la structure cristalline du matériau (type de cristallites, croissance en 2D ou en 3D...) selon les

conditions de mise en œuvre (refroidissement lent, trempe....) pour obtenir une structure bien définie pour chaque matériau.

II. Cinétique de dégradation

II.1 Théorie sur la cinétique de dégradation

II.1.1 Introduction

Les méthodes d'analyse thermogravimétrique ont souvent été utilisées pour étudier la cinétique de dégradation des polymères. Cependant, les méthodes classiques telles que les méthodes de Coats & Redfern [5], Horowitz & Metzger [6], Friedman [7] ou Ozawa [8] impliquent le choix d'une fonction cinétique et d'une vitesse de chauffe. Les résultats obtenus sont ainsi seulement apparents et dépendent des conditions expérimentales.

II.1.2 Principe de la méthode

L'approche cinétique utilisée est basée sur celle proposée par Opfermann [9] où il considère que la décomposition thermique des solides est un processus complexe qui peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$A_{\text{solide}} \longrightarrow B_{\text{solide}} + C_{\text{gaz}}$$
(7)

Une décomposition thermique peut avoir lieu en plusieurs étapes, par exemple la rupture de liaisons chimiques, la destruction du réseau cristallin, des phénomènes de transfert de chaleur ou l'absorption désorption de produits gazeux.

Tenant compte de la complexité du processus, il existe peu de chance de trouver une équation valable pour décrire des cinétiques de tous les types de décomposition thermique, spécialement dans le cas où les cinétiques varient durant le processus [10]. En effet, la dégradation thermique d'un solide s'accompagne d'un dégagement gazeux suivant un processus hétérogène. Elle est caractérisée par un mécanisme de nucléation, de diffusion uni-, bi- ou tridimensionnelle et par conséquent, par des formes différentes de fonction de dégradation f_i (α).

La dégradation d'un polymère suit un schéma complexe qui ne peut être caractérisé par une seule forme de fonction f (α) mais par un ensemble de mécanismes.

Dans le cadre de cette étude, nous n'utilisons pas une seule loi cinétique mais un ensemble de fonctions. Ceci présente l'avantage de ne pas faire d'hypothèse sur le type de dégradation du

système. Il sera simplement supposé que la vitesse de réaction $d\alpha/dt$, où α représente le degré d'avancement de la réaction, dépend uniquement (comme en conditions isothermes), de α :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{8}$$

avec k(T) la constante de vitesse, $\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_f}$ où W_o et W_f représentent respectivement les

masses initiales et finales avant et après la dégradation du système.

Quand la dégradation du polymère a lieu dans les conditions de l'analyse thermogravimétrique, k ne reste pas constant et dépend de la température. Dans le but d'intégrer (8), l'hypothèse retenue est que la loi d'Arrhenius est vérifiée :

$$k (T) = A e^{-Ea/RT}$$
(9)

avec A représentant le facteur pré exponentiel et E_a l'énergie d'activation.

Dans nos conditions d'analyse, la vitesse de chauffe est linéaire selon :

$$\beta = dT/dt = constante$$
 (10)

En combinant les équations (8), (9) et (10) on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp(\frac{-E_a}{RT}) dT$$
(11)

La méthode d'intégration de (11) pour déterminer l'énergie d'activation apparente et le facteur préexponentiel apparent suit la méthode proposée par Senum & Yang [11] avec l'approximation rationnelle donnée par Luke [12].

II.2 Conditions expérimentales

Afin de réaliser les analyses cinétiques, des analyses thermogravimétriques ont été mises en œuvre à différentes vitesses de chauffe : 1, 2, 10, 15, 20°C/min pour le 108MF97 et 1, 2 (ou 5), 10, 15, 20°C/min pour le 7510. Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'une TA SDT Q600 sous atmosphère thermo-oxydante pour une température allant de l'ambiante à 800°C. La masse de chaque échantillon a été fixée à 10,5mg \pm 0,1mg.

Dans ce chapitre ne seront présentés que les résultats obtenus avec le 108MF97 et le 7510. Les cinétiques des produits recyclés et pollués recyclés sont regroupées dans l'Annexe 2.

II.3 Résultats de la simulation

Les analyses thermogravimétriques sous atmosphère thermo-oxydante du 108MF97 et du 7510 sont présentées sur les Figures III.3 et III.4.



Figure III.3 : Courbes ATG du 108MF97 pour 5 vitesses de chauffe différentes.



Figure III.4 : Courbes ATG du 7510 pour 5 vitesses de chauffe différentes.

Quelle que soit la vitesse de chauffe, le résidu final est toujours de 0% dans le cas du 108MF97 et de 12% pour le 7510.

La forme des courbes semble indiquer que la dégradation est de type oxydante et qu'il existe dans la décomposition des polymères des réactions compétitives. En effet, le résidu transitoire (entre 350 et 450°C) est plus important quand la vitesse de chauffe diminue.

Avant de commencer l'étude cinétique, il est important de définir un modèle. Une approche classique consiste à utiliser un modèle libre comme étape préliminaire à l'analyse cinétique [13][14]. Ce modèle, par exemple celui de Friedman [7], donne l'énergie d'activation en fonction de la perte de masse (Figures III.5 et III.6).



Figure III.5 : Energie d'activation du 108MF97 en fonction de la perte de masses déterminée par l'analyse de Friedman.



Figure III.6 : Energie d'activation du 7510 en fonction de la perte de masses déterminée par *l'analyse de Friedman.*

Cette analyse révèle que l'énergie d'activation n'est pas constante mais qu'elle augmente de 88,5 à 158,2 kJ/mole pour le 108MF97 et de 62,6 à 248,3 kJ/mole pour le 7510 (0,02<perte de

masse<0,8). Ceci indique que la dégradation se déroule en plusieurs étapes, probablement par des réactions compétitives comme suggéré précédemment.

La dégradation du 108MF97 et du 7510 sous atmosphère oxydante est modélisée en utilisant deux réactions compétitives en deux étapes avec une fonction de dégradation de type Avrami-Erofeev (n [-ln(1- α)ⁿ](1- α)). Cette fonction de dégradation est classiquement utilisée lors d'études de cinétiques de dégradation portant sur des polymères.



Le polymère A forme des résidus intermédiaires B et D par le biais de deux réactions compétitives, ces matériaux se dégradant par la suite en résidus finaux C et E.

Notre modèle se superpose bien aux valeurs expérimentales obtenues par ATG comme il est notable sur les Figures III.7 et III.8. Les paramètres cinétiques associés à ces simulations sont regroupés dans les Tableaux III.5 et III.6 pour les polymères 108MF97 et 7510 vierges, recyclés et pollués recyclés.



Figure III.7 : Simulation de la dégradation du 108MF97



Figure III.8 : Simulation de la dégradation du 7510

108MF97 obtenues lors de la simulation.											
	Log A ₁	E_1	Log A ₂	E ₂	Log A ₃	E ₃	Log A ₄	E ₄			
	(s^{-1})	kJ/mol	(s^{-1})	kJ/mol	(s^{-1})	kJ/mol	(s^{-1})	kJ/mol			
108MF97	8,77	177,54	11,20	155,44	1,73	54,49	13,36	215,77			
108MF97 6P	6,10	182,79	8,58	105,26	3,09	67,87	11,03	161,30			
108MF97 6P 2HM	5,79	163,69	5,95	92,96	2,63	61,72	12,14	182,84			
108MF97 6P 2EG	7,45	175,92	8,61	101,94	2,09	58,28	11,23	184,60			
108MF97 6P 2HM 2EG	4,65	111,03	7,84	116,16	3,20	69,10	19,76	293,41			

Tableau III.5 : Valeurs du facteur pré exponentiel et de l'énergie d'activation pour les

	Log A ₁	E ₁	Log A ₂	E ₂	Log A ₃	E ₃	Log A ₄	E ₄
	(s^{-1})	kJ/mol	(s^{-1})	kJ/mol	(s^{-1})	kJ/mol	(s^{-1})	kJ/mol
7510	9,38	169,00	11,80	162,12	0,79	59,89	15,10	251,67
7510 6P 2EG	3,19	103,08	9,54	179,05	2,64	66,31	18,57	254,86
7510 6P 2HM	11,26	192,83	15,40	205,33	2,35	71,30	11,44	192,45
7510 6P 2HM 2EG	6,28	120,00	11,56	219,47	2,17	74,00	22,14	278,60

Tableau III.6 : Valeurs du facteur pré exponentiel et de l'énergie d'activation pour les 7510obtenues lors de la simulation.

La dégradation oxydante des polymères implique la présence radicaux hydroperoxydes dans les étapes de dégradation. La réaction entraînant la dépolymérisation du polypropylène par l'oxygène a une énergie d'activation de l'ordre de 80-190kJ/mol [15][16], ce qui concorde avec les valeurs obtenues pour la première étape.

La réaction 3 peut être attribuée à la décomposition moléculaire des hydroperoxides, l'énergie d'activation de cette réaction étant de l'ordre de 67-72 kJ/mol [17]-[19] ce qui est assez proche des valeurs obtenues avec le modèle.

Les étapes 2 et 4 peuvent être attribuées à une réaction d'oxydation du char transitoire. Les valeurs d'énergie d'activation relevées sont similaires à d'autres études [20][21].

II.4 Validation du modèle cinétique

Pour vérifier la viabilité de notre modèle les dégradations du 108MF97 et du 7510 ont été simulées dans les conditions oxydantes suivantes :

- rampe de chauffe de 25°C à 235°C à une vitesse de 20°C/min
- isotherme à 235°C pendant 80 minutes (235°C étant la température d'extrusion de nos produits)

Les Figures III.9 et III.10 permettent de comparer les courbes expérimentales et simulées obtenues. L'écart entre les courbes étant faible, le modèle obtenu semble prédire de façon précise la dégradation des polymères 108MF97 et 7510 pour des conditions isothermes.



Figure III.9 : Comparaisons des courbes expérimentale et simulée du 108MF97 lors d'une isotherme à 235°C pendant 80 minutes



Figure III.10 : *Comparaisons des courbes expérimentale et simulée du 7510 lors d'une isotherme à 235°C pendant 80 minutes*

Cette approche a également été appliquée aux polymères recyclés et pollués recyclés mais nous avons choisi de ne présenter que les valeurs des énergies d'activation et du facteur préexponentiel (Tableaux III.5 et III.6). Les autres courbes sont présentées en Annexe 3.

II.5 Influence des polluants sur la dégradation

Les Figures III.11 et III.12 comparent les courbes simulées des polymères vierges, recyclés et pollués recyclés pour une isotherme à 235°C (température d'extrusion de nos matériaux) durant 250 minutes.



Figure III.11 : Dégradation des 108MF97 lors d'une isotherme à 235°C durant 250 minutes



Figure III.12 : Dégradation des 7510 lors d'une isotherme à 235°C durant 250 minutes
Dans ces conditions et dans le cas du 108MF97, la dégradation du polymère vierge débute plus rapidement que tous les autres polymères pollués. De plus, la présence de l'huile moteur seule augmente manifestement la stabilité thermique du polymère.

Skachkova [22] en étudiant les systèmes PP/EPD (ethylène-propylène-diène élastomère)/huile a montré, à l'aide de la microscopie à force atomique, que lors de traitement thermique une structure multicouche se forme près de la surface du polymère. D'après Skachkova, cette structure pourrait gêner la diffusion de l'oxygène au sein du polymère et ainsi empêcher la majeure partie du polymère thermoplastique de se dégrader. Ce phénomène appuyé par la présence de minéraux dans notre huile qui favorisent la stabilité peut expliquer l'effet observé pour le polymère pollué recyclé à l'huile moteur.

A l'inverse, l'ajout de polluants au sein du 7510 déstabilise la structure de celui ci. En effet, la Figure III.12 montre que la présence d'éthylène glycol entraîne une forte déstabilisation thermique du 7510. Cette déstabilisation est moindre pour le polymère pollué à l'huile moteur mais aussi pour le matériau contenant les deux polluants même si ces formulations restent moins stables que le polymère d'origine. Ainsi, les polluants semblent être néfastes pour cette structure PP/ EPDM/ talc, qui est, comme nous l'avons vu précédemment, à la base stabilisée par la présence de talc. Nous pouvons supposer que ce talc perturbe la formation de la structure multicouche proposée par Skachkova [22].

La cinétique de dégradation a permis, à l'aide d'un modèle cinétique simple, de quantifier les étapes de dégradation de nos matériaux. De plus, le modèle validé rend possible l'étude de la dégradation des matériaux dans diverses conditions expérimentales (montée en température à des vitesses différentes, isotherme...), ce qui peut être utile d'un point de vue industriel.

III. Stabilité thermique

III.1 Méthodologie de la stabilité thermique

A partir des analyses thermogravimétriques, il est possible de déterminer si d'éventuelles interactions existent entre les différents composés d'une formulation.

Pour ce faire, des courbes de différence de masses résiduelles des formulations sont tracées en fonction de la température. Elles sont calculées comme la différence entre l'ATG expérimentale et l'ATG théorique qui est obtenue par combinaison linéaire des ATG expérimentales des constituants pris séparément pondérées par leurs pourcentages massiques :

$$\Delta(\mathbf{M}(\mathbf{T})) = \mathbf{M}_{\exp}(\mathbf{T}) - \mathbf{M}_{\text{théo}}(\mathbf{T})$$
(11)

Avec :

 $M_{exp}(T)$: masse résiduelle expérimentale de la formulation en fonction de la température $M_{théo}(T)$: masse résiduelle calculée comme indiqué par la formule suivante $M_{theo}(T) = \sum_{i=1}^{n} x_i M_i(T)$ où xi représente le taux de charge massique en constituant i et Mi la

masse résiduelle expérimentale du constituant i en fonction de la température.

Ces courbes révèlent les interactions existantes (si elles existent) entre les différents composés. Une courbe de différence de masse positive indique que le résidu intermédiaire est plus important en réalité que dans la simulation, donc qu'il existe une synergie favorable à la stabilité entre les matériaux en présence. Dans le cas contraire la courbe de différence de masse est négative.

III.2 Conditions expérimentales

Pour réaliser les ATG expérimentales, chaque produit a été soumis à une montée en température de l'ambiante à 800°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min pour une masse de 10,5mg \pm 0,1mg placée dans une nacelle en alumine. Les expériences ont été faites sous un flux d'air (100mL/min) à l'aide d'une TA SDT Q600.

III.3 Résultats des différences de masse

Il est dorénavant possible de quantifier l'effet de chaque polluant sur les différents polymères en sachant que si la différence de masse est positive, le polluant a un effet stabilisant au sein du polymère.

III.3.1 Effet de l'huile moteur

Dans un premier temps, l'effet de l'huile moteur sera analysé. Les Figures III.13 et III.14 représentent les courbes des différences de masses pour le 108MF97 et le 7510, pollués à l'huile moteur.

En ce qui concerne l'étude du 108MF97, l'huile moteur a un effet stabilisant pour une température comprise entre 230 et 422°C. En deçà de cette température l'huile moteur n'influe pas sur le polymère et au delà, il déstabilise légèrement le matériau (différence de - 1,45% au maximum).



Figure III.13 : Courbes ATG expérimentale et théorique et différence de masse du 108MF97 pollué recyclé à l'huile moteur

Dans le cas du 7510, nous notons une déstabilisation de la structure dès 227°C ; cette déstabilisation se poursuit jusque 387°C pour ensuite mener à une stabilisation.



Figure III.14 : *Courbes ATG expérimentale et théorique et différence de masse du 7510* pollué recyclé à l'huile moteur

III.3.2 Effet de l'éthylène glycol

L'effet de l'éthylène glycol sur les polymères est semblable à celui recensé pour l'huile moteur. En effet, la Figure III.15 montre que dans le cas du 108MF97, l'éthylène glycol stabilise thermiquement le polymère et cela dès l'ambiante. Cette stabilisation à l'ambiante (de 25 à 83°C) s'explique par le fait que la courbe théorique représente dans cette gamme de température la dégradation de l'éthylène glycol seul, or, cette dégradation est rapide comme

nous avons pu le voir lors de l'étude des ATG des polluants au cours du Chapitre 2. Toutefois, il existe une stabilisation assez nette pour la gamme de température allant de 228 à 416°C, même si elle est moindre que celle observée dans le cas de l'huile moteur (9,7% au maximum au lieu des 11,25% pour l'huile moteur).



Figure III.15 : *Courbes ATG expérimentale et théorique et différence de masse du 108MF97* pollué recyclé à l'éthylène glycol

En ce qui concerne le 7510, la Figure III.16 montre que tout comme pour l'huile moteur, l'éthylène glycol entraîne une déstabilisation du polymère. Cette déstabilisation commençant vers 228°C est assez conséquente puisque l'effet déstabilisant est de l'ordre de 10,9%. Suite à cet effet une légère stabilité avec un maximum de 0,6% à 478°C est observable, mais elle reste toutefois négligeable.



Figure III.16 : Courbes ATG expérimentale et théorique et différence de masse du 7510 pollué recyclé à l'éthylène glycol

III.3.3 Effet des deux polluants

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à l'effet des deux polluants simultanément. Les Figures III.17 et III.18 montrent qu'il existe une stabilité dès l'ambiante et cela pour les deux polymères, ceci étant dû à la présence d'éthylène glycol, comme nous l'avons vu ci-dessus. Dans le cas du 108MF97, une stabilité thermique est observée entre 222 et 420°C. Cette stabilité est un peu plus importante que dans le cas de l'éthylène glycol mais inférieure à celle induite par l'huile moteur. De plus, la déstabilisation débutant à 420°C résulte des deux déstabilisations observées lors de l'étude des polluants seuls.



Figure III.17 : Courbes ATG expérimentale et théorique et différence de masse du 108MF97 pollué recyclé à l'huile moteur et à l'éthylène glycol

En ce qui concerne le 7510, une déstabilisation est amorcée dès 233° C pour atteindre un maximum de -7,6% à 409°C puis une légère stabilisation apparaît vers 420°C. Si nous comparons ces effets à ceux des polluants seuls, nous constatons que l'effet déstabilisant de l'éthylène glycol est légèrement atténué par l'effet de l'huile moteur.



Figure III.18 : Courbes ATG expérimentale et théorique et différence de masse du 7510 pollué recyclé à l'huile moteur et à l'éthylène glycol

Finalement, l'étude de la différence de masse peut être mise en parallèle avec l'analyse de la cinétique de dégradation. En effet, les effets de stabilisation ou de déstabilisation concordent avec les résultats obtenus lors de l'étude de l'isotherme faite à 235°C. Dans le cas du 108MF97, tous les polluants permettent d'améliorer la stabilité thermique du polymère, la meilleure stabilisation étant obtenue pour la pollution à l'huile moteur, alors que comme constaté lors de l'étude cinétique, les pollutions ont un effet néfaste sur le polymère 7510 puisque pratiquement aucune stabilisation n'est relevée lors de l'étude des différences de masses.

IV. Conclusion

Cette étude portant sur les analyses cinétiques de nos produits a permis d'approfondir et de corroborer les résultats obtenus lors du Chapitre précédent.

En effet, il a été démontré, grâce à la cinétique de cristallisation, que l'éthylène glycol modifie bien le processus de cristallisation, visible par une diminution de la température de cristallisation, ainsi que la forme des germes de la matrice polypropylène du polymère choc 108MF97, ce processus étant encore retardé lors de la présence des deux polluants. Toutefois, il est à noter que le 7510 n'est en aucun cas affecté par ces polluants.

De plus, la cinétique de cristallisation rend possible la prédiction de la structure cristalline du matériau selon les conditions de mise en œuvre.

D'autre part, la cinétique de dégradation ainsi que l'étude des différences de masses ont mis en évidence le fait que les polluants apportent une certaine stabilité thermique pour le 108MF97 tandis qu'ils sont néfastes pour le polymère 7510. Ces deux études cinétiques permettent de proposer des modèles prédictifs validés intéressants. Industriellement parlant, nous pouvons par exemple élargir la cinétique de dégradation à d'autres températures d'extrusion.

Ainsi, ces deux études montrent que même si le recyclage est possible pour les deux polymères 108MF97 et 7510, celui qui présente un intérêt majeur est le 108MF97 puisque non seulement le recyclage modifie peu ses propriétés mais en plus, si nous envisageons le recyclage de ce polymère pollué, il apporte une certaine stabilité thermique par rapport au polymère initial.

C'est pourquoi dans la dernière partie de notre étude nous nous focaliserons sur ce matériau en essayant d'améliorer sa résistance au feu, ce en lui ajoutant des ignifugeants classiques.

V. Références bibliographiques

- [1] A.J. Lovinger, *Microstructure and unit-cell orientation in α-polypropylene*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 21, 97-110, **1983**.
- [2] M. Avrami, *Kinetics of phase change*, Journal of Chemical Physics, 8, 212-224, **1940**.
- [3] S. Nandi, A.K. Ghosh, *Crystallization kinetics of impact modified polypropylene*, Journal of Polymer Research, 14, 387-396, **2007**.
- [4] A. Jeziorny, *Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC*, Polymer, 19, 1142, **1978**.
- [5] A.W. Coats, J.P. Redfern, *Kinetic parameters from thermogravimetric data*, Nature, 201, 68-69, **1964**.
- [6] H.H. Horowitz, G. Metzger, *A new analysis of thermogravimetric traces*, Analytical Chemistry, 10, 1464-1468, **1963**.
- [7] H.L. Friedman, *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry*, Journal of Polymer Sciences, 6, 183, **1965**.
- [8] T.Ozawa, Bulletin Chemical Society of Japan, 38, 188, **1965**.
- [9] J. Opfermann, *Kinetic Analysis using multivariate non-linear regression*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 60, 641-658, **2000**.
- [10] J. Zsako, *Kinetic Analysis of thermogravimetric data*, Journal of Physical Chemistry, 72, 2406, **1968**.
- [11] G.S. Senum, R.T. Yang, *Rational Approximations of the Integral of the Arrhenius Function*, Journal of Thermal Analysis., 11, 445, **1977**.
- [12] Y.L. Luke, Mathematical functions and their approximations, Academic Press, 1975.
- [13] J. Opfermann, E. Kaisersberger, H.J. Flammersheim, Model-free analysis of thermoanalytical data-advantages and limitations, Thermochimica Acta, 391, 119, 2002.
- [14] J.D. Sewry, M.E. Brown, "Model-free" kinetic analysis, Thermochimica Acta, 390, 217, 2002.
- [15] J.D. Peterson, S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Kinetics of the thermal and thermo*oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene), Macromolekulare Chemie, 202, 775, **2001**.
- [16] B. Dickens, Thermal degradation study of isotactic polypropylene using factor-jump thermogravimetry, Journal of Polymer Sciences. Part A: Polymer Chemistry, 20, 1169-1183, 1982.
- [17] J.C.W. Chien, J.K.Y. Kiang, *Polymer reaction. 9. Effect of polymer-bound chromium* on oxidative pyrolysis of poly(propylene), Macromolecules, 13, 280, **1980**.
- [18] J.C.W. Chien, J.K.Y. Kiang, *Polymer reactions 8. Oxidative pyrolysis of poly(propylene)*, Makromolekulare Chemie, 118, 47, **1980**.

- [19] J. Rychly, L. Matisova-Rychla, K. Csmorova, L. Achimsky, L. Audouin, A. Tcharkhtchi, J. Verdu, *Kinetics of mass changes in oxidation of polypropylene*, Polymer Degradation and Stability, 58, 269, **1997**.
- [20] S.V. Vyazovkin, V.V. Bogdanova, I.A. Klimovtsova, A.I. Lesnikovich, *Invariant kinetic parameters of polymer thermolysis. III. The influence of a fire-retardant additive on polypropylene thermolysis*, Journal of Applied Polymer Sciences, 42, 2095, **1991**.
- [21] M. Day, J.D. Cooney, M. MacKinnon, *Degradation of contaminated plastics: a kinetic study*, Polymer Degradation and Stability, 48, 341-349, **1995**.
- [22] V.K. Skachkova, N.A. Erina, L.M. Chepel, E.V. Prut, *Thermooxidative stability and morphology of polypropylene-rubber-paraffin oil blends*, Vysokomolec., 45, 2040, 2003

CHAPITRE 4

REACTIONS AU FEU

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
I.1 Produits commerciaux utilises	
I.2 Mise en œuvre	
I.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	
I.3.1 Analyse par microsonde électronique	
I.3.2 Calorimètre à cône	
I.3.3 Suivi du gonflement par caméra infrarouge/mesure des gradients de	températures
I.3.4 Analyse Thermogravimétrique (ATG)	
1.3.5 Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF)	
1.3.6 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de l'état solide	
II. CARACTERISATION DES MATERIAUX	
II.1 DISPERSION DES CHARGES	
II.2 ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES (ATG)	
II.2.1 Effet du recyclage	
II.2.2 Effet de la pollution à l'huile moteur	
III. REACTION AU FEU	
III.1 CALORIMETRE A CONE	
III.1.1 Effet du recyclage	
III.1.2 Effet de l'huile moteur	
III.2 EVOLUTION DE LA STRUCTURE	
IV. CARACTERISATIONS PHYSIQUES	
IV 1 Suivi du gonei ement par camera infrarouge	146
IV 1 1 Effet du recvelage	149
IV.1.2 Effet de l'huile moteur	
IV.2 MESURE DU GRADIENT THERMIOUE	
IV.2.1 Effet du recyclage	
IV.2.2 Effet de l'huile moteur	
V. CARACTERISATIONS CHIMIQUES	
V 1 INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (IRTF)	160
V 2 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) DE L'ETAT SOLIDE	162
$V.2.1 RMN du^{13}C.$	
$V.2.2 RMN du^{31}P.$	
$V.2.3 RMN du^{11}B.$	
VI. DISCUSSION GENERALE/ CONCLUSION	
VI 1 BEACTION ALLEELI DI 109ME07	171
VI.1 1 Effet du nobenhasendate d'ammonium	1/1
VI.1.1 Effet du borate de zinc	
VI 2 REACTION ALLEFU DU 108MF97 6P	173
VI.2.1 Effet du polyphosphate d'ammonium	
VI.2.2 Effet du borate de zinc	
VI.3 REACTION AU FEU DU 108MF97 6P 2HM	
VI.3.1 Effet du polyphosphate d'ammonium	
VI.3.2 Effet du borate de zinc	
VII. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

Les polyoléfines, dont le polypropylène, sont grandement utilisées dans divers domaines d'application : transport, revêtements de sols, bâtiments, matériels électriques...En particulier, l'utilisation des polypropylènes est en pleine expansion, en raison notamment de leur faible coût. De plus, le polypropylène grâce à son aptitude au recyclage peut être envisagé comme une source « quasi inépuisable » de matériau pour ces différents secteurs.

Toutefois, ces secteurs doivent répondre à des normes de sécurité en matière de feu [1]. Or, le polypropylène est un produit inflammable, il est donc nécessaire de lui ajouter des charges ignifugeantes afin de lui conférer des propriétés de résistance au feu permettant une plus-value commerciale non négligeable.

Afin d'apporter cette propriété « retard au feu » supplémentaire au polypropylène, notre étude va porter sur la réaction au feu du polypropylène choc, le 108MF97, utilisé précédemment. Pour satisfaire aux exigences industrielles, la voie d'ignifugation choisie est celle de l'incorporation en masse de retardateur de flamme. Quant aux ignifugeants utilisés, ils se devaient d'être commercialement disponibles. Le polyphosphate d'ammonium (APP), qui engendre le phénomène d'intumescence et le borate de zinc (ZB), agent de synergie potentiel, ont donc été retenus.

Dans un premier temps, nous présenterons les produits commerciaux choisis et les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude. Ensuite, nous étudierons la réaction au feu des formulations réalisées avant de les caractériser physiquement et chimiquement. Enfin, une discussion basée sur les caractérisations physiques et chimiques sera présentée pour analyser l'effet des additifs FR, du recyclage et de la présence de polluants sur le polymère.

Nous tenons à préciser que notre étude porte sur un sujet original puisque, à notre connaissance, aucun travail portant sur l'ignifugation d'un polypropylène recyclé n'a été traité.

I. Matériaux et techniques expérimentales

I.1 Produits commerciaux utilisés

La matrice polymère utilisée dans cette étude est le polypropylène choc 108MF97 présenté et caractérisé dans le chapitre 2.

Les différents additifs retard au feu (FR) utilisés sont présentés dans le Tableau IV.1.

Additif	if Fournisseur commercial		Notation	
Polyphosphate d'ammonium enrobé d'un composé azoté	Exolit AP 765	Clariant	APP	
Borate de zinc	Firebrake ZB	US Borax Inc.	ZB	

Tableau IV.1 : Additifs FR utilisés dans les formulations

L'APP présente des maillons élémentaires phosphates dont la composition est illustrée par la Figure IV.1. La longueur des chaînes peut varier entre n=100 et n=3000. Ce composé renferme une quantité importante d'azote (\approx 18%) et de phosphore (\approx 21%).



Figure IV.1 : Formule du polyphosphate d'ammonium.

L'APP existe sous différentes formes cristallographiques [2]. La forme I peut être obtenue par chauffage d'un mélange équimolaire d'orthophosphate d'ammonium et d'urée sous ammoniac à 280°C. La forme cristalline II, de symétrie orthorhombique, est facilement obtenue par chauffage de la forme I entre 200 et 375°C. La forme III est une forme intermédiaire qui apparaît lors du passage de la forme I à la forme II. La structure de l'APP IV est monoclinique; celle de la forme V, orthorhombique. Les formes commercialement disponibles de l'APP sont les formes I et II. La différence majeure entre les deux formes cristallines I et II réside en une longueur des chaînes de polyphosphate différentes. La forme I a un enchaînement de tétraèdres PO_3^- plus petit (50 à 200) que la forme II enrobé d'un agent azoté. Il s'agit d'un additif intrinsèquement intumescent. L'APP est la source acide et l'agent d'enrobage est un isocyanurate de tris(2-hydroxyethyl) qui joue le rôle à la fois d'agent charbonisant et d'agent gonflant. L'isocyanurate est lié avec une résine époxyde [3]-[7]. Ainsi le produit final contient 21% de phosphore et 18% d'azote.

Le Firebrake ZB que nous utilisons a déjà été étudié par Shen et al [8]. Il contient plus de 99% de borate de zinc sous la forme 2 ZnO, 3 B_2O_3 , 3.5 H_2O .

La structure moléculaire du borate de zinc, représentée sur la Figure IV.2, a été mise en évidence par cristallographie [9][10] :



Figure IV.2 : Structure moléculaire du Firebrake ZB [8]

Le Firekrake ZB est fréquemment utilisé au sein du PVC, du polyamide, de polyoléfines et d'élastomères.

Le borate de zinc s'est révélé être un agent de synergie efficace en présence d'APP [11][12] pour des taux de ZB faibles.

I.2 Mise en œuvre

La préparation des échantillons est faite par malaxage. Ce procédé de mise en œuvre rapide permet d'optimiser le temps de préparation des formulations par rapport à la quantité de matière nécessaire à la réalisation des tests feu. Un grand nombre de formulations peut ainsi être réalisé en un temps acceptable avec une bonne représentativité de l'échantillon.

Les formulations préparées par malaxage sont détaillées dans le Tableau IV.2. Elles ont été réalisées afin de mettre en évidence l'influence du taux de charge sur les propriétés feu mais

également d'étudier l'action potentielle du borate de zinc en tant qu'agent de synergie dans des formulations intumescentes [11][13]. De plus, cette étude va permettre de mettre en exergue d'éventuels effets dus au recyclage et/ou aux polluants sur la réaction au feu.

Formulations	Polymères (%)	APP (%)	ZB (%)
108MF97	100	-	-
108MF97 10APP	90	10	-
108MF97 9APP 1ZB	90	9	1
108MF97 8APP 2ZB	90	8	2
108MF97 20APP	80	20	-
108MF97 19APP 1ZB	80	19	1
108MF97 18APP 2ZB	80	18	2
108MF97 6P	100	-	-
108MF97 6P 10APP	90	10	-
108MF97 6P 9APP 1ZB	90	9	1
108MF97 6P 8APP 2ZB	90	8	2
108MF97 6P 20APP	80	20	-
108MF97 6P 19APP 1ZB	80	19	1
108MF97 6P 18APP 2ZB	80	18	2
108MF97 6P 2HM	100	-	-
108MF97 6P 2HM 10APP	90	10	-
108MF97 6P 2HM 9APP 1ZB	90	9	1
108MF97 6P 2HM 8APP 2ZB	90	8	2
108MF97 6P 2HM 20APP	80	20	-
108MF97 6P 2HM 19APP 1ZB	80	19	1
108MF97 6P 2HM 18APP 2ZB	80	18	2

Tableau IV.2 : Liste des formulations préparées par malaxage

Un malaxeur de laboratoire de type Brabender 350/EH muni de rotors pour thermoplastiques du type modèle-à-cylindres a été utilisé (Figure IV.3). Les conditions de mélange suivantes ont été choisies : une température de malaxage de 190°C, une vitesse de rotation des rotors de 50 rpm, un temps de séjour de 12 minutes après introduction des constituants des matériaux.



a : Malaxeur Brabender b : Intérieur du malaxeur **Figure IV.3 :** Malaxeur Brabender utilisé dans l'étude

Les matériaux sont refroidis en sortie de malaxage et sont ensuite moulés sous forme de plaques aux dimensions (100x100x3) mm³ avec une presse Daragon (Figure IV.4) à une température de 190°C et sous une pression de 10kN pendant 3 minutes puis 40kN durant 5 minutes. Le refroidissement se fait à l'aide d'une circulation d'eau.



Figure IV.4 : *Presse hydraulique*

Les plaques ainsi obtenues seront soumises au calorimètre à cône.

Une fois formulés, nos échantillons seront soumis à diverses techniques de caractérisations, présentées ci-dessous.

I.3 Techniques de caractérisation

I.3.1 Analyse par microsonde électronique

La microsonde électronique (en anglais *electron probe microanalyser*, EPMA) représentée Figure IV. 5 est une méthode d'analyse élémentaire inventée en 1951 par Raimond Castaing. Elle consiste à bombarder un échantillon avec des électrons, et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation afin d'en connaître sa composition exacte. Les électrons frappent l'échantillon à analyser sur 1 μ m³ environ avec une énergie d'impact qui peut varier de quelques centaines d'eV jusqu'à 30 keV. Les photons X émis par l'échantillon sous l'impact des électrons sont analysés par des spectromètres à rayons X de type WDS (dispersion de longueur d'onde).



Les échantillons ont été polis à -120°C sur un ultra microtome de type Leica UCT muni d'une lame en diamant de chez Diatome puis « revêtus » de carbone dans un évaporateur à carbone de type Bal-Tec SCD005.

Une microsonde électronique (EPMA) de type Cameca SX100 a été utilisée pour l'imagerie en microscopie électronique à balayage et la détection des éléments phosphore (P) et zinc (Zn). Les images en électrons rétrodiffusés (BSE) ont été réalisées à 6keV, 20 nA et la détection des éléments P et Zn a été réalisée à 6keV, 20nA. Le cristal utilisé pour détecter la raie K_{α} de P et Zn est un cristal de type Phtalate Acide de Thallium (TAP).

I.3.2 Calorimètre à cône

Le calorimètre à cône a déjà été présenté lors du Chapitre 2 (paragraphe III.2).

Les essais ont été réalisés en position horizontale sur des plaques de dimensions (100 x 100x 3) mm³. Nous soumettons l'échantillon à une puissance calorifique de 35kW/m² (soit 400°C environ à la surface du matériau). Pour tous les essais effectués, l'ignition a été provoquée en utilisant une électrode.

I.3.3 Suivi du gonflement par caméra infrarouge/mesure des gradients de températures

Ces tests s'inscrivent dans le même registre que celui du calorimètre à cône. En effet, pour ces deux tests, réalisés simultanément, l'échantillon est soumis à un flux de chaleur émis par le calorimètre à cône. Les essais sont réalisés à une irradiance de 35kW/m².

Le dispositif expérimental mis en place pour réaliser les deux tests est présenté sur la Figure IV. 6.



Figure IV. 6: *Dispositif expérimental pour la mesure de l'expansion dynamique par thermographie infrarouge et la mesure des gradients de températures.*

Le suivi du gonflement se fait à l'aide d'une caméra infrarouge. Cette caméra permet de visualiser en temps réel l'expansion du char formé. La caméra est positionnée sur le côté de la plaque permettant d'obtenir une vue de profil (unidimensionnelle).

La caméra utilisée est une caméra thermique AM40 commercialisée par la société FLIR. Les rayonnements infrarouge émis par l'échantillon sont détectées par l'objectif de la caméra composé d'un élément en Mercure Cadmium Tellurure (HgCdTE) couvrant une bande spectrale de 8 à 12µm. La plage thermique de la caméra sélectionnée est comprise entre 100°C et 1500°C. Les images obtenues sont ensuite traitées à l'aide du logiciel ThermaCam ce qui nous permet de suivre le gonflement du char en fonction du temps après analyse d'images (Figure IV. 7). Le traitement d'image consiste à graduer les images fournies par la caméra infrarouge par tranches comme le montre la Figure IV.7 (b). Une tranche correspond à une hauteur réelle de 3mm, déterminée grâce à l'épaisseur de la plaque de polymère (Figure IV.7 (a)). Il est de ce fait possible de déterminer à tout moment l'épaisseur du char et sa hauteur de gonflement maximum (Figure IV.7 (c)).



Temps

Figure IV. 7: Suivi du gonflement du char par caméra infrarouge et analyse d'images

En ce qui concerne la mesure des gradients thermiques, la température peut être mesurée à l'aide de thermocouples de type K de diamètre 0,5mm disposés à la surface et/ou à l'intérieur du matériau. La mesure de température à l'aide de thermocouple est une mesure de contact. Les mesures de températures nécessitent un contact intime entre le thermocouple et le matériau. L'utilisation de thermocouples de type K constitué des métaux Nickel-Chrome permet d'avoir une plage de mesure de température allant de 0°C à 1100°C avec une précision de 1,5%.

La plaque est perforée en son centre de manière à disposer les thermocouples à un même emplacement à des hauteurs différentes. De cette façon, chaque thermocouple reçoit le même flux thermique. Généralement un thermocouple est placé à l'interface réfractaire/plaque, enfin deux autres thermocouples sont respectivement placés à la surface (interface plaque/air) et à 10 mm au dessus de la surface de la plaque. La Figure IV.8 montre la position de ces thermocouples lors des expériences.



Figure IV. 8: Schéma du positionnement des thermocouples

Lors de la dégradation du matériau, une couche intumescente se développe au dessus du substrat et l'enregistrement de l'évolution de la température en différents points du matériau permet d'évaluer la protection thermique apportée par cette couche.

I.3.4 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Une thermobalance SDT Q600 de chez TA Instruments est utilisée pour réaliser les analyses thermogravimétriques. Une vitesse de chauffe de 10° C/min a été employée pour balayer une gamme de température allant de l'ambiante à 800°C. Les analyses ont été réalisées sous flux d'air (débit de 100 mL/min) pour simuler des conditions d'oxydation. Des échantillons de poudre de 10,5 mg à ± 0,1 mg sont placés dans des creusets en alumine ouverts.

I.3.5 Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF)

Les spectres IR sont enregistrés dans la gamme spectrale 400 - 4000 cm⁻¹ à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet de type 400D piloté par le logiciel OMNIC. Les analyses sont réalisées avec un module ATR mono-réflexion (Dura SamplIR II, SensIR, cristal diamant). Le nombre de balayages est fixé à 32, avec une résolution de 4 cm⁻¹.

I.3.6 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de l'état solide

La RMN à l'état solide s'avère un outil particulièrement efficace pour mettre en évidence les changements d'environnement chimique dans un matériau donné.

Les mesures en RMN ³¹*P* sont réalisées sur un spectromètre Bruker Avance II 400 avec une sonde de 4 mm contenant un rotor en zircone subissant une vitesse de rotation de 12,5 kHz. Pour toutes les expériences, un délai entre chaque impulsion de 60 secondes est choisi à cause des temps de relaxation relativement longs de nos composés phosphorés (entre 10 secondes et 500 secondes). Les spectres résultent de l'accumulation de 128 scans. La référence utilisée pour la mesure des déplacements chimiques est H₃PO₄ à 85 % en solution aqueuse.

*Les mesures en RMN*¹¹*B* sont réalisées sur le même spectromètre que précédemment. Pour tous les échantillons, le délai entre chaque impulsion est fixé à 10 secondes et en imposant une vitesse de rotation de 8 kHz. Un minimum de 256 scans est accumulé afin de diminuer le ratio signal/bruit.

Les mesures en RMN ¹³*C* sont réalisées sur le même spectromètre que précédemment avec une sonde 7 mm avec polarisation croisée ${}^{1}\text{H}{-}{}^{13}\text{C}$ et découplage dipolaire avec MAS (vitesse de rotation 10 kHz). Un délai de 5 s est accordé entre chaque impulsion pour permettre la relaxation des protons. Le nombre de scans est fixé à 256. La référence utilisée pour référencer les déplacements chimiques est le tétraméthylsilane (TMS).

Les matériaux ainsi que les techniques utilisées lors de cette étude étant présentés, il est nécessaire dans un premier temps de caractériser les formulations obtenues.

II. Caractérisation des matériaux

II.1 Dispersion des charges

La première étape de notre caractérisation est d'étudier la dispersion des charges au sein de la matrice. Nous avons utilisé une microsonde électronique car elle permet d'analyser les éléments de manière plus précise qu'un MEB couplé à une microanalyse de type EDX.

L'analyse faite par microsonde permet, par détection d'éléments, de distinguer les différentes espèces formant le matériau.

La Figure IV.9, qui est une image électrons rétrodiffusés (BSE) obtenue par microsonde, présente la morphologie de dispersion des charges observée dans l'échantillon 108MF97 20APP. Nous relevons deux formes différentes de particules au sein de la matrice : des particules gris claires et d'autres plus sombres. Or cette image BSE présente un contraste chimique ; plus un atome a une masse atomique élevée plus il apparaitra clair sur le cliché. Ainsi, les particules noires peuvent être assimilées aux nodules d'élastomères (pointés d'une flèche rouge) tandis que les particules blanches sont sûrement les particules d'APP (pointées d'une flèche verte) puisque la masse atomique du phosphore est supérieure à celle du carbone.



Figure IV.9 : Image obtenue à la microsonde du 108MF97 20APP

Pour confirmer l'observation, une détection du phosphore a été réalisée le long de la flèche jaune (sur la Figure IV.9) afin d'obtenir le profil de répartition du phosphore (Figure IV.10) au sein du matériau et ainsi détecter formellement les particules d'APP.



Figure IV. 10 : (a) : Schéma de l'expérience de balayage (mat : matrice ; part : particule blanche) ; (b) profil du phosphore obtenu lors du balayage.

L'analyse du profil confirme bien les hypothèses avancées lors des observations de l'image électro-diffusée puisque le phosphore n'est relevé que dans les particules blanches.

L'analyse des images montre donc que les nodules d'EPR et les particules d'APP ont des diamètres moyens respectifs de 15-20 μ m et 10 μ m. De plus, l'imagerie révèle que les particules d'APP ont une répartition homogène au sein de la matrice.

Une autre analyse a été réalisée sur le polymère 108MF97 19APP 1ZB. L'image obtenue (Figure IV.11) présente encore une fois deux types de particules ; de plus, un balayage de la zone représentée par la flèche jaune atteste bien la présence de phosphore uniquement dans les particules blanches. Ce balayage devait aussi dresser le profil du zinc pour nous informer sur la dispersion du borate de zinc. Mais, la raie $L_{\alpha 1}$ du zinc se superposant à la raie $K_{\alpha 2}$ du phosphore, il nous a été impossible d'exciter la raie $K_{\alpha 1}$ du zinc car l'augmentation de la tension induisait la dégradation de l'échantillon. De plus, l'acquisition d'un profil du bore n'a pas été possible puisqu'il nécessitait une augmentation trop importante du courant, ce qui aurait entrainé une dégradation du polymère.



Figure IV.11 : Image obtenue à la microsonde du 108MF97 19APP 1ZB

Les produits obtenus à partir du polymère recyclé et du polymère pollué/recyclé ont aussi été étudiés par microsonde. Il s'avère que les conclusions sont similaires à celles présentées ci dessus (présence de particules d'APP dispersées de manière homogène dans la matrice et observation des nodules d'EPR) mais pour éviter la redondance, nous ne présenterons pas les clichés.

Après avoir étudié la dispersion des charges, il est nécessaire, avant d'évaluer la réaction au feu de nos matériaux, d'analyser la dégradation des matériaux de référence et les formulations. Pour ce faire, nous avons suivi la dégradation thermique dans des conditions dynamiques par analyse thermogravimétrique.

II.2 Analyses Thermogravimétriques (ATG)

Un agent retardateur de flamme peut agir de différentes manières : il peut soit catalyser la dégradation du matériau dans lequel il est incorporé de façon à former un char protecteur, soit ralentir la combustion de la matrice en se décomposant endothermiquement ou encore piéger les radicaux de la flamme en phase gaz conduisant à l'inhibition de la flamme et l'ignition du matériau. Dans tous les cas, un tel additif influe sur la dégradation du matériau.

Afin d'évaluer l'impact de l'ajout d'APP et de ZB dans les matrices 108MF97, recyclées ou polluées, les analyses thermogravimétriques des retardateurs de flammes seuls et incorporés aux polymères ont été effectuées.

La Figure IV.12 présente les courbes d'analyse thermogravimétrique du 108MF97, de l'APP et du ZB.



Figure IV.12 : Courbes ATG du 108MF97, de l'APP et du ZB

Comme démontré au cours du Chapitre 2, la décomposition thermique du 108MF97 se déroule en deux étapes successives ; de plus cette décomposition est similaire pour les polymères recyclé et pollué/recyclé.

La dégradation de l'APP se décompose également en deux étapes. La première se déroule entre 200 et 450°C et conduit à une perte de masse de 35%. Une seconde étape est détectée entre 450 et 800°C correspondant à une perte de masse de 15,5%. Le mécanisme de décomposition de l'APP a fait l'objet de nombreuses études [14]. Il est généralement admis que la première étape de dégradation correspond essentiellement à une libération d'ammoniac et vapeur d'eau. Ceci conduit à la formation d'un acide polyphosphorique réticulé. Ce mécanisme réactionnel est présenté Figure IV.13. Lors de la seconde étape de dégradation, il se produit une évaporation de l'acide polyphosphorique et/ou une déshydratation de l'acide en P_4O_{10} qui se sublime.



Figure IV.13 : Mécanisme de dégradation de l'APP

Le ZB, quant à lui, se dégrade en deux étapes. La première étape, débutant à 300°C et se terminant à 360°C, correspond à une perte de masse de 5%. La deuxième étape se déroulant entre 360°C et 430°C mène à un résidu stable de 87,5%.

D'après Schubert, cette perte de masse globale est due à un dégagement d'eau [10] :

L'étude des formulations faites à partir du 108MF97, de l'APP et du ZB est présentée sur la Figure IV.14; de plus, les valeurs de perte de masse et de délimitation des étapes de dégradation sont relevées dans le Tableau IV.3.



Figure IV.14 : Courbes ATG des formulations faites avec le 108MF97, l'APP et le ZB

	1ère é	tape	2ème ét		
Formulation	gamme de température (°C)	perte de masse (%)	gamme de température (°C)	perte de masse (%)	résidu (%)
108MF97	220-410	94,7	420-500	4,8	0,5
108MF97 10APP	226-455	81,4	455-750	14,1	4,5
108MF97 9APP1ZB	236-442	81,6	442-700	9,1	9,3
108MF97 8APP 2ZB	230-425	84,5	425-700	10,9	4,6
108MF97 20APP	236-448	74,8	448-765	19,9	5,3
108MF97 19APP 1ZB	08MF97 19APP 1ZB 235-422		422-700	13,0	14,5
108MF97 18APP 2ZB	244-417	71,1	417-717	16,3	12,6

Tableau IV.3 : Caractéristiques des étapes de dégradation des formulations 108MF97

Il est à noter que toutes les dégradations des formulations se déroulent en deux étapes apparentes bien distinctes. Nous remarquons, tout d'abord, que l'ajout de charges entraîne une dégradation moins importante du matériau, ce qui se traduit par un résidu final toujours plus important pour les formulations que pour le polymère seul. En outre, plus le taux d'APP dans le matériau est important plus la première étape de dégradation est retardée : cette étape débute à 220°C pour le polymère seul, 226°C pour le polymère avec 10% d'APP et enfin

236°C avec 20% d'APP. Toujours dans ces mêmes conditions, nous observons que la perte de masse est moindre lorsque la proportion en APP augmente. La substitution de l'APP par le ZB amplifie le phénomène décrit ci dessus (par exemple, dans le cas du 108MF97 18APP 2ZB, la première étape de dégradation commence à 244°C et amène une perte de masse de 71,1%).

En outre, en ce qui concerne la deuxième étape de dégradation, le fait de substituer de l'APP par du ZB entraîne une diminution de la perte de masse, cette diminution étant plus probante sur les formulations avec des taux de 10% de FR.

De plus, la présence de borate de zinc permet d'obtenir un résidu haute température relativement important, particulièrement pour les formulations avec un taux de charge de 20% (14,5% de résidu pour le 108MF97 19APP 1ZB et 12,6% pour le 108MF97 18APP 2ZB).

II.2.1 Effet du recyclage

L'étude des dégradations thermiques des formulations 108MF97 6P dans des conditions dynamiques est présentée sur la Figure IV.15, les valeurs obtenues sont répertoriées dans le Tableau IV.4.



Figure IV.15 : Courbes ATG des formulations faites avec le 108MF97 6P, l'APP et le ZB

	1ère é	tape	2ème é		
Formulation	gamme de température (°C)	perte de masse (%)	gamme de température (°C)	perte de masse (%)	résidu (%)
108MF97 6P	220-414	91,2	414-508	8,1	0,7
108MF97 6P 10APP	SMF97 6P 224-422 81,		422-714	13,6	5,0
108MF97 6P 9APP 1ZB 249-419		83,7	419-708	9,9	6,4
108MF97 6P 8APP 2ZB	245-411	79,9	411-707	14,4	5,7
108MF97 6P 20APP	F97 6P 250-451		451-760	12,5	10,5
108MF97 6P 19APP 1ZB	222-458	78,5	458-701	9,9	11,6
108MF97 6P 18APP 2ZB	235-459	75,0	459-698	12,2	12,8

Tableau IV.4 : Caractéristiques des étapes de dégradation des formulations 108MF97 6P

Tout comme dans le cas des formulations précédentes, la dégradation se déroule en deux étapes distinctes. La première conclusion visible est l'écart assez net qui existe entre les résidus finaux des formulations chargées à 10% (environ 5,7% de résidu) et des formulations chargées à 20% (environ 11,6%). D'ailleurs, contrairement à ce que nous avons vu lors de l'étude des formulations à base de polymère de référence, l'effet du borate de zinc sur le résidu final des formulations 108MF97 6P à 20% de charges est beaucoup moins marqué. Ce qui laisse supposer que le rôle du borate de zinc en tant qu'agent de synergie est limité au sein des formulations réalisées avec le polymère recyclé.

Ensuite, l'étude du Tableau IV.4 montre que le 108MF97 6P 20APP semble se dégrader un peu moins rapidement que les autres formulations puisqu'il ne commence à se dégrader qu'à partir de 250°C et qu'il ne mène à un résidu stable qu'à partir de 760°C contrairement aux autres formulations où ce résidu est formé pour une température moyenne de 705°C.

Enfin, le recyclage ne semble pas affecter grandement la dégradation thermique du matériau. Néanmoins nous pouvons remarquer que la deuxième étape de dégradation des formulations avec un taux de charges de 20% est moins importante pour le polymère recyclé que pour le polymère vierge.

II.2.2 Effet de la pollution à l'huile moteur

La dernière étude thermogravimétrique porte sur les formulations réalisées à partir du polymère pollué à l'huile moteur et recyclé. Les courbes de dégradation thermique sont regroupées sur la Figure IV.16 et le Tableau IV.5 dresse les données issues de cette étude.



Figure IV.16 : Courbes ATG des formulations faites avec le 108MF97 6P 2HM, l'APP et le

ZB

Tableau IV.5 : Caractéristiques des étapes de dégradation des formulations 108MF97 6P

 2HM

	1ère é	tape	2ème é		
Formulation	gamme de température (°C)	perte de masse (%)	gamme de température (°C)	perte de masse (%)	résidu (%)
108MF97 6P 2HM	220-425	92,9	425-511	5,3	1,8
108MF97 6P 2HM 10APP	235-458	82,2	458-724	11,8	6,0
108MF97 6P 2HM 9APP 1ZB	242-444	82,2	444-700	9,8	8,0
108MF97 6P 2HM 8APP 2ZB	239-432	86,0	432-693	7,9	6,1
108MF97 6P 2HM 20APP	235-455	79,5	455-745	11,3	9,2
108MF97 6P 2HM 19APP 1ZB	227-451	76,5	451-744	11,0	12,5
108MF97 6P 2HM 18APP 2ZB	245-456	78,5	456-712	10,2	11,3

Les résultats indiquent que la première étape de dégradation est quasi identique pour toutes les formulations hormis la 108MF97 6P 2HM 8APP 2ZB qui montre une perte de masse plus importante que les autres.

Quant à la seconde étape de dégradation, elle semble moins prononcée pour les produits contenant du borate de zinc. En effet, dans le cas où le taux de charge est de 10% d'APP seul, la perte de masse lors de la deuxième étape de dégradation est de 11,8%, cette perte de masse diminuant lorsqu'il y a substitution d'1% ou de 2% d'APP par du ZB (9,8% avec 1% de ZB et 7,9% avec 2% de ZB). Il en est de même pour les formulations ayant un taux de charges de 20%.

Il est également notable que pour un taux de charges constant, la masse de résidu stable la plus importante est obtenue pour les formulations présentant 1% de ZB. Toutefois, tout comme dans le cas des formulations à base de polymère recyclé, la présence de borate de zinc ne permet pas d'accroître le taux de résidu final.

De plus, la pollution à l'huile moteur n'altère en rien la dégradation thermique des formulations par rapport aux formulations obtenues avec le polymère recyclé.

Les analyses thermogravimétriques ont permis d'évaluer l'impact des ignifugeants classiques (APP et ZB), du recyclage et des pollutions sur la stabilité thermique des matériaux à base polypropylène. Ainsi, nous avons pu constater que le processus de recyclage ne modifie pas le schéma de dégradation des formulations (la dégradation se déroulant toujours en deux étapes), cette constatation étant toujours valable lorsque le polymère est pollué et recyclé. Par contre, il semblerait que l'action du borate de zinc diffère selon les formulations. En effet, dans le cas où il est utilisé dans les formulations de référence, ce borate de zinc permet d'obtenir un résidu stable à haute température plus important que pour les produits 108MF97/APP. Ceci montre qu'il existe bien un effet de synergie entre le borate de zinc et le polyphosphate d'ammonium [11] conduisant à un résidu stable. Mais, cet effet de synergie ne se retrouve plus dans le cas où le polymère est recyclé ou pollué/recyclé puisque les résidus de ces formulations n'évoluent pas (ou peu) lors de la substitution d'APP par du ZB. Par contre, nous n'avons pas encore d'explication quant au phénomène amenant à cet effet de synergie limité.

Cependant, stabilité thermique et réaction au feu sont des paramètres bien différents. Il est donc nécessaire de vérifier que la réaction au feu de nos différentes formulations est également améliorée par rapport au polymère sans agent FR.

III. Réaction au feu

III.1 Calorimètre à cône

Les plaques constituées du polymère de référence, plus ou moins chargé d'APP et de ZB ont été soumises au calorimètre à cône afin d'étudier leur réaction au feu.

La Figure IV.17 et le Tableau IV.6 regroupent les courbes et les valeurs obtenues.



Figure IV.17 : Courbes de RHR en fonction du temps pour les formulations à base de

108MF97

	108MF97	108MF97 10APP	108MF97 9APP 1ZB	108MF97 8APP 2ZB	108MF97 20APP	108MF97 19APP 1ZB	108MF97 18APP 2ZB
t _{ignition} (s)	63	28	55	60	35	53	48
1 ^{er} RHR _{max} (kW/m²)	450	147	140	180	60	22	56
2 ^{ème} RHR _{max} (kW/m ²)	-	219	131*	165 [*]	171	53*	85*

Tableau IV.6 : Données relevées sur les courbes obtenues au calorimètre à cône pour lesformulations à base de 108MF97.

* : pic faible ou confondu avec le premier pic

Sur la Figure IV.17, nous pouvons constater que l'ajout de polyphosphate d'ammonium au sein du polymère modifie l'allure générale des courbes de RHR. En effet, le pic caractéristique du 108MF97 est dans tous les cas fortement diminué (réduction minimale de 50%); de plus, nous observons l'apparition d'un second pic. Le premier pic formé, qui présente une valeur de RHR très faible, est dû à l'apparition du char (intumescence) qui va protéger la matière jusqu'au moment où ce char connait une fragilisation de sa structure entraînant une libération de gaz de dégradation issus du polymère restant et/ou de ses produits de réaction (second pic).

Lors des essais au cône calorimètre il avait été observé, avant l'apparition du premier pic, la présence de flammes qui disparaissaient dès la formation du char. Nous pouvons donc supposer que tant que le char n'est pas formé, la dégradation des matériaux se fait dans une atmosphère appauvrie en oxygène, (conditions de pyrolyse) tandis que le reste de la dégradation du matériau est principalement due à une thermo-oxydation.

L'analyse des données du Tableau IV.6 montre que l'ajout d'APP seul a tendance à diminuer fortement le temps d'ignition (baisse du temps d'ignition de 56% pour 10% de charges et de 44% pour 20% de charges). Toutefois, l'APP apporte déjà un bon effet retard au feu puisque il permet une nette diminution du premier pic de RHR (67% pour seulement 10% d'APP et 87% avec l'ajout de 20% d'APP).

La présence d'APP confère de bonnes propriétés feu au polymère puisque le second pic, qui rappelons le est caractéristique de la dégradation partielle du char, n'apparaît qu'au bout de 458 secondes pour le polymère chargé à 10% et au bout de 773 secondes pour celui chargé à 20%.

La substitution d'1% d'APP par le borate de zinc améliore les propriétés barrières thermiques du char. En effet, dans ce cas, les temps d'ignition se rapprochent de la valeur initiale et les valeurs des pics de RHR sont diminuées pour atteindre seulement 1/20^e de la valeur du pic de RHR du polymère de référence dans le cas du 108MF97 19APP 1ZB.

Mais la substitution présente ses limites dès 2% de ZB puisque dans ce cas les valeurs de RHR remontent sensiblement et les performances retard au feu du polymère sont amoindries (mais toujours acceptables dans le cas du 108MF97 18APP 2ZB).

L'ajout d'APP et de ZB au 108MF97 permet donc d'atteindre de bonnes propriétés feu, même si la fenêtre d'efficacité du ZB en tant qu'agent de synergie semble être très étroite : entre 1 et 2%. Les effets de synergies du borate de zinc sur l'APP ont déjà été présentés par Samyn et al. [11] ainsi que Bourbigot et al. et Carpentier et al. [15][16]. Il a été démontré que les réactions entre le ZB et l'APP amènent à la formation de borophosphates et de phosphates de zinc qui stabilisent les espèces phosphorées.

III.1.1 Effet du recyclage

La Figure IV.18 et le Tableau IV.7 présentent les résultats obtenus lors des expériences effectuées au calorimètre à cône pour le polymère choc recyclé et ignifugé.



Figure IV.18 : *Courbes de RHR en fonction du temps pour les formulations à base de 108MF97 6P*

Comme dans le cas des formulations à base de 108MF97, l'ajout d'APP améliore fortement la tenue au feu du polymère recyclé. De plus, le fait d'utiliser un polymère recyclé permet d'obtenir de meilleures propriétés que dans le cas du produit de référence.

En effet, dans le cas où l'APP est présent à un taux de charge de 10%, nous observons une légère augmentation du temps d'ignition (10 secondes, soit environ 36%), et une diminution des valeurs des pics de RHR, respectivement de l'ordre de 21% et de 31% pour les premier et second pics.

Ces résultats sont vérifiés pour un taux de charge d'APP de 20% puisque là aussi une diminution des deux pics de RHR est observée (40% et 23%). En outre, le second pic de RHR apparaît plus tard que dans le cas du polymère de référence, ce qui peut laisser supposer que la dégradation totale du polymère protégé par le char s'effectue moins rapidement.

Toutefois, l'effet bénéfique du ZB observé lors de l'étude des formulations à base de 108MF97 de référence n'est plus observé lorsque le produit est recyclé même s'il permet une légère augmentation du temps d'ignition.

En effet, comme le montrent la Figure IV.18 et le Tableau IV.7, la substitution d'un seul pourcent d'APP par du ZB au sein du polymère recyclé entraîne une augmentation du premier

pic de RHR de 60% dans le cas du 108MF97 6P 9%APP 1%ZB et de 111% dans le cas du 108MF97 6P 19%APP 1%ZB. De plus, dans le premier cas le second pic de RHR a disparu et dans le second cas le deuxième pic de RHR apparaît plus tôt que pour le polymère 108MF97 6P 20APP. Ainsi, la présence de ZB au sein du matériau semble affecter le rôle de protection thermique qu'apporte le char formé.

Les effets négatifs du ZB sont encore plus importants lors de la substitution de 2% d'APP par du ZB comme le montrent les données du Tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Données relevées sur les courbes obtenues au calorimètre à cône pour lesformulations à base de 108MF97 6P.

	108MF97 6P	108MF97 10APP	108MF97 6P 10APP	108MF97 6P 9APP 1ZB	108MF97 6P 8APP 2ZB	108MF97 20APP	108MF97 6P 20APP	108MF97 6P 19APP 1ZB	108MF97 6P 18APP 2ZB
t _{ignition} (s)	71	28	38	41	43	35	24	40	40
1 ^{er} RHR _{max} (kW/m ²)	352	147	116	186	212	60	36	76	51
2 ^{ème} RHR _{max} (kW/m ²)	-	219	151	-	-	171	133	103	130

De ce fait, l'APP confirme bien son rôle d'agent ignifugeant au sein du polymère. En outre, il semble être plus efficace lors de son utilisation avec un polymère recyclé, ceci sera discuté à la fin du chapitre.

Toutefois, l'effet de synergie qu'apporte généralement le borate de zinc aux charges d'APP n'est dans ce cas pas observé. Nous tenterons d'expliquer l'inefficacité du ZB ultérieurement.

III.1.2 Effet de l'huile moteur

La Figure IV.19 et le Tableau IV.8 regroupent les courbes et les données obtenues lors de l'étude de la réaction au feu du polymère pollué à l'huile moteur et recyclé.



Figure IV.19 : Courbes de RHR en fonction du temps pour les formulations à base de 108MF97 6P 2HM

Au vu des données du Tableau IV.8, l'ajout d'APP permet d'ignifuger de façon satisfaisante le polymère pollué recyclé. En effet, dès 10% d'APP au sein du matériau, nous constatons une nette diminution des pics de RHR par rapport à la formulation faite avec le polymère de référence (diminution de 28% pour le premier pic et de 35,2% pour le second pic) ainsi qu'un faible décalage du second pic. Cette diminution est encore plus importante que dans le cas du polymère recyclé. Ce phénomène résulte sûrement de la présence des minéraux (phosphore, magnésium, zinc, calcium, soufre) dans l'huile et qui avaient déjà montré un effet stabilisant au sein du polymère au cours de l'étude au calorimètre à cône présentée dans le chapitre 2.

Comme dans le cas du recyclage, la substitution d'APP par du ZB, pour les formulations ayant un taux de charge de 10%, entraîne une chute des propriétés feu caractérisée par une augmentation des RHR. En outre, plus la substitution par le ZB est importante plus la valeur de pic de RHR augmente.

Pour un taux de charge de 20%, les propriétés feu sont très performantes aussi bien pour le polymère avec de l'APP seul que pour un polymère avec de l'APP et du ZB. En effet, en ce qui concerne le 108MF97 6P 2HM 20APP, la courbe obtenue au calorimètre à cône présente un pic de RHR de 62 kW/m², ce qui indique que la structure formée au cours de la combustion est stable thermiquement et résistante à la thermo-oxydation.
Dans le cas où l'APP est substitué par une faible quantité de ZB, nous observons une légère augmentation des valeurs de RHR, mais celles-ci restent toujours correctes (inférieures à 100kW/m^2); ce qui implique que ces formulations disposent d'une bonne protection thermique.

Tableau IV.8 : Données relevées sur les courbes obtenues au calorimètre à cône pour les
formulations à base de 108MF97 6P 2HM.

	108MF97 6P 2HM	108MF97 10APP	108MF97 6P 2HM 10APP	108MF97 6P 2HM 9APP 1ZB	108MF97 6P 2HM 8APP 2ZB	108MF97 20APP	108MF97 6P 2HM 20APP	108MF97 6P 2HM 19APP 1ZB	108MF97 6P 2HM 18APP 2ZB
t _{ignition} (s)	74	28	48	46	56	35	51	29	35
1 ^{er} RHR _{max} (kW/m ²)	282	147	106	172	208	60	62	45	51
2 ^{ème} RHR _{max} (kW/m ²)	-	219	142	150	193	171	-	91	42

Cette étude a permis de montrer que les polymères pollués à base d'huile moteur et recyclés peuvent être ignifugés avec des charges d'APP et présenter des propriétés feu intéressantes à faibles coûts pour les applications liées au domaine de l'automobile, du bâtiment...

Afin de mieux comprendre l'influence des différents paramètres (ignifugeants, polluants, recyclage) sur l'effet retard au feu des formulations, il est utile de s'intéresser à l'évolution de la structure de la couche protectrice : le char.

III.2 Evolution de la structure

Les photographies des échantillons de 108MF97 20APP exposés au flux de chaleur de 35 kW/m² pendant des durées variables sont regroupées Tableau IV.9. L'aspect du résidu évolue en fonction du temps d'exposition.

L'évolution de la structure étant la même (base visuelle) pour les autres polymères qu'ils soient chargés en APP seul ou en APP et ZB, nous ne représentons qu'un seul lot de photographies.

Avant ignition	1 ^{er} pic de RHR	Entre les 2 pics	2 ^{ème} pic de RHR	Fin de combustion

 Tableau IV.9 : Dégradation du 108MF97 20 APP par calorimètre à cône.

Une couche carbonée noire est observée en surface après ignition et de grosses bulles sont observées dans le matériau. La partie blanche présente sur les clichés « avant ignition » et « 1^{er} pic de RHR » correspond au polymère non dégradé.

Au premier pic de RHR, très peu de polymère est maintenu non dégradé, et le peu restant est totalement carbonisé au moment du second pic.

La carbonisation superficielle du 108MF97 offre une protection très limitée à la surface de l'échantillon. Cette couche agit en effet en réduisant légèrement et de manière temporaire les transferts de chaleur et de masse entre le matériau et la flamme.

De plus, les photographies à la fin de la combustion montrent que le char formé est très friable.

Cette première partie a permis la caractérisation des propriétés feu des matériaux ignifugés qu'ils soient de références, recyclés ou pollués/recyclés.

Il s'est avéré que les produits montrant les meilleures propriétés sont ceux qui ont été pollués/recyclés et auxquels nous ajoutons un taux de charge 20% (APP seul ou APP/ZB) ainsi que la formulation 108MF97 6P 20%APP. De plus, l'étude au calorimètre à cône montre que l'incorporation du borate de zinc au sein des formulations n'apporte pas forcement l'effet de synergie escompté avec le polyphosphate d'ammonium. En effet, autant le borate de zinc permet d'améliorer les propriétés feu des formulations réalisées avec le polymère de référence autant son utilisation avec les produits recyclés est préjudiciable. En ce qui concerne les produits pollués/recyclés, l'usage du borate de zinc se révèle utile que pour un taux de charge de 20%.

Enfin, nous avons pu observer l'évolution du char au cours des expériences au calorimètre à cône et définir chaque étape de la dégradation du polymère. Cependant, la caractérisation de la surface protectrice formée lors de la combustion, le char, est encore incomplète. Mieux comprendre les mécanismes de formation de cette structure ainsi que son rôle de barrière physique permettrait de saisir ses implications dans l'effet retard au feu des formulations.

L'identification des espèces chimiques composant les différentes couches de la structure protectrice développée sur les matériaux ainsi que la caractérisation physique de la barrière formée feront donc l'objet des prochaines étapes de notre étude.

IV. Caractérisations physiques

Le but de ce paragraphe est de déterminer et de comparer la vitesse d'expansion du char ainsi que son gonflement maximum à la protection thermique qu'il apporte au matériau. Rappelons que le concept de l'intumescence est fondé sur la formation d'une couche charbonnée expansée (le char) à la surface du polymère au cours de sa dégradation thermique. Cette couche joue un rôle de barrière vis-à-vis du transfert de chaleur entre la source de chaleur et le polymère. Elle limite aussi le transfert de combustible du polymère vers la flamme ainsi que la diffusion de l'oxygène dans le matériau. Dans cette optique, il est peut être possible de déterminer une corrélation entre gonflement et protection.

IV.1 Suivi du gonflement par caméra infrarouge

Le gonflement de la structure protectrice est suivi par caméra infrarouge au cours de l'expérience au calorimètre à cône. Il est à noter que cette approche est innovante. Le gonflement est un facteur parfois pris en compte lors des études concernant le retard au feu et l'intumescence, mais l'originalité de notre technique consiste à évaluer non seulement ce critère quantitativement en dynamique mais également son influence sur la protection thermique du matériau présent sous le char grâce à des mesures de gradient thermique, dont les résultats seront présentés ultérieurement.

La Figure IV.20 présente l'évolution du gonflement des différentes formulations à base de 108MF97 de référence.



Figure IV.20 : Gonflement du char en fonction du temps pour les formulations à base de 108MF97 obtenu par caméra infrarouge.

Les courbes de gonflement indiquent que le char s'est expansé très rapidement après l'ignition puisque en moins d'une minute tous les chars atteignent une épaisseur supérieure à 7mm (133%), soit deux fois plus que l'épaisseur de la plaque initiale.

Toutefois, à la fin des expériences, quelques différences sont notables. En effet, la formulation 108MF97 18APP 2ZB se démarque des autres formulations en présentant l'évolution la plus rapide avec un maximum de gonflement de 933% (28mm) atteint en seulement 88 secondes.

Une autre formulation semble se développer plus rapidement au début, il s'agit du matériau à base de 19% d'APP et de 1% de ZB.

Notons aussi le faible gonflement maximum du polymère avec un taux d'APP de 20% : 500% (15mm) au maximum.

Le Tableau IV.10 regroupe les vitesses de gonflement obtenues à différents intervalles de temps, la valeur du gonflement maximum ainsi que les valeurs de RHR obtenues précédemment pour les différentes formulations.

	108MF97 10APP	108MF97 9APP 1ZB	108MF97 8APP 2ZB	108MF97 20APP	108MF97 19APP 1ZB	108MF97 18APP 2ZB
Vitesse moyenne de gonflement (mm/s) pour t<10s	0,5	0,375	0,6	0,6	0,6	0,75
Vitesse moyenne de gonflement (mm/s) pour 10s <t<50s< th=""><th>0,093</th><th>0,085</th><th>0,093</th><th>0,09</th><th>0,262</th><th>0,387</th></t<50s<>	0,093	0,085	0,093	0,09	0,262	0,387
Gonflement maximum (mm)	23	25	18	15	20	28
1 ^{er} RHR _{max} (kW/m ²)	147	140	180	60	22	56
2 ^{ème} RHR _{max} (kW/m ²)	219	131	165	171	53	85

Tableau IV.10 : Données obtenues lors du gonflement et du calorimètre à cône pour lesformulations à base de 108MF97.

Les résultats obtenus au calorimètre à cône comparés à ceux du gonflement permettent de constater que la vitesse de gonflement joue un rôle sur les propriétés feu.

En effet, les formulations présentant les meilleures propriétés feu, c'est-à-dire les matériaux ayant un taux d'APP de 19% et 18%, sont celles où le char s'est expansé le plus rapidement au cours de la première minute. Cette observation n'est pas propre au système PP/APP/ZB ; en effet, Bourbigot et al. [17] ont montré qu'il en était de même pour des formulations à base de polyuréthane thermoplastique/polyphosphate d'ammonium (TPU/APP). L'expansion rapide du char fournit donc au matériau une couche protectrice et isolante, et ce dès le début de l'inflammation. Cela permet de stopper le cycle de combustion le plus tôt possible, une vitesse d'expansion élevée permettant ainsi d'étouffer la flamme. Toutefois, une forte épaisseur (au sens d'une expansion maximale comparée à une expansion raisonnable) de char ne semble pas nécessaire pour fournir une bonne protection thermique, comme le montre le cas du 108MF97 20APP. Ce résultat est en adéquation avec les observations faites par Duquesne et al. [18] : une bonne tenue au feu nécessite une expansion minimale du char sans être forcément optimum mais elle doit impliquer une rapidité de formation et une organisation structurale de la matière carbonée qui forme le bouclier protecteur qu'est le char.

IV.1.1 Effet du recyclage

Les effets du recyclage sur les propriétés de gonflement du char ont également été étudiés. La Figure IV.21 et le Tableau IV.11 rassemblent les résultats obtenus lors de l'étude du gonflement des formulations faites à partir du polymère recyclé.



Figure IV.21 : Gonflement du char en fonction du temps pour les formulations à base de 108MF97 6P obtenu par caméra infrarouge.

Au vu des courbes, quelques disparités sont à observer. Premièrement, le char le plus rapidement formé au cours de la première minute est celui de la formulation 108MF97 6P 20APP.

Ensuite, deux chars se démarquent par des hauteurs assez faibles, il s'agit des chars formés par les matériaux contenant 2% de ZB ; le char issu du 108MF97 6P 8APP 2ZB montre même une tendance à diminuer au cours du temps (probablement dû à une dégradation partielle du char entraînant son effondrement).

Enfin, le char qui gonfle le plus étant celui formé par le produit 108MF97 6P 9APP 1ZB, avec une hauteur maximum de 38mm.

	108MF97 6P 10APP	108MF97 6P 9APP 1ZB	108MF97 6P 8APP 2ZB	108MF97 6P 20APP	108MF97 6P 19APP 1ZB	108MF97 6P 18APP 2ZB
Vitesse moyenne de gonflement (mm/s) pour t<10s	0,6	0,75	0,6	0,6	0,6	0,37
Vitesse moyenne de gonflement (mm/s) pour 10s <t<50s< th=""><th>0,17</th><th>0,18</th><th>0,07</th><th>0,39</th><th>0,27</th><th>0,19</th></t<50s<>	0,17	0,18	0,07	0,39	0,27	0,19
Gonflement maximum (mm)	24	38	21	21	21	12
1 ^{er} RHR _{max} (kW/m ²)	116	186	212	36	76	51
2 ^{ème} RHR _{max} (kW/m ²)	151	-	-	133	103	130

Tableau IV.11 : Données obtenues lors du gonflement et du calorimètre à cône pour lesformulations à base de 108MF97 6P.

Les données du Tableau IV.11 montrent que la vitesse de gonflement au cours des dix premières secondes est quasi identique quelle que soit la formulation hormis 108MF97 6P 18APP 2ZB. La différence de gonflement se fait dans les secondes suivantes avec un écart maximum de vitesse de 0,32mm/s entre le 108MF97 6P 20APP et le 108MF97 6P 8APP 2ZB. Le Tableau IV.11 confirme la conclusion déjà observée lors de l'étude du gonflement du produit de référence : plus la vitesse de formation du char est grande au cours des premières minutes, meilleures sont les propriétés barrières du char. En effet, lors de l'étude au calorimètre à cône, le produit montrant les meilleures performances était celui avec un taux de 20% d'APP soit celui qui a une vitesse moyenne de gonflement la plus importante au cours de la première minute tandis que le produit comprenant 8% d'APP et 2% de ZB présente un gonflement assez lent et des propriétés feu moindres.

IV.1.2 Effet de l'huile moteur

L'étude portant sur le gonflement du char des formulations polluées à l'huile moteur est présentée sur la Figure IV.22 et le Tableau IV.12.



Figure IV.22 : Gonflement du char en fonction du temps pour les formulations à base de 108MF97 6P 2HM obtenu par caméra infrarouge.

Tout comme dans les deux études précédentes, la Figure IV.22 montre que les chars se forment rapidement après l'ignition. En outre, les chars gonflent plus que ceux des formulations n'ayant pas de polluant (la hauteur maximale moyenne des chars étant de 22mm, 23mm et 30mm pour les formulations de références, recyclées et polluées/recyclées respectivement).

	108MF97 6P 2HM 10APP	108MF97 6P 2HM 9APP 1ZB	108MF97 6P 2HM 8APP 2ZB	108MF97 6P 2HM 20APP	108MF97 6P 2HM 19APP 1ZB	108MF97 6P 2HM 18APP 2ZB
Vitesse moyenne de gonflement (mm/s) pour t<10s	0,54	0,6	0,6	0,66	0,65	0,6
Vitesse moyenne de gonflement (mm/s) pour 10s <t<50s< th=""><th>0,27</th><th>0,19</th><th>0,18</th><th>0,32</th><th>0,3</th><th>0,28</th></t<50s<>	0,27	0,19	0,18	0,32	0,3	0,28
Gonflement maximum (mm)	38	25	26	38	21	30
1 ^{er} RHR _{max} (kW/m ²)	106	172	208	62	45	51
2 ^{ème} RHR _{max} (kW/m ²)	142	150	193	-	91	42

Tableau IV.12 : Données obtenues lors du gonflement et du calorimètre à cône pour lesformulations à base de 108MF97 6P 2HM.

Les données obtenues au cours des expériences de gonflement montrent que la vitesse moyenne de gonflement au cours des dix premières secondes est identique pour toutes les formulations, soit $0,6 \text{ mm/s} \pm 0,06 \text{ mm/s}$, la différence d'expansion des chars se faisant dans les secondes suivantes. En effet, en regardant les vitesses moyennes de gonflement relevées entre 10 et 50 secondes il apparaît très nettement que les formulations ayant de bonnes propriétés feu (20% APP, 19% APP 1% ZB et 18% APP 2% ZB) se démarquent par une expansion plus rapide que les formulations peu résistantes (9% APP 1%ZB et 8% APP 2%ZB). Cependant, nous ne pouvons pas corréler les bonnes propriétés barrières des chars à la hauteur de ceux-ci.

Ainsi, l'étude menée par caméra infrarouge montre que quelles que soient les formulations, la formation des chars est rapide. De plus, il s'avère que la vitesse de gonflement du char joue un rôle primordial sur ses propriétés barrières puisque plus le char se développe rapidement plus le matériau présente une bonne réaction au feu.

Néanmoins il semble qu'il n'y ait aucune corrélation entre l'épaisseur du char et l'effet retard au feu observé. Cette constatation est confortée par les conclusions amenées par Jimenez et al [19] et Duquesne et al [18] lors de leurs études sur le gonflement et de son influence sur les propriétés feu. Pour discuter de ces effets, le suivi des gradients thermiques au sein de la structure intumescent sera donc évalué dans la partie suivante.

IV.2 Mesure du gradient thermique

Les expériences de combustion suivies par thermocouples permettent d'obtenir l'évolution de la température au sein du revêtement intumescent lors d'un essai au calorimètre à cône. La Figure IV.23 est une courbe représentative obtenue pour la formulation 108MF97 20APP. Les courbes obtenues pour les différentes formulations sont répertoriées dans l'Annexe 4.



Figure IV.23 : *Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97* 20APP.

A l'aide de ces évolutions et des valeurs obtenues lors de l'étude du gonflement, il est possible de déterminer si le char a de bonnes propriétés barrières en mesurant la différence de température entre le thermocouple 2 se trouvant à la surface de la plaque (courbe violette) et le thermocouple 3 se situant dans le char (courbe rouge). En outre, le relevé du thermocouple se trouvant initialement 10mm au dessus de la plaque permet de déterminer la température au sein du char à cette distance ; corrélé aux valeurs de gonflement il permet de déterminer l'influence de l'épaisseur du char.

Le Tableau IV.13 regroupe les valeurs obtenues pour les formulations réalisées à partir du polymère de référence lorsque le gonflement atteint 10mm. Ce choix de gonflement fixe est

délibéré afin que la distance entre la surface du char (thermocouple 3) et le thermocouple 2 soit toujours identique (Figure IV.24). En outre, cela permet de figer tous les paramètres et ainsi de comparer les valeurs apparentes de la conductivité thermique caractéristique du char, calculées selon la formule suivante :

$$\Phi = \lambda^* \Delta T / \Delta L \tag{1}$$

Avec :

- Φ le flux de chaleur en W/m^2

- λ la conductivité thermique en $W.m^{\text{-1}}.K^{\text{-1}}$

- ΔT la différence de température en K entre la surface du char (mesurée par le thermocouple
3) et la surface de la plaque (mesurée par le thermocouple 2)

- ΔL la hauteur en m entre la surface du char et la surface de la plaque (ici fixée à 0,01m).

Il est à noter que cette équation est valable en régime stationnaire, et que notre étude ne satisfait pas à cette condition. Cependant, dans un souci de simplification, notre étude étant à but purement comparatif, l'équation sera acceptée comme valable.



Figure IV.24 : Schéma de l'expérience permettant le calcul de la conductivité thermique

Pour obtenir un flux de chaleur réel, il est nécessaire de faire une correction sur le flux de chaleur émanant du cône. Cette correction est la suivante :

$$\Phi_{\rm eff} = \Phi_{\rm cône} + h \left(T_{\rm inf} - T \right) + \varepsilon \sigma \left(T_{\rm amb}^{4} - T^{4} \right)$$
(2)

Avec,

- $\Phi_{c \hat{o} n e}$ le flux de chaleur du cône (35 kW/m²)
- h coefficient correcteur égal à 20
- Tinf la température en K au niveau de la brique réfractaire
- T la température en K au niveau de la plaque
- ε émissivité du polymère (0,9)

- σ constante de Boltzmann (1,38.10⁻²³ J/K)
- T_{amb} la température ambiante en K

Le flux réel, Φ_{eff} , est ainsi de 34 400 W/m².

Les valeurs obtenues par cette méthode ne sont calculées que dans un but comparatif.

Tableau IV.13 : Valeurs obtenues lors du suivi par gonflement et thermocouples desformulations à base de 108MF97.

	108MF97 10APP	108MF97 9APP 1ZB	108MF97 8APP 2ZB	108MF97 20APP	108MF97 19APP 1ZB	108MF97 18APP 2ZB
ΔT ₂₋₁ (°C)	19,6	6,6	102,4	93,5	1,9	19,6
ΔT ₃₋₂ (°C)	141,4	321,8	394,1	284,9	418,4	536,4
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,83	0,58	0,51	0,62	0,50	0,42
Gonflement maximum (mm)	23	25	18	15	20	28

L'étude corrobore bien les résultats obtenus précédemment au calorimètre à cône. En effet, le fait de substituer de l'APP par du ZB aussi bien pour les taux de charges à 10% et 20% permet d'augmenter l'écart de température entre la surface du char et la surface de la plaque ce qui montre l'amélioration des propriétés barrières du char. Ceci est aussi visible par la conductivité thermique qui chute fortement pour les formulations faites avec 1% de ZB.

En outre, nous confirmons le fait que l'épaisseur ne semble jouer aucun rôle sur les propriétés barrières des chars puisque les conductivités thermiques les plus faibles ne sont pas forcément obtenues pour les formulations présentant les gonflements les plus importants.

IV.2.1 Effet du recyclage

Le Tableau IV.14 regroupe les valeurs obtenues pour les formulations faites avec le polymère recyclé.

	108MF97 6P10APP	108MF97 6P 9APP 1ZB	108MF97 6P 8APP 2ZB	108MF97 6P 20APP	108MF97 6P 19APP 1ZB	108MF97 6P 18APP 2ZB
ΔT ₂₋₁ (°C)	27,5	19,8	67,8	33,8	40,9	26,5
ΔT ₃₋₂ (°C)	220,7	126,1	143,1	398,7	126,8	138
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,70	0,86	0,83	0,51	0,86	0,84
Gonflement maximum (mm)	24	38	21	21	21	12

Tableau IV.14 : Valeurs obtenues lors du suivi par gonflement et thermocouples desformulations à base de 108MF97 6P.

Tout d'abord, le Tableau IV.14 montre que la conductivité thermique des formulations polymère recyclé/APP seul est plus faible que celle des formulations polymère vierge/APP. Ceci indique que le char formé dans ces conditions a de meilleures propriétés barrières dans le cas du polymère recyclé. Ce résultat confirme donc ce qui avait été observé lors de l'étude au calorimètre à cône.

L'étude montre aussi que la présence de borate de zinc engendre une modification de structure conduisant à la modification des propriétés thermiques. En effet, les formulations ayant du ZB voient leur ΔT_{3-2} diminuer par rapport aux formulations ne contenant que de l'APP, ceci se traduit aussi par une augmentation de la conductivité thermique. Ainsi, nous retrouvons les conclusions obtenues précédemment : les polymères recyclés ont de meilleures propriétés feu lorsqu'ils ne sont chargés qu'avec de l'APP.

De plus, là encore il s'avère que les épaisseurs de chars n'ont pas d'influence majeure sur l'efficacité du char en tant que barrière protectrice.

IV.2.2 Effet de l'huile moteur

La dernière étude réalisée par thermocouples est faite sur les formulations à base de polymère pollué à l'huile moteur et recyclé. Les résultats sont mentionnés dans le Tableau IV.15.

Tableau IV.15 : Valeurs obtenues lors du suivi par gonflement et thermocouples des
formulations à base de 108MF97 6P 2HM.

	108MF97 6P 2HM 10APP	108MF97 6P 2HM 9APP 1ZB	108MF97 6P 2HM 8APP 2ZB	108MF97 6P 2HM 20APP	108MF97 6P 2HM 19APP 1ZB	108MF97 6P 2HM 18APP 2ZB
ΔT ₂₋₁ (°C)	74,7	1,9	13	3	17,1	15,3
ΔT ₃₋₂ (°C)	88,7	24,4	31,2	161,6	528,1	568,4
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,95	1,16	1,13	0,79	0,43	0,41
Gonflement maximum (mm)	38	25	26	38	21	30

Les données relevées lors de l'étude montrent que les meilleures barrières thermiques sont obtenues pour les formulations ayant un taux de charges de 20%. De plus, nous pouvons noter que pour ce taux de 20% de charge, l'ajout de borate de zinc permet de diminuer la conductivité thermique de plus de 45%. Par contre, pour les formulations ayant un taux de charges de 10%, nous constatons que la présence de ZB a tendance à augmenter la conductivité thermique.

Cette étude vérifie celle faite au calorimètre à cône où il avait été déterminé que, pour les polymères pollués/recyclés, les meilleures propriétés feu sont obtenues pour un taux de charges de 20%.

La caractérisation physique du comportement au feu des formulations de références, polluées, recyclées a permis de montrer, à l'aide de l'étude sur le gonflement, que les bonnes propriétés barrières sont uniquement dues à la vitesse de formation du char et non à son épaisseur maximum. Toutefois il semble que la présence de borate de zinc soit d'un côté bénéfique pour les polymères de référence et les polymères pollués/recyclés pour un taux de 20% et d'un autre côté néfaste pour les polymères recyclés et les polymères pollués/recyclés ayant un taux

de charges de 10%. Ces conclusions sont en concordance avec celles obtenues par la mesure des conductivités thermiques. En effet, cette approche montre que l'ajout de ZB au sein du 108MF97/APP permet une diminution de la conductivité thermique, ceci étant valable aussi pour les formulations 108MF97 6P 2HM avec un taux de charge de 20%. Par contre, les conductivités thermiques ont tendance à augmenter lorsque du borate de zinc est ajouté aux polymères 108MF97 6P/APP ainsi qu'au 108MF97 6P 2HM avec un taux de charge de 10%. Les deux concepts originaux développés dans cette partie ont permis d'évaluer l'impact du type de formulation sur les aspects physiques du char.

C'est pourquoi nous allons maintenant nous consacrer à la caractérisation chimique des produits de combustion des formulations pour déterminer si les compositions diffèrent entre les produits mais aussi tenter de proposer un mécanisme de formation des chars.

V. Caractérisations chimiques

Afin de déterminer l'évolution des espèces lors de la combustion du matériau, c'est à dire lors d'un essai calorimètre à cône, les résidus intermédiaires de combustion ont été analysés par spectrométrie Infrarouge et RMN de l'état solide.

Pour cela, un flux de chaleur de 35 kW/m² est appliqué sur des échantillons de dimensions 100x100x3 mm³. La manipulation est interrompue à des moments caractéristiques de la formation ou de la dégradation de la structure protectrice. Cinq échantillons sont ainsi préparés. Un échantillon est collecté juste avant l'ignition (t=30s), un second au maximum du premier pic de dégradation (t=190s), un troisième après le pic (t=570s), un quatrième au maximum du second pic de dégradation (t=760s) et finalement le résidu obtenu à la fin de l'essai (t=fin de combustion) (Figure IV.25). Précisons que les temps mis entre parenthèses sont les temps utilisés pour la formulation 108MF97 20APP.

Lors de l'arrêt de l'expérience, l'échantillon est retiré, les flammes sont soufflées et l'échantillon refroidi à l'air ambiant. Nous sommes conscients de la limite de cette méthode puisque les espèces peuvent évoluer après l'arrêt de l'expérience. D'autres techniques sont possibles telles que le refroidissement de l'échantillon dans un bain d'azote liquide, mais elles ont aussi leurs limites. Notre choix s'est porté sur cette méthode car c'est celle qui nous paraît la plus représentative et est simple et répétable.



Figure IV.25 : Exemple de courbe RHR obtenue pour le 108MF97 20APP

Nous avons constaté lors de l'évolution de la structure (paragraphe III.2) que les échantillons présentent deux couches distinctes : une couche carbonée noire en surface (zone entourée en bleue sur la Figure IV. 26) et une couche blanche correspondant au polymère non dégradé (zone entourée en rouge sur la Figure IV. 26).



Figure IV. 26: *Dégradation du 108MF97 20APP par calorimètre à cône : cliché de l'échantillon arrêté au maximum du premier pic de dégradation*

Les différentes couches de la structure sont recueillies séparément, broyées manuellement ou à l'aide d'un broyeur cryogénique à couteaux.

Nous avons limité notre étude aux formulations suivantes :

- 108MF97 20APP
- 108MF97 19APP 1ZB
- 108MF97 6P 20APP
- 108MF97 6P 19APP 1ZB

En effet, nous avons montré au cours des études précédentes qu'il y a des différences très marquées entre les formulations réalisées avec le polymère vierge et celles faites avec le polymère recyclé. De plus, l'ajout de borate de zinc n'ayant pas la même efficacité sur ces différentes formulations, il nous semble important d'étudier les phénomènes chimiques mis en jeu.

V.1 Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF)

Les spectres infrarouges étant tous similaires, nous avons décidé de ne montrer que ceux obtenus pour la formulation 108MF97 19APP 1ZB (Figure IV.27). Les principaux pics observés sont rassemblés et attribués dans le Tableau IV.16.



Figure IV.27 : Spectres infrarouge des échantillons issus du 108MF97 19APP 1ZB

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions	Références
910-940	v_{as} P-O des P-O-P	[20]
980-1020	v_{sym} des PO ₂ et PO ₃ dans les complexes phosphate-carbone	[20]-[22]
1080-1100	v _{sym} P-O des P-O-P	[20]
1150-1300	δ des P-O-C dans les complexes phosphate- carbone	[20]-[22]
1250-1260	δ des P=O	[20]
2850	v _{sym} des C-H dans –(-CH ₂ -) _n –	[23]
2920	v_{as} des C-H dans –(-CH ₂ -) _n –	[23]

 Tableau IV.16 : Bandes d'absorptions observées pour la formulation 108MF97 19APP 1ZB.

Nous n'avons pas dressé de tableau présentant les bandes d'absorptions relatives au borate de zinc pour deux raisons. Tout d'abord, le borate de zinc étant présent en faible quantité, ses pics caractéristiques n'auraient pas été suffisamment nets. De plus, bon nombre de ses pics sont susceptibles de se confondre avec les pics du polypropylène et de l'APP. Toutefois nous pouvons citer quelques pics caractérisés par Xie et Yongehong [24][25] :

- 3227, 900 et 1300 cm⁻¹ représentant ZnO, B₂O₃ [24]
- 1360, 1098 et 1026 cm⁻¹ caractérisant les liaisons B-O [25]

Les bandes d'absorptions de 2948 à 2837 cm⁻¹ et 1455-1375 cm⁻¹ du polypropylène sont parfaitement visibles sur les spectres des échantillons prélevés sur la plaque, ce qui montre bien que le polymère n'est pas totalement dégradé lors du premier pic de RHR.

Il en est de même pour l'APP puisque nous relevons un pic à 1700cm⁻¹ caractérisant O O

 $\stackrel{O}{=} \stackrel{O}{=} \stackrel{O}$

D'ailleurs, pour les échantillons issus des chars, il s'avère difficile de déterminer précisément leur composition à l'aide de simples spectres IRTF où les bandes peuvent se superposer. C'est pourquoi des expériences de RMN ont été réalisées en complément de ces analyses infrarouge à transformée de Fourrier afin de caractériser les changements de composition du matériau durant sa combustion.

V.2 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de l'état solide

$V.2.1 RMN du^{13}C$

Avant d'étudier plus en détail les spectres des formulations, la Figure IV. 28 présente les spectres des polymères de référence et recyclé seuls.



Figure IV. 28: Spectres RMN du ¹³C pour les 108MF97 de référence et recyclé

Les spectres des polymères seuls présentent des pics à 43, 32, 30, 25 et 20 ppm qui correspondent aux carbones aliphatiques du polymère. Plus précisément, selon Saito et al. [26] le pic à 43 ppm caractérise les groupements CH₂ du polypropylène, le pic à 25 ppm les groupements CH et celui à 20 ppm les groupements CH₃. De plus, nous entrapercevons des doublets au niveau des pics à 43 et 20ppm. Selon Bunn et al. [27], ces doublets sont visibles dans le cas où le polypropylène est isotactique. Enfin, les faibles pics à 32 et 30 ppm sont sûrement représentatifs de la partie EPR du polymère.

Nous constatons que les spectres des deux polymères sont identiques, indiquant ainsi que le recyclage n'entraîne pas de modification chimique apparente de la structure.

Les Figures IV.29 à IV.32 présentent les spectres obtenus pour les différents échantillons.

Il est à préciser d'emblée que les spectres issus des échantillons collectés au maximum du second pic de dégradation et à la fin de la combustion ne sont pas présentés. En effet, la structure carbonée est fortement paramagnétique (formation de carbones radicalaires stables stabilisés par résonance) ce qui entraîne une perte du signal RMN.



Figure IV.29 : Spectres RMN du ¹³C pour le 108MF97 20APP



Dans le cas du 108MF97 20APP, les pics caractéristiques des carbones aliphatiques du polymère sont présents seulement jusqu'à la fin du premier pic de RHR, disparaissant par la suite. La disparition des aliphatiques montre la dégradation du polymère.

De plus, une bande apparaît entre 130 et 120ppm pour les échantillons provenant de la couche carbonée qui est attribuée aux carbones aromatiques et caractéristique de la formation d'une structure charbonneuse [28].

La Figure IV.30 regroupe les spectres du 108MF97 19APP 1ZB. Contrairement au 108MF97 20APP, les pics des carbones aliphatiques (surtout le pic des groupements CH₃) sont encore présents pour l'échantillon prélevé entre les deux pics de dégradation, ce qui montre que la présence de borate de zinc au sein du matériau permet de maintenir les aliphatiques, et donc le polymère, plus longtemps que la formulation chargée uniquement de polyphosphate d'ammonium.

Ainsi, la présence de ZB au sein du polymère retarde le processus de dégradation du polypropylène. Ce borate de zinc permet donc une meilleure protection du matériau.

Cependant, nous constatons la non détection de la bande à 120ppm, caractéristique du char, pour les échantillons issus de la couche carbonée, ceci pouvant être dû au paramagnétisme du char.



Figure IV.31 : Spectres RMN du ¹³C pour le 108MF97 6P 20APP



Figure IV.32 : Spectres RMN du ¹³C pour le 108MF97 6P 19APP 1ZB

En ce qui concerne les formulations réalisées avec le polymère recyclé, les Figures IV.31 et IV.32 montrent que les raies des carbones aliphatiques sont présentes pour tous les échantillons aussi bien dans la partie « plaque » que dans la couche de char.

Notons néanmoins l'absence de la bande à 120ppm pour les échantillons extraits du char, cette absence doit encore être due au paramagnétisme du char.

Ainsi, contrairement au polymère de référence, dans le cas des formulations à base de polymère recyclé, les chaînes de polymères sont maintenues plus longtemps ; ce qui démontre que le char formé permet une meilleure protection thermique de ces matériaux recyclés.

$V.2.2 RMN du^{31}P$

Tout d'abord, le spectre de l'APP seul montre la présence d'un seul pic à -22ppm (Figure IV.33). Ce pic est caractéristique de l'APP [3][29][30].



Les Figures IV.34 à IV.37 présentent les spectres RMN du ³¹P obtenus pour les formulations des polymères vierge et recyclé sans (Figures IV.34 et IV.35) et avec (Figures IV.36 et IV.37)

borate de zinc. Le but est de caractériser l'évolution des phosphates et de voir si le borate de zinc modifie cette évolution.



Figure IV.34 : Spectres RMN du ³¹P pour le 108MF97 20APP



Figure IV.35 : Spectres RMN du ³¹P pour le 108MF97 6P 20APP

Avant l'ignition, un pic à -22ppm est observé. Ce pic est, comme nous l'avons vu précédemment, caractéristique de l'APP [3][29][30]. La présence de ce pic après l'ignition est toujours notable au sein des échantillons prélevés dans la partie « plaque ». Cependant, ce pic est plus marqué pour les formulations à base de polymère de référence que celles réalisées avec le polymère recyclé.

A partir du premier pic de dégradation, un pic à 0ppm, un autre à -7ppm et un dernier à -11ppm sont relevés, sauf dans le cas du 108MF97 20APP où le pic à -7ppm n'est pas visible.

Le pic à 0ppm représente les liaisons P-O-C dans les orthophosphates liés à des groupements alkyles et/ou l'acide phosphorique (H₃PO₄) [3][29][30]. Le second pic à -7ppm est caractéristique des pyrophosphates [31]. Enfin, le dernier pic quant à lui révèle la présence de pyrophosphates et/ou de liaisons P-O-C dans les orthophosphates liés à des substituants aromatiques [32][33].

De plus, à la fin de la combustion, une bande large apparaît centrée à -50ppm qui peut être attribuée à de l'acide poly phosphorique réticulé [3][29][30]. Cette bande est plus marquée pour les formulations contenant seulement de l'APP.



Figure IV.36 : Spectres RMN du ³¹P pour le 108MF97 19APP 1ZB



En ce qui concerne les formulations contenant 1% de borate de zinc, un pic supplémentaire est relevé aux alentours de -30ppm pour les échantillons issus du char. Ce pic montre la formation de borophosphates (BPO₄) [34]. Ainsi, la présence d'une faible quantité de borate de zinc entraîne une interaction avec les produits de dégradation du polyphosphate d'ammonium qui conduit à la création des borophosphates.

V.2.3 RMN du ¹¹*B*

La dernière étude par RMN porte sur le noyau de bore et n'est donc réalisée que sur les échantillons contenant du ZB.

L'atome ¹¹B possède un spin de 3/2 et une abondance naturelle de 80% environ. La RMN du ¹¹B est devenue une technique clé pour la caractérisation du borate. En effet, grâce à cette technique les unités BO₃ et BO₄ constituants le borate peuvent être distinguées par leurs paramètres quadripolaires. En effet, la raie de résonance du bore dans un environnement tétraédrique (BO₄) est généralement étroite et symétrique car la constante quadripolaire (C_Q) est petite de l'ordre de 0 à 0,8 MHz [35]-[39]. La symétrie élevée du site n'entraîne qu'une interaction quadripolaire du 1^{er} ordre faible. Par contre, l'interaction quadripolaire du second ordre génère une large résonance du gradient de champ électrique apparaissant pour les

atomes de 11 B en coordination triangulaire (BO₃) [40]. C_Q est dans ce cas, de l'ordre de 2,3 à 2,8 MHz.

De plus, les deux unités peuvent être distinguées par leur déplacement chimique isotrope : les unités BO_3 ont un déplacement chimique isotrope compris entre 12 et 25ppm tandis que celui des groupements BO_4 se situe entre -4 et 6ppm [37][41][42].

Il est donc possible de séparer les résonances des unités BO_3 et BO_4 , permettant ainsi de quantifier ces espèces composants le borate par une simulation de spectre.

La Figure IV. 38 présente le spectre caractéristique du borate de zinc.



Figure IV. 38 : Spectre RMN du ¹¹B pour le ZB

La Figure IV.39 présente les spectres obtenus lors de l'étude du 108MF97 6P 19APP 1ZB. Ces derniers sont identiques pour la formulation à base de polymère de référence, c'est pourquoi nous ne les présentons pas.



Figure IV.39 : Spectres RMN du ¹¹B pour le 108MF97 6P 19APP 1ZB

Au vu de la Figure IV.39, les spectres présentent deux pics bien distincts.

Le premier pic se situant vers 0ppm n'est présent que dans les échantillons issus des plaques et caractérise le borate (groupements BO₄), comme nous l'avons vu sur la Figure IV.38.

A partir du premier pic de dégradation, au niveau de la plaque, le borate se transforme en borophosphate (BPO₄). En effet, nous remarquons toujours le pic vers 0ppm, moins intense qu'initialement, ainsi que la présence du second pic à -5ppm, caractéristique des borophosphates. En ce qui concerne les échantillons issus des chars, seul le pic des borophosphates est relevé. Ceci corrobore bien la présence de borophosphates révélée lors de l'étude RMN du ³¹P, ce qui confirme l'interaction entre le borate de zinc et le polyphosphate d'ammonium. De plus, cette étude montre que tout le borate du ZB se transforme en BPO₄. Parallèlement à la transformation du borate, il a été montré par Carpentier [43] que la partie zinc du ZB amène la formation d'oxyde de zinc (ZnO).

L'étude par Résonance Magnétique Nucléaire a permis de suivre l'évolution des espèces au cours du processus d'intumescence.

La RMN du ¹³C montre que le polymère est maintenu à des temps assez longs, ce qui permet de ne pas alimenter la flamme et donc de retarder la dégradation du matériau sauf dans le cas du 108MF97 20APP où la dégradation du matériau intervient rapidement.

La RMN du ³¹P confirme l'évolution de l'APP, comme nous le supposions lors de l'étude infrarouge, qui forme des liaisons P-O-C et/ou de l'acide phosphorique.

Ces liaisons P-O-C sont un atout pour les propriétés retard au feu du matériau, car elles apportent à la structure carbonée une bonne cohésion. En outre, la production d'acide phosphorique [31] H₃PO₄, couplé à la formation d'acide polyphosphorique, renforce la protection assurée par le char en formant en surface une barrière protectrice « vitrifiée » [44]. De plus, nous avons pu constater que le borate de zinc réagit avec l'APP pour mener à la création de borophosphates ; ce qui est confirmé par la RMN du ¹¹B. Nous discuterons de l'effet de ces borophosphates sur les propriétés feu dans la partie suivante.

VI. Discussion générale/ Conclusion

VI.1 Réaction au feu du 108MF97

Le 108MF97 est un matériau à base de polypropylène et est de ce fait peu résistant au feu. C'est pourquoi dans l'optique de l'utiliser dans des structures exigeantes en termes de propriétés feu il est nécessaire de lui ajouter des agents ignifugeants.

VI.1.1 Effet du polyphosphate d'ammonium

Le premier agent ignifugeant à avoir été étudié dans cette thèse est un composé à base de polyphosphate d'ammonium qui est intrinsèquement intumescent. Il s'avère que cet APP permet une bonne diminution du pic de RHR (baisse de 67% du pic de RHR avec 10% d'APP et de 87% avec 20% d'APP), diminution due à la création d'un char qui protège le matériau lorsqu'il est soumis à un flux de chaleur. Ce char se forme toujours à la même vitesse quel que soit son taux d'APP ; soit environ 0,6mm/s au cours des dix premières secondes de l'ignition puis cette vitesse passe à 0,09mm/s par la suite. Il est à noter que la protection thermique apportée par ce char dépend étroitement du taux d'APP au sein du matériau puisque plus ce taux est important plus la conductivité thermique du char diminue.

Cette protection est amenée dans un premier temps par la création de liaisons P-O-C, de pyrophosphates et d'acide phosphorique qui, par la suite, va se réticuler :

$$[NH_4PO_3]_n \xrightarrow{\Delta} [HPO_3]_n + n \xrightarrow{NH_3} \xrightarrow{\Delta} C_{aliphatiques} + H_3PO_4 / P-O-C/P_2O_7H_4$$

Pourtant cette couche protectrice n'empêche pas la dégradation totale du polymère :

$$C_{aliphatiques} + H_3PO_4/P-O-C/P_2O_7H_4 \xrightarrow{\Delta} C_{aromatiques} + H_3PO_{4réticulée}/P-O-C/P_2O_7H_4$$

L'APP seul permet d'atteindre des propriétés feu satisfaisantes. Cependant, l'utilisation d'un agent de synergie, le borate de zinc a été envisagé.

VI.1.2 Effet du borate de zinc

Le borate de zinc est plus souvent utilisé en tant qu'agent de synergie [11] que comme agent ignifugeant à part entière.

Son rôle d'agent de synergie est confirmé dans le cas du 108MF97. En effet, la présence d'un pourcent de borate de zinc améliore sensiblement les propriétés barrières du char par rapport au 108MF97 chargé APP ; ceci se caractérisant par la diminution des pics de RHR. De plus, le borate de zinc agit sur la vitesse de formation du char mais seulement sur les formulations ayant un taux de charges de 20%. La vitesse de formation étant plus rapide le char intervient plus rapidement comme barrière protectrice.

En outre, pour un taux de charge fixe, un char formé pour une formulation 108MF97/APP/ZB présente une conductivité thermique moindre que le char d'une formulation 108MF97/APP, montrant ainsi que son rôle de barrière thermique est renforcé.

Le borate de zinc combiné à l'APP permet de créer des borophosphates au sein du char. Deux mécanismes peuvent être envisagés pour la création de ces borophosphates :

$$10 (HPO_3)_n + 2 ZnO, 3 B_2O_3 \longrightarrow 6 BPO_4 + (n-6)/4 P_4O_{10} + 2 ZnO + n/2 H_2O_{10}$$

ou,

$$10 \text{ H}_{3}\text{PO}_{4} + 2 \text{ ZnO}, 3 \text{ B}_{2}\text{O}_{3} \longrightarrow 6 \text{ BPO}_{4} + P_{4}\text{O}_{10} + 2 \text{ ZnO} + 15 \text{ H}_{2}\text{O}$$

Les borophosphates couplés aux liaisons P-O-C, à l'acide phosphorique et aux pyrophosphates vont permettre une protection renforcée de la matrice polymère puisque les carbones aliphatiques (représentatifs du polymère) sont maintenus plus longtemps que ceux des formulations contenant uniquement de l'APP, dû à la faible conductivité thermique permettant de ralentir la dégradation du substrat. En effet, les borophosphates apportent au sein du matériau non seulement une bonne résistance mécanique selon Li et al [45] mais aussi, et surtout, ces borophosphates présentent une bonne stabilité thermique : ils commencent à se sublimer à partir de 1200°C sans se décomposer [46].

Ces résultats montrent bien que le borate de zinc et l'APP ignifugent comme il se doit le polymère 108MF97. Mais qu'en est-il pour le polymère recyclé ?

Nous avions déjà montré au cours du Chapitre 2 que le polymère recyclé seul avait une tendance à créer une structure plus stable thermiquement que le polymère de référence (diminution du pic de RHR de 22%). Maintenant, il est nécessaire de voir si ce phénomène est toujours valable lorsque nous ajoutons des ignifugeants au sein du polymère recyclé.

VI.2 Réaction au feu du 108MF97 6P

VI.2.1 Effet du polyphosphate d'ammonium

La première étape consiste à comparer les matériaux ignifugés avec le polyphosphate d'ammonium comme seul retardateur de flamme.

Il s'est avéré que pour un même taux de charge, le polymère recyclé présente des pics de RHR plus faibles que celui du polymère vierge (Figure IV. 40).



Figure IV. 40: Courbes de RHR en fonction du temps pour les formulations à base de 108MF97de référence et recyclé

Ceci prouve que le char formé par le mélange 108MF97 6P possède de meilleures propriétés barrières au feu. De plus, cette conclusion est appuyée par l'étude de la conductivité thermique puisque la conductivité thermique du char est toujours plus faible dans le cas du

polymère recyclé et que cette diminution est d'autant plus marquée que le taux d'APP est important (diminution de 16% de la conductivité thermique pour un taux de charge de 10% et diminution de 18% pour un taux de charge de 20%).

Cette différence de propriétés barrières se perçoit aussi par la vitesse de formation du char puisque dans le cas du polymère recyclé cette vitesse est de l'ordre de 0,17mm/s (contre 0,09mm/s pour la référence) pour un taux de charge de 10% et de 0,39mm/s (contre 0,09mm/s pour la référence) pour un taux de charge de 20%. Le char se formant plus vite permet de protéger plus rapidement la structure.

La différence entre le polymère de référence et le polymère recyclé est bien marquée sur le plan physique mais pourtant les espèces chimiques intervenant au cours de l'intumescence sont les mêmes que pour le 108MF97/APP, à savoir : création de liaisons P-O-C, de pyrophosphates et d'acide phosphorique qui réticule en fin de combustion. Mais contrairement au polymère de référence, les chaînes de carbones aliphatiques du polymère recyclé sont maintenues pour des temps plus longs et nous pouvons donc schématiser le mécanisme comme suit :

$$[\mathrm{NH}_{4}\mathrm{PO}_{3}]_{n} \xrightarrow{\Delta} [\mathrm{HPO}_{3}]_{n} + n \mathrm{NH}_{3} \xrightarrow{\Delta} C_{\mathrm{aliphatiques}} + \mathrm{H}_{3}\mathrm{PO}_{4}/\mathrm{P-O-C/P_{2}O_{7}H_{4}}$$

Il est donc possible que comme les chaînes de polymère sont plus courtes, due à la bétascission au cours des cycles d'extrusion, mais plus nombreuses, les liaisons P-O-C sont plus denses au sein du polymère recyclé favorisant ainsi une meilleure cohésion de la structure carbonée que dans le cas du polymère de référence.

La deuxième étape consiste à étudier le polymère recyclé ignifugé cette fois ci avec l'APP et le borate de zinc puisque cette configuration avait montré de très bons résultats au sein du polymère de référence.

VI.2.2 Effet du borate de zinc

Contrairement au polymère de référence, il semble ne pas y avoir d'interaction bénéfique entre APP/ZB et polymère recyclé. En effet, pour ces formulations toutes les améliorations des propriétés retard au feu relevées dans les formulations 108MF97 6P/APP se voient altérées : les pics de RHR croissent, lorsque le taux de ZB augmente les conductivités thermiques s'élèvent et la vitesse de formation du char diminue.

Les analyses RMN des résidus intermédiaires de combustion ne révèlent aucune différence entre les formulations 108MF97 APP/ZB et 108MF97 6P APP/ZB : les espèces mises en jeu lors du phénomène d'intumescence sont identiques et leur ratio également.

N'observant aucune modification chimique des résidus intermédiaires de combustion entre les formulations recyclées ou non, alors que les propriétés physiques du char sont elles modifiées, nous pouvons en conclure que l'impact négatif du ZB dans la formulation 108MF97 6P APP/ZB est essentiellement dû à un mécanisme physique encore mal déterminé.

Ainsi, l'ignifugation des polymères recyclés 108MF97 dans l'optique d'une réutilisation dans des domaines requérant des normes de sécurité feu est tout à fait envisageable à condition d'utiliser comme agent ignifugeant du polyphosphate d'ammonium L'ajout de borate de zinc ne montre pas d'effet de synergie en termes de RHR.

Le dernier aspect à discuter porte sur les polymères pollués à l'huile moteur puis recyclés. Ces polymères seuls avaient déjà affiché de bonnes propriétés feu lors du Chapitre 2, ceci se justifiant par la présence de minéraux phosphore et magnésium au sein de l'huile moteur.

VI.3 Réaction au feu du 108MF97 6P 2HM

VI.3.1 Effet du polyphosphate d'ammonium

Le polymère pollué/recyclé présente de très bonnes propriétés feu lorsqu'il est ignifugé avec de l'APP et ce quelque soit le taux de charge. En effet, ses pics de RHR sont toujours plus faibles que ceux des polymères de référence et recyclé, ce qui nous informe que le char formé protège convenablement le matériau. De plus, en ce qui concerne les matériaux ayant 10% de charge, le char se forme plus rapidement que pour les formulations étudiées précédemment. Dans le cas des matériaux avec 20% de charge, la couche protectrice se forme quasiment à la même vitesse que pour les matériaux à base de polymère recyclé, donc plus rapidement que les matériaux réalisés à partir du polymère de référence.

Ainsi, l'ignifugation par de l'APP des polymères pollués huile moteur/recyclés semble apporter les meilleurs propriétés feu en comparaison des différentes formulations étudiées. L'étude de l'évolution des espèces chimiques n'ayant pas été réalisée, nous ne pouvons pas proposer un mécanisme spécifique à cette formulation. Néanmoins, nous pouvons supposer que ce mécanisme s'apparente à celui du système 108MF97 6P/APP :

$$[\mathrm{NH}_{4}\mathrm{PO}_{3}]_{n} \xrightarrow{\Delta} [\mathrm{HPO}_{3}]_{n} + n \mathrm{NH}_{3} \xrightarrow{\Delta} C_{\mathrm{aliphatiques}} + \mathrm{H}_{3}\mathrm{PO}_{4}/\mathrm{P-O-C}/\mathrm{P}_{2}\mathrm{O}_{7}\mathrm{H}_{4}$$

Le fait qu'il semble y avoir une meilleure cohésion de la structure par rapport aux autres systèmes peut s'expliquer par la présence d'agents de synergie au sein de l'huile moteur. Ces agents de synergie servent ainsi à renforcer le char.

VI.3.2 Effet du borate de zinc

L'effet du borate de zinc sur le système 108MF97 6P 2HM/APP dépend fortement du taux de charge total.

En effet, pour un taux de charge de 10%, le borate de zinc engendre des effets néfastes comme dans le cas du polymère recyclé : augmentation des pics de RHR, vitesse de formation du char réduite et hausse de la conductivité thermique.

A contrario lorsque le taux de charge est de 20%, le borate de zinc semble apporter au système des interactions bénéfiques comme ceux que nous avons observés pour les formulations à base de polymère de référence. Les valeurs de RHR sont très faibles, ce qui montre une bonne protection du matériau, la vitesse de formation de la couche protectrice est proche de celle des systèmes 108MF97/APP/ZB et enfin la conductivité thermique chute fortement.

Ce chapitre a permis d'étudier l'ignifugation d'un polymère utilisé à la base dans le domaine automobile pour élargir son usage après recyclage à des domaines soumis à des normes de sécurité feu.

Afin de cerner au mieux l'influence des divers paramètres de notre étude (concentration et combinaison d'ignifugeants classiques, présence de pollutions à l'huile moteur, recyclage) nous avons abordé le problème de l'effet retard au feu par une approche globale considérant à la fois les aspects physiques et chimiques de la formation du char. Des techniques classiques telles que l'analyse par RMN ou par IRTF des chars à différents temps de combustion ont rendu possible une meilleure compréhension de la chimie responsable de la formation et de la modification de la structure carbonée. D'autres méthodologies plus innovantes telles que la mesure du gonflement par analyse d'images et le suivi des gradients thermiques au sein même de la matrice polymère ont permis d'appréhender l'aspect physique du rôle de protection du char.

Il en résulte que l'utilisation de ces polymères recyclés, qu'ils soient ou non pollués, est possible après les avoir ignifugés. Toutefois, pour avoir des propriétés feu optimum, il est important de bien choisir ses agents ignifugeants. En effet, autant le polymère 108MF97 de

référence présente de très bonnes propriétés lorsqu'il est ignifugé avec du polyphosphate d'ammonium et du borate de zinc, autant lorsqu'on désire ignifuger ce même polymère mais recyclé il ne faut employer que de l'APP. De plus, le cas le plus problématique vient des polymères pollués/recyclés puisque le choix des agents ignifugeants dépend fortement du taux d'additifs que l'on désire y incorporer.

VII. Références bibliographiques

- [1] <u>www.protecflam.com</u>
- [2] C.Y. Shen, N.E. Stahlheber, D.R. Dyoff, *Preparation and characterization of crystalline long chain APP*, Journal of the American Chemical Society, 91 (1), 62-67, 1969.
- [3] M. Bugajny, S. Bourbigot, M. LeBras, R. Delobel, *The origin and nature of flame retardance in EVA containing Hostaflam AP750*. Polymer International, 48(4): p. 264-270, **1999**.
- [4] R.W. Nalepa, D.J. Sharf, *Improvement for three-component intumescent flame retardant*, EP 0 531 110 A2, **1991**.
- [5] R.W. Nalepa, D.J. Sharf, Improvement for two-component intumescent flame retardant, EP 0 531 109 A2, 1992.
- [6] M. Sicken, W. Wanzke, *Flame-retardant plastics molding composition of improved stability*, US 5 326 805, **1994**.
- [7] W.D. Pirig, V. Thewes, *Flame-retardant coating for fiber materials*, US 6 617 382 B1, **2003**.
- [8] K. K. Shen, S. Kochesfahani, F. Jouffret, *Zinc borates as multifunctional polymer additives*, Polymers for Advanced Technologies, 19, 469-474, **2008**.
- [9] H.A. Lehman, K. Sperscheider, G.Z. Keβler, *Uber wasserhaltige zink borate*, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 354: 37–43, **1967**.
- [10] D.M. Schubert, F. Alam, M.Z. Visi, C. Knobler, *Structural characterization and chemistry of the industrially important zinc borate*, $Zn[B_3O_4(OH)_3]$, Chemistry of Materials, 15(4), 866-871, **2003**.
- [11] F. Samyn, S. Bourbigot, S. Duquesne, R. Delobel, *Effect of zinc borate on the thermal degradation of ammonium polyphosphate*, Thermochimica Acta, 456, 134-144, **2007**.
- [12] M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, *Intumescent fire protective coating : Toward a better understanding of their mechanism of action*, Thermochimica Acta, 449, 16-26, **2006**.
- [13] G. Fontaine, S. Bourbigot, S. Duquesne, *Neutralized flame retardant phosphorus agent : Facile synthesis, reaction to fire in PP and synergy with zinc borate*, Polymer Degradation and Stability, 93, 68-76, **2008**.
- [14] M. Le Bras, S. Bourbigot, E. Felix, F. Pouille, C. Siat, *Characterization of a polyamide-6-based intumescent additive for thermoplastic formulations*, Polymer, 41 (14), 5283-5296, 2000.
- [15] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Leeuwendhal, K. Shen, D. Schubert, *Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA*, Polymer Degradation and Stability, 64(3), 419-425, **1999**.
- [16] F. Carpentier, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, *Rheological investigations in fire retardancy: Application to ethylene-vinyl-acetate copolymer-magnesium hydroxide/zinc borate formulations*, Polymer International, 49(10), 1216-1221, **2000**.
- [17] S. Bourbigot, S. Duquesne, G. Fontaine, S. Bellayer, T. Turf, F. Samyn, *Characterization and reaction to fire of polymer nanocomposites with and without conventional flame retardants*, Molecular Crystals & Liquid Crystals, 486 (1), 325-339, 2008.
- [18] S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, H. Vezin, G. Camino; B. Eling, C. Lindsay, T. Roels, *Expandable graphite : a fire retardant additive for polyurethane coatings*, Fire and Materials, 27, 103-117, 2003

- [19] M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, B. Revel, ¹¹B and ³¹P solid state NMR study of the thermal degradation of boric acid/APP mixture, **2005**.
- [20] R.S. Brown, R. Anderson, L.J. Shannon, *Ignition and combustion of solid rocket propellants*, Advance Chemical Engineering., 7, 68, **1968**.
- [21] D.W. McKee, C.L. Spiro, E.J. Lamby, *The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives*, Carbon, 22, 285, **1984.**
- [22] R.A. Nyquist, *Infrared spectra of organophosphorus compounds: new correlations*, Applied Spectroscopy, 11, 161, **1957**.
- [23] F. Alistiqsa, *Mise au Point de Nouvelles Formulations Intumescentes Polyphosphate d'Ammonium- Pentaérythritol. Application à l'Ignifugation du Polypropylène,* Thèse de doctorat, Lille, **1993**.
- [24] R. Xie, B. Qu, K. Hu, *Dynamic FTIR Studies of Thermo Oxidation of Expandable Graphite-based Halogen-free Flame Retardant LLDPE Blends*, Polymer Degradation and Stability, 72, 313 321, **2001**.
- [25] J. Yongzhong, G. Shiyang, X. Shuping, L. Jun, *FTIR spectroscopy of supersaturated aqueous solutions of magnesium borate*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy, 56, 1291 1297, 1999.
- [26] S. Saito, Y. Moteki, M. Nakagawa, F. Horii, R. Kitamaru, *High-Resolution solid-state* ¹³C NMR study of isotactic polypropylenes isothermally crystallized from the melt, Macromolecules, 23, 3256-3260, 1990.
- [27] A. Bunn, M.E. Cudby, R.K. Harris, K.J. Packer, B.J. Say, *High resolution* ¹³C NMR spectra of solid isotactic polypropylene, Polymer, 23, 694, **1982**.
- [28] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, P. Bréant, J.M. Trémillon, Carbonization mechanisms resulting from intumescence- Part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate- pentaerythritol fire retardant system, Carbon, 33 (3), 283-294, 1995
- [29] S. Bourbigot, M. Le Bras, F. Dabrowski, J.W. Gilman, T. Kashiwagi, PA-6 Clay Nanocomposite Hybrid as Char Forming Agent in Intumescent Formulations, Fire and Materials, 24 (4), 201-208, 2000.
- [30] S. Bourbigot, F. Carpentier, M. Le Bras, *Thermal Degradation and Combustion Mechanism of EVA-Magnesium Hydroxide-Zinc Borate*, ACS Symposium, 797, 173-185, 2001.
- [31] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, J.M. Trémillon, *Synergistic effect of zeolite in an intumescence process: Study of the interactions between the polymer and the additives*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 92, 1245, **1996**
- [32] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, *Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system*, Carbon, 31 (8), 1219-1230, **1993**.
- [33] R. Delobel, M. Le Bras, B. Mouchel, J.M. Leroy, *Thermal degradation of propylene*based formulations containing polyphosphates and pentaerythritol, Annales des Composites, 3-12, **1990**.
- [34] A.R. Grimmer, D. Müller, G. Gözel, R. Kniep, *Multinuclear (¹¹B, ³¹P) MAS NMR spectroscopy of borophosphates*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 357 (5), 485-488, **1997**.
- [35] Z. Gabelica, J.B. Nagy, P. Bodart, G. Degras, On the use of multinuclear high resolution solid state NMR spectroscopy to characterize intermediate phases formed during ZSM-5 zeolite synthesis, Chemistry Letters, 1059, 1984
- [36] G.L. Turner, K.A. Smith, R.J. Kirkpatrick, E. Oldfield, *Boron-11 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of borate and borosilicate minerals and a borosilicate glass*, Journal of Magnetic Resonance, 67(3), 544, **1986**.
- [37] P.J. Bray, J.O. Edwards, J.G. O'Keefe, V.F. Ross, I. Tatsuzaki, Nuclear magnetic resonance studies of B¹¹ in crystalline borates, Journal of Chemical Physics, 35, 435, 1961.
- [38] H.M. Kriz, S.B. Bishop, P.J. Bray, ¹¹B NMR in polycrystalline calcium metaborate, Journal of Chemical Physics, 49, 557, **1968**.
- [39] K.C. Lal, H.E. Petch, *Quadrupole coupling tensor for* ¹¹B in datolite, HCaBSiO₅, Journal of Chemical Physics, 43, 178, **1965**.
- [40] J.F. Ducel, J.J. Videau, K.S. Suh, J. Senegas, ³¹P MAS and ¹¹B NMR study of sodium rich borophosphate glasses, Physics and Chemistry of Glasses, 35, 10, **1994**.
- [41] A.H. Silver, P.J. Bray, Nuclear magnetic resonance absorption in glass. I. Nuclear quadrupole effects in boron oxide, soda-boric oxide, and borosilicate glasses, Journal of Chemical Physics, 29, 984-990, 1958
- [42] P.J. Bray, *NMR and NQR studies of boron in vitreous and crystalline borates*, Inorganica Chimica Acta, 289, 158-173, **1999**.
- [43] F. Carpentier, *Procédés de formulation de polymères hautement charges. Application à un copolymère éthylène-acétate de vinyle*, Thèse de Doctorat, Lille, **2000**.
- [44] W. Zhu, E.D. Weil, S. Mukhopadhyay, Intumescent flame-retardant system of phosphates and 5,5,5',5",5"-hexamethyltris(1,3,2-dioxaphosphorinanemethan) amine 2,2',2"-trioxide for polyolefins, Journal of Applied Polymer Science, 62, 2267, 1996.
- [45] Z. Li, Z. Lin, Y. Wu, P. Fu, Z. Wang, C. Chen, Crystal growth, optical properties measurement and theoretical calculation of BPO₄, Chemistry of Materials, 16(15), 2906-2908, 2004.
- [46] D.L. Perry, S.L. Philipps, Handbook of inorganic compounds, 72.

CONCLUSION

GENERALE

Dans cette étude nous nous sommes intéressés aux effets du recyclage et des pollutions sur les propriétés d'usage de polypropylènes chocs issus des boucliers avant et arrière de véhicules hors d'usage. L'objectif a été d'évaluer la viabilité de la méthode de recyclage du point de vue de la conservation des propriétés mécaniques et des propriétés thermiques des matrices polymères PP-EPR et PP-EPDM, ainsi que l'impact de pollutions à l'éthylène glycol et à l'huile moteur. L'état de l'art expose la problématique soulevée par la Directive Européenne ainsi que les techniques, dont le recyclage, utilisées pour retraiter les polypropylènes.

Le chapitre 2 s'est attaché à caractériser les propriétés rhéologiques, thermiques, mécaniques et feu des polymères.

Il en ressort que le recyclage engendre des répercussions négatives sur les propriétés intrinsèques du polypropylène (diminution de la masse molaire, baisse de la résistance à l'écoulement...) mais cet effet ne se retrouve pas au sein des polymères pollués. Nous avons néanmoins noté un retard dans le phénomène de cristallisation du 108MF97 en présence d'éthylène glycol.

L'étude des propriétés mécaniques montre qu'à température ambiante le fait de recycler des polymères chocs qu'ils soient pollués ou non n'entraine, jusqu'à six passages, aucune modification de la résistance au choc du matériau.

Des essais au calorimètre à cône montrent que la tenue au feu des polymères reste inchangée dans le cas du 7510 mais pour le 108MF97 la présence des polluants et le recyclage apportent de manière remarquable un comportement très significativement amélioré surtout dans le cas des polymères pollués par l'huile moteur. Le phénomène est expliqué par la présence de charges minérales (phosphore, magnésium) au sein de cette huile, charges qui peuvent former une barrière protectrice à la surface du matériau.

Les analyses cinétiques présentées lors du chapitre 3 ont confirmé les résultats précédents. En effet, la cinétique de cristallisation montre que l'éthylène glycol diminue bien la température de cristallisation et joue aussi un rôle sur la croissance des cristallites de la matrice polypropylène du 108MF97. A l'aide de cette analyse cinétique il est possible de suivre l'évolution de la cristallinité de nos matériaux en fonction du temps et de la température.

D'autre part, la cinétique de dégradation a permis, à l'aide d'un modèle cinétique, de quantifier et d'attribuer à diverses modifications chimiques les étapes de dégradation de nos matériaux. De plus, cette méthode présente un intérêt important car le modèle validé rend

possible la simulation de la dégradation des matériaux dans des conditions expérimentales données.

Parallèlement à la cinétique de dégradation, l'étude des différences de masses a souligné la stabilisation thermique apportée par les polluants au sein du 108MF97 à 235°C (température d'extrusion lors du recyclage). En effet, à cette température, les courbes de différence de masse entre des conditions expérimentales et théoriques étant positives, elles impliquent une synergie favorable entre le polymère et les polluants. De la même manière, cette étude corrobore le fait que les polluants ont un effet néfaste sur le 7510 (différence de masse négative).

A l'aide de ces deux premiers chapitres, la première problématique, à savoir la viabilité du recyclage des pare-chocs automobile, a pu être résolue. En effet, le recyclage des deux polypropylènes chocs est envisageable même s'ils se trouvent pollués par des liquides du type huile moteur ou éthylène glycol.

En vue de sa réutilisation dans des domaines exigeants en termes de protection face au feu, les propriétés retard au feu du polypropylène choc recyclé et ignifugé devaient être évaluées. Cette problématique a fait l'objet de notre dernier chapitre.

Ainsi le Chapitre 4 a été consacré à la réaction au feu du 108MF97 ignifugé par un système intumescent à base de polyphosphate d'ammonium seul ou avec une faible quantité de borate de zinc.

Cette étude avait pour objectif de déterminer les mécanismes d'ignifugation et ultérieurement de vérifier que le polymère recyclé pouvait être efficacement ignifugé. Pour cela, des techniques spectroscopiques (RMN, IRTF...) et des protocoles expérimentaux originaux développés au laboratoire (mesure du gonflement par analyse d'images et suivi des gradients thermiques) ont été mis en place sur des échantillons évalués dans les conditions du calorimètre à cône.

En effet, les essais au calorimètre à cône couplés aux analyses physiques (mesure du gonflement et suivi des gradients thermiques) ont permis non seulement de quantifier la réaction au feu des formulations en terme de RHR mais aussi de déterminer des valeurs de vitesse de gonflement et de conductivité thermique des chars. Il a été montré, par cette approche physique, que l'efficacité du char est gouvernée par sa vitesse de formation et par sa conductivité thermique.

Parallèlement à cette étude, la caractérisation chimique par IRTF et RMN a apporté les informations nécessaires pour comprendre les mécanismes d'ignifugation des matériaux. Nous avons ainsi constaté que les produits de dégradation réagissent pour former des liaisons P-O-C, des pyrophosphates et de l'acide phosphorique ainsi que, dans le cas des formulations contenant du borate de zinc, des borophosphates.

Cependant, il a été montré que l'ajout de borate de zinc en tant qu'agent de synergie n'est pas impérativement nécessaire, sauf pour les formulations à base de 108MF97 de référence. En effet, dans le cas du polymère pollué, son rôle d'agent de synergie dépend fortement du taux de charge maximal : pour un taux de 10%, le borate de zinc entraîne une chute des propriétés feu tandis que pour un taux de 20%, sa présence permet d'obtenir des valeurs de RHR et de conductivité thermique très faibles ainsi qu'une plus grande vitesse de formation de la couche charbonnée. En revanche, l'utilisation du borate de zinc est à proscrire dans le cas du polymère recyclé seul.

Les perspectives qui peuvent être envisagées dans le cadre de ces travaux sont nombreuses. Tout d'abord pour approfondir la compréhension de la résistance au feu apportée par l'huile moteur, nous pourrions examiner l'effet de chaque charge minérale relevée dans cette huile dans l'optique d'utiliser cette charge seule. En outre, il serait intéressant de réaliser la caractérisation chimique du polymère pollué à l'huile moteur et ignifugé, ce qui permettrait d'avancer un mécanisme de protection spécifique à cette formulation. Enfin, nous pouvons imaginer appliquer l'étude de la recyclabilité à une autre partie d'un véhicule, comme par exemple le tableau de bord (mélange polypropylène/polyéthylène) afin d'augmenter le taux de polymères réutilisables permettant ainsi de répondre au mieux aux exigences de la Directive Européenne.

ANNEXES

Annexe 1 : Cinétique de cristallisation

Cette première Annexe présente l'évolution de la cristallinité relative en fonction du temps de chaque matériau, permettant d'obtenir, après simulation, les valeurs des constantes d'Avrami.



Annexe 1.1 : Cristallinité relative du 108MF97 6P en fonction du temps pour 5 vitesses de refroidissement



Annexe 1.2 : Cristallinité relative du 108MF97 6P 2HM en fonction du temps pour 5 vitesses de refroidissement



Annexe 1.3 : Cristallinité relative du 108MF97 6P 2EG en fonction du temps pour 5 vitesses de refroidissement



Annexe 1.4 : *Cristallinité relative du 108MF97 6P 2HM 2EG en fonction du temps pour 5 vitesses de refroidissement*



Annexe 1.5 : Cristallinité relative du 7510 6P en fonction du temps pour 5 vitesses de refroidissement



Annexe 1.6 : Cristallinité relative du 7510 6P 2EG en fonction du temps pour 5 vitesses de refroidissement



Annexe 1.7 : Cristallinité relative du 7510 6P 2HM en fonction du temps pour 5 vitesses de

refroidissement



Annexe 1.8 : Cristallinité relative du 7510 6P 2HM 2EG en fonction du temps pour 5 vitesses de refroidissement

Annexe 2 : Cinétique de dégradation



Cette seconde Annexe présente les simulations de dégradation de chaque matériau.

Annexe 2.1 : Simulation de la dégradation du 108MF97 6P



Annexe 2.2 : Simulation de la dégradation du 108MF97 6P 2HM



Annexe 2.3 : Simulation de la dégradation du 108MF97 6P 2EG



Annexe 2.4 : Simulation de la dégradation du 108MF97 6P 2HM 2EG



Annexe 2.5 : Simulation de la dégradation du 7510 6P 2HM



Annexe 2.6 : Simulation de la dégradation du 7510 6P 2EG



Annexe 2.7 : Simulation de la dégradation du 7510 6P 2HM 2EG

Annexe 3 : Validation du modèle cinétique

Cette troisième Annexe présente les courbes expérimentales et simulées résultants d'une montée en température de l'ambiante à 235°C à une vitesse de 20°C/min puis d'une isotherme à 235°C pendant 80 minutes pour chaque polymère. Ceci permet de valider le modèle cinétique de dégradation utilisé.



Annexe 3.1 : Comparaisons des courbes expérimentale et simulée du 108MF97 6P lors d'une isotherme à 235°C pendant 80 minutes



Annexe 3.2 : Comparaisons des courbes expérimentale et simulée du 108MF97 6P 2HM lors d'une isotherme à 235°C pendant 80 minutes



Annexe 3.3 : Comparaisons des courbes expérimentale et simulée du 108MF97 6P 2EG lors d'une isotherme à 235°C pendant 80 minutes



Annexe 3.4 : Comparaisons des courbes expérimentale et simulée du 108MF97 6P 2HM 2EG lors d'une isotherme à 235°C pendant 80 minutes



Annexe 3.5 : Comparaisons des courbes expérimentale et simulée du 7510 6P 2HM lors d'une isotherme à 235°C pendant 80 minutes



Annexe 3.6 : Comparaisons des courbes expérimentale et simulée du 7510 6P 2EG lors d'une isotherme à 235°C pendant 80 minutes



Annexe 3.7 : Comparaisons des courbes expérimentale et simulée du 7510 6P 2HM 2EG lors d'une isotherme à 235°C pendant 80 minutes

Annexe 4 : Mesure du gradient thermique

Cette dernière Annexe présente les mesures de gradient thermique effectuées sur les matériaux ignifugés.

Formulations à base de 108MF97



Annexe 4.1 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 10APP.



Annexe 4.2 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 9APP 1ZB.



Annexe 4.3 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 8APP 2ZB.



Annexe 4.4 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 19APP 1ZB.



Annexe 4.5 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 18APP 2ZB.



Formulations à base de 108MF97 recyclé

Annexe 4.6 : *Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 6P 10APP.*



Annexe 4.7 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 6P 9APP 1ZB



Annexe 4.8 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 6P 8APP 2ZB.



Annexe 4.9 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 6P 20APP.



Annexe 4.10 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 6P 19APP 1ZB.



Annexe 4.11 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 6P 18APP 2ZB.



Formulations à base de 108MF97 pollué huile moteur et recyclé

Annexe 4.12 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 6P 2HM 10APP.



Annexe 4.13 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 6P 2HM 9APP 1ZB.



Annexe 4.14 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 6P 2HM 8APP 2ZB.



Annexe 4.15 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 6P 2HM 20APP.



Annexe 4.16 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 6P 2HM 19APP 1ZB.



Annexe 4.17 : Evolutions des températures mesurées par thermocouples pour le 108MF97 6P 2HM 18APP 2ZB.

Un des objectifs de ces travaux a été d'évaluer l'effet du recyclage et de polluants (huile moteur (HM) et éthylène glycol (EG)) sur les propriétés d'usage de polypropylènes chocs issus de véhicules usagés. Le recyclage (ici limité à six cycles d'extrusion) n'entraîne pas de modification significative des propriétés mécaniques. L'étude de la cinétique de cristallisation des polymères pollués a montré que l'EG retarde la cristallisation du copolymère. La cinétique de dégradation a permis de simuler et de quantifier les différentes étapes de dégradation des matériaux. Le comportement au feu des polymères est par ailleurs amélioré de manière significative après recyclage et en présence des polluants, particulièrement dans le cas de la pollution à l'HM. Le deuxième axe de l'étude a été consacré à l'ignifugation des matériaux par des systèmes intumescents (formulation à base de polyphosphate d'ammonium (APP) avec et sans agent de synergie (borate de zinc (ZB))). Dans tous les cas les matériaux recyclés et pollués présentent des performances satisfaisantes. Nous avons montré que l'efficacité du char intumescent est gouvernée par sa vitesse de formation et par sa conductivité thermique qui sont influencées positivement par la pollution (avec APP/ZB) et le recyclage (avec APP) (augmentation de la vitesse et diminution de la conductivité thermique). La caractérisation chimique des structures qui se développent dans des conditions de combustion montre la formation d'une structure phosphocarbonée contenant des polyaromatiques, des pyrophosphates et de l'acide phosphorique ainsi que, dans le cas du ZB, des borophosphates (sa formation permet de renforcer la structure intumescente).

<u>Mots clés :</u> polypropylène, polluants, recyclage, dégradation thermique, analyses cinétiques, ignifugation, systèmes intumescents.

The impact of recycling and pollutants (engine oil (EO) and ethylene glycol (EG)) on the intrinsic properties of polypropylene-based materials coming from end-of-life cars was investigated. Recycling (limited here to six extrusion cycles) is not detrimental to the mechanical properties of the polymeric matrices. The crystallization kinetics study realized on the polluted polymers showed that the presence of EG delays crystallization. The degradation kinetics allowed to simulate and quantify the different degradation steps of the materials. Pollutants and recycling also lead to an improvement of the reaction to fire of our copolymer, especially in the case of EO-containing samples. The second part of the work was devoted to the study of the flame retardant properties of our materials provided by ammonium polyphosphate (APP) with or without zinc borate (ZB) (synergistic agent)). In all cases recycled and polluted materials show satisfying performances. It was found that the efficiency of the protective barrier provided by the char is governed by the rapidity of its formation and its thermal conductivity which are positively influenced by EO (with APP/ZB) and recycling (with APP) (increase of the formation rate and decrease of the conductivity). Chemical characterization of the structures formed in a fire scenario reveals the formation of a phosphocarboneous structure containing polyaromatics, pyrophosphates and phosphoric acid and when zinc borate is used, borophosphates which can reinforce the intumescent structure.

<u>keywords</u>: polypropylene, pollutants, recycling, thermal degradation, kinetic analysis, flame retardancy, intumescent system