

N°: 40152



THESE DE DOCTORAT

AMELIORATION DU COMPORTEMENT AU FEU DU POLYAMIDE 6,6 PAR TRAITEMENT DE SURFACE ET EN MASSE

Présentée et soutenue publiquement à
UNIVERSITE DE LILLE I : SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR
Spécialité : Molécules et Matière condensée

Par
Hélène GALLOU

Thèse dirigée par
Dr. Charafeddine JAMA
Dr. Maude JIMENEZ

Soutenue le 1^{er} avril 2010 devant la Commission d'Examen composée de :

Prof. René DELOBEL
Prof. Jacques DEVAUX
Prof. Philippe CASSAGNAU
Dr. Charafeddine JAMA
Dr. Maude JIMENEZ
M. Franco SPERONI
M. Xavier COUILLENS

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Examineur
Examineur

N°: 40152



THESE DE DOCTORAT

AMELIORATION DU COMPORTEMENT AU FEU DU POLYAMIDE 6,6 PAR TRAITEMENT DE SURFACE ET EN MASSE

Présentée et soutenue publiquement à
UNIVERSITE DE LILLE I : SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR
Spécialité : Molécules et Matière condensée

Par
Hélène GALLOU

Thèse dirigée par
Dr. Charafeddine JAMA
Dr. Maude JIMENEZ

Soutenue le 1^{er} avril 2010 devant la Commission d'Examen composée de :

Prof. René DELOBEL
Prof. Jacques DEVAUX
Prof. Philippe CASSAGNAU
Dr. Charafeddine JAMA
Dr. Maude JIMENEZ
M. Franco SPERONI
M. Xavier COUILLENS

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Examineur
Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire LSPES dirigé par Jean-Marc LEFEBVRE (UMR CNRS 8008) au sein de l'équipe de Procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels (PERF) menée par le Professeur René DELOBEL. Je leur adresse mes remerciements pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et du groupe.

Je remercie la société RHODIA et en particulier, Messieurs Franco SPERONI et Xavier COUILLENS pour leur soutien et pour leur contribution au bon déroulement de cette étude.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Jean-Claude GALLIOT du G.I.E Afnor pour tout le suivi et la gestion de mon dossier.

Je suis tout particulièrement reconnaissante envers le Docteur Maude JIMENEZ et le Docteur Charafeddine JAMA pour leur contribution au bon déroulement de cette thèse. Leur gentillesse, leur aide, leurs conseils et leurs encouragements m'ont été précieux pour le développement de ce travail au cours de ces trois années.

Pour leur aide et leurs précieux conseils, je témoigne aussi toute ma gratitude au Professeur Serge BOURBIGOT et au Professeur Sophie DUQUESNE.

Je remercie le Professeur René DELOBEL pour avoir accepté de présider ce jury. Je tiens à remercier le Professeur Philippe CASSAGNAU et le Professeur Jacques DEVAUX pour avoir accepté de consacrer leur temps et d'apporter leurs compétences en tant que rapporteur de ce mémoire.

J'associe à ces remerciements Messieurs Franck POUTCH, Stéphane BOISSEL, Olivier DOBOSZ, Skander KHELIFI, Noël DUBUSSE et Laurent PANKEWITCH, personnel du Centre de Recherche et d'Etude sur les Procédés d'Ignifugation des Matériaux (CREPIM) pour leur aide, leur disponibilité et leur sympathie.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur gentillesse et leur bonne humeur. J'adresse également mes remerciements au personnel technique et administratif de l'ENSCL pour leur aide.

J'associe à ces remerciements les nombreuses personnes extérieures au laboratoire qui m'ont accordées de leur temps pour me former ou m'aider pour la partie analytique de ces travaux. Je suis infiniment redevable à l'équipe du Centre Commun de Mesure RMN et particulièrement à Bertrand REVEL. Merci de m'avoir formée patiemment à cette technique et de la gentillesse qu'il m'a témoignée. J'associe également à ces remerciements l'équipe de l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) et spécialement à Karine BLARY.

Enfin, j'aimerais remercier ma famille, tout particulièrement, ma mère et Michael, mes proches et mes amis pour leur soutien moral et leurs encouragements tout au long de ses trois années.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	1
----------------------------	----------

INTRODUCTION GENERALE.....	6
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I	12
-------------------------	-----------

I LE POLYAMIDE 66	13
--------------------------------	-----------

I.1 HISTORIQUE.....	13
---------------------	----

I.2 PREPARATION ET STRUCTURE	15
------------------------------------	----

I.3 PROPRIETES ET APPLICATIONS	17
--------------------------------------	----

II AMELIORATION DES PERFORMANCES FEU PAR TRAITEMENT EN MASSE	19
---	-----------

II.1 PROCESSUS DE COMBUSTION	19
------------------------------------	----

II.2 INCORPORATION D'AGENTS RETARDATEURS DE FLAMME DE TYPE ADDITIF.....	23
---	----

II.3 MODIFICATION DE LA CHAINE DU POLYMERE PAR INCORPORATION DE RETARDATEURS DE FLAMME DE TYPE REACTIF.....	43
---	----

III AMELIORATION DES PROPRIETES RETARD AU FEU PAR TRAITEMENT DE SURFACE.....	46
---	-----------

III.1 MODIFICATION DE LA SURFACE PAR APPLICATION D'UN REVETEMENT	47
--	----

III.2 MODIFICATION DE LA SURFACE METTANT EN JEU UN TRAITEMENT PLASMA FROID	50
--	----

CHAPITRE II	63
--------------------------	-----------

I MATERIAUX	64
--------------------------	-----------

I.1 LE POLYMERE	64
-----------------------	----

I.2 LES ADDITIFS	64
------------------------	----

I.3 TRAITEMENT DE SURFACE	65
---------------------------------	----

II TRAITEMENT EN MASSE : FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE	67
--	-----------

II.1 MISE EN ŒUVRE PAR EXTRUSION	67
--	----

II.2 MISE EN FORME DES MATERIAUX.....	70
---------------------------------------	----

III TRAITEMENT DE SURFACE : PROCEDURE DE DEPÔT	72
III.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET CONDITIONS DE DEPOT PAR PLASMA FROID POST-DECHARGE.....	72
III.2 PROCEDURE ET CONDITIONS DE DEPOT D'UN REVETEMENT INTUMESCENT	74
IV REACTION AU FEU ET RESISTANCE AU FEU DES MATERIAUX	75
IV.1 REACTION AU FEU	75
IV.2 ANALYSES THERMIQUES	80
V ANALYSE CHIMIQUE	83
V.1 INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF).....	83
V.2 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A L'ETAT SOLIDE (RMN)	83
V.3 FLUORESCENCE X.....	85
V.4 ANALYSE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE.....	86
V.5 MICROSCOPIE	87
VI CARACTERISATION DE SURFACE	88
VI.1 PROFILOMETRIE.....	88
VI.2 JAUGE DE CONTROLE DE L'EPaisseur D'UN ENDUIT.....	89
VI.3 LA MOUILLABILITE	90
VI.4 L'ADHESION	91
VII PROPRIETES MECANIQUES.....	92
<u>CHAPITRE III</u>	<u>94</u>
I SELECTION DU RETARDATEUR DE FLAMMES.....	95
I.1 ETUDE DU PA66 ET DU PA66 – 25 % FV.....	95
I.2 PERFORMANCES FEU DES FORMULATIONS IGNIFUGES	105
I.3 INFLUENCE DU TAUX D'OP1230 SUR LES PERFORMANCES FEU	107
II ETUDE ET COMPREHENSION DES MECANISMES D'IGNIFUGATION DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 – INTERACTIONS AVEC L'OP1230	112
II.1 ETUDE DE L'OP1230	112
II.2 INTERACTION ENTRE LES ADDITIFS	116

CHAPITRE IV	136
I DEPOTS ORGANOSILICES ASSISTES PAR PLASMA FROID	136
I.1 ANALYSE CHIMIQUE DU DEPOT ORGANOSILICE	139
I.2 CARACTERISATION DE SURFACE DES MATERIAUX	142
I.3 PERFORMANCES FEU DES MATERIAUX	143
II REVÊTEMENTS INTUMESCENTS	149
II.1 CARACTERISATION DE L'ADHERENCE DES REVETEMENTS INTUMESCENTS	149
II.2 PERFORMANCES FEU DES MATERIAUX	151
II.3 ANALYSE CHIMIQUE DU PYROPLAST HW	159
II.4 PROCESSUS DE PROTECTION DANS LES CONDITIONS PROCHES D'UN INCENDIE	163
CONCLUSION GENERALE	183
TABLE DES ILLUSTRATIONS	186
INDEX DES TABLEAUX	193
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	195

INTRODUCTION GENERALE

Dans le passé, des matériaux de base durables comme la pierre, le bronze et le fer, mais également les matières plus éphémères telles que le bois, le cuir, le lin ou la laine, ont joué un rôle important dans la société. Afin de répondre à la demande croissante de certaines de ces matières et d'améliorer par la même occasion leurs précieuses propriétés, la science et l'industrie des 19^{ème} et 20^{ème} siècles ont développé de nouveaux produits : les matières plastiques. Ces derniers ne proviennent plus de l'agriculture ou de l'élevage mais bien du charbon et pétrole, et résultent des progrès spectaculaires de la chimie.¹

Les matières plastiques présentent de nombreuses propriétés parfois inégalables. L'industrie de la construction et de l'automobile, l'industrie alimentaire et le monde médical sont parmi les plus grands consommateurs de nouveaux matériaux. Les matières plastiques ont remplacé avantageusement quantité de « produits naturels » dans diverses applications (Figure 1).²

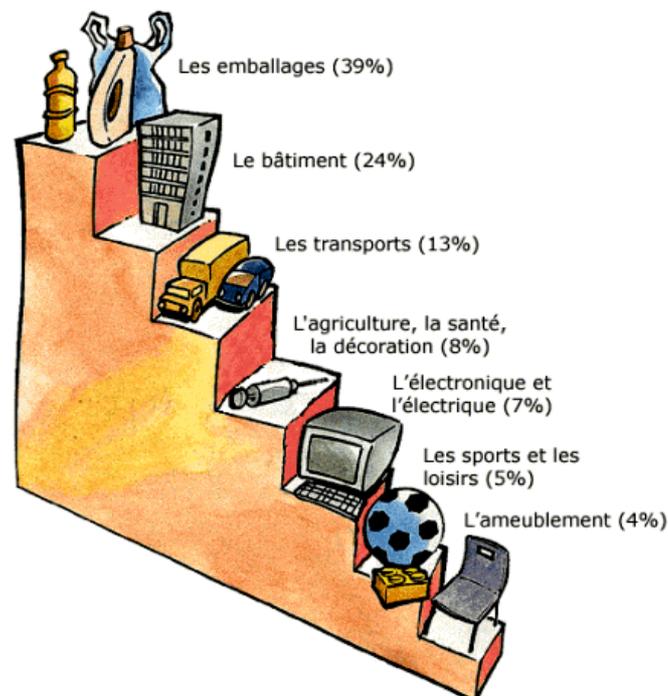


Figure 1. Applications des matières plastiques

L'utilisation des matières plastiques connaît un essor considérable depuis la fin de la seconde guerre mondiale. La production de plastiques dans le monde (Figure 2), à peine supérieure à 1 Mt (million de tonnes) en 1940, s'élevait à 2,5 Mt en 1950. Elle a grimpé à près de 10 Mt en 1960 et bondi à 50 Mt en 1980. En 2005, ce chiffre de 50 Mt représentait la consommation annuelle de plastiques en Europe. La production mondiale s'élevait la même année à 235 Mt. On prévoit qu'elle dépassera 300 Mt en 2010. Malgré ces chiffres énormes, les plastiques ne représentent que 4 % du pétrole brut consommé dans le monde.^{3,4}

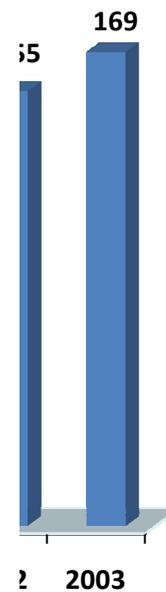


Figure 2. Production mondiale de matières plastiques depuis 1970

Cependant, bien que les plastiques aient contribué de façon indéniable aux avancées technologiques qui ont jalonné le siècle dernier, ils présentent un inconvénient majeur : leur mauvaise tenue au feu. Le caractère inflammable des matériaux polymères constitue un frein à leur utilisation croissante, notamment dans le domaine électrique. Un rapport détaillé publié par la National Fire Protection Association (NFPA) présente les statistiques récentes sur les pertes humaines et matérielles provoquées par les incendies aux Etats-Unis pour l'année 2005⁵. Les chiffres sont sans équivoque : 1 602 000 incendies se sont déclarés en 2005, en diminution de 3 % par rapport à 2004. Ils ont blessé 17 925 personnes et entraîné la mort de 3 625 personnes. Le coût économique s'élève à 10,7 milliards US \$. La problématique feu constitue donc un véritable enjeu, à la fois économique et sécuritaire. Par conséquent, la recherche de solutions pour limiter l'inflammabilité, entre autres des matériaux polymères, revêt une importance considérable.

Le choix d'une formulation retard au feu est particulièrement complexe pour l'industriel. Ce choix doit faire l'objet de compromis entre les différents « aspects feu » (performances, toxicité des produits formés lors de la dégradation...), la conservation des propriétés physiques du polymère (mécaniques, électriques...), les aspects économiques et la possibilité de recyclage. L'industriel doit également tenir compte des pressions de l'opinion publique concernant l'usage de certains retardateurs de flamme, notamment celui des dérivés halogénés (obtention des « écolabels ») et anticiper toute éventuelle modification normative.⁶

Plusieurs voies sont envisageables pour améliorer la tenue au feu des polymères. La première consiste à obtenir les propriétés ignifugeantes directement à partir du polymère. Des polymères sont intrinsèquement ignifuges tels que certaines résines thermodurcissables (résine phénol / formaldéhyde) ou certains thermoplastiques (polyphénylène sulfone, polyaramides, poly(bis-maléimides)). Ces performances s'expliquent de par leur structure. Ce type de polymère présente généralement une structure cyclique ou hétérocyclique hautement conjuguée. L'absence de groupements flexibles, tels que les liaisons -CONH-, facilement rompues sous l'action de la chaleur, est un atout supplémentaire^{7,8}. Le développement de nouveaux polymères possédant des fonctions retardatrices de flamme est une alternative. Ces polymères sont obtenus principalement par greffage de fonctions retardatrices de flammes sur les chaînes de polymère ou à leur surface⁹, par fonctionnalisation des monomères ou encore par copolymérisation d'un monomère classique avec un monomère possédant des groupements ignifugeants. Actuellement les travaux dans ce domaine sont axés sur la recherche de solution sans halogène. Par conséquent, les fonctions retardatrices de flammes sont apportées le plus souvent par des groupements phosphorés¹⁰, silicés^{11,12}, borés¹³ ou azotés. Toutefois ces polymères intrinsèquement ignifuges ont un coût de revient prohibitif et leur mise en œuvre est souvent compliquée par l'utilisation de solvants.

Dans la deuxième approche, les propriétés ignifugeantes sont apportées soit en surface par un revêtement, soit en masse par l'ajout d'un additif ignifugeant. L'ajout d'additifs retard au feu dans le polymère est la solution la plus utilisée à l'échelle industrielle. C'est une des solutions qui a été envisagée dans ces travaux de recherche. La large gamme d'ignifugeants présents sur le marché offre la possibilité d'ignifuger à la fois des polymères de commodité (polypropylène (PP), poly(éthylène téréphtalate) (PET), ...), des polymères techniques (polyamide 6 (PA6), polycarbonate (PC), poly(butylène téréphtalate (PBT),...) et bon nombre

de copolymères (poly(éthylène vinyle acétate) (EVA),...). Si l'incorporation d'additifs représente un bon compromis propriétés / coût du fait de sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre, l'utilisation de revêtements ignifugeants présente la particularité de préserver les propriétés intrinsèques du polymère. C'est une des méthodes les plus simples et les plus efficaces.

C'est dans ce contexte que le programme de recherche mené en collaboration avec le Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES), équipe « PERF » et la société Rhodia a été élaboré. Ce projet concerne l'ignifugation des polyamides 6,6 renforcés ou non en fibres de verre pour des applications orientées matériels électriques (distribution électrique, contrôle industriel, transport, électroménager...). En effet, les polyamides possèdent des propriétés exceptionnelles telles que leurs résistances aux solvants, aux bases, aux chocs et à l'abrasion. Cependant, leur utilisation est limitée à cause de leur mauvaise résistance au feu.

L'objectif est d'apporter des solutions innovantes en explorant la voie des modifications de surface de pièces moulées ou extrudées. Pour répondre à l'objectif du projet, trois stratégies ont été employées ; le traitement en masse afin de comprendre les mécanismes d'ignifugation et optimiser les formulations existantes, le traitement de surface par dépôt en couche protectrice mince sur le polyamide 6,6 par voie physique notamment par plasma froid et par l'application d'un revêtement intumescent après activation de la surface par flammage et enfin l'association de ces deux concepts.

Les secteurs applicatifs envisagés au cours du programme de recherche couvrent principalement les connecteurs, disjoncteurs et contacteurs électriques, qui sont actuellement obtenus à partir de polyamides ou d'autres résines thermoplastiques ignifugées. Dans ce contexte, les propriétés cibles typiques pour ce secteur d'application seront reportées, elles devront constituer un point de référence pour la validation des propriétés des matériaux étudiés.

Les approches expérimentales développées dans le projet concernent dans un premier temps, l'étude de l'influence de systèmes retardateurs de flammes modèles (composés

organophosphorés non halogénés de type polyphosphate de mélamine, phosphinate, ou cyanurate de mélamine) sur la réaction au feu du PA66. Cette étape permettra de comprendre les mécanismes d'ignifugation mis en jeu dans le but d'optimiser les formulations existantes et ainsi pouvoir ainsi adapter au PA66 un type d'ignifugeant spécifique.

Le deuxième axe du projet se base sur des travaux originaux précédemment développés au laboratoire PERF concernant l'utilisation des traitements de surface pour apporter des propriétés d'ignifugation aux matériaux polymères. Des dépôts en couche mince (polymérisation assistée par plasma froid) ou couche épaisse (revêtements intumescents) sur le PA66 après activation de sa surface par traitement de surface (plasma froid ou flammage) ont été réalisés.

Enfin, le troisième axe développe et étudie les effets de synergie de l'association des approches précédentes.



Ce mémoire comporte quatre chapitres qui rapportent plus précisément les résultats concernant le PA66 et qui visent à déterminer le processus de dégradation thermique et de protection du PA66 chargé en fibres de verre par traitement en masse ou par traitement de surface.

Le premier chapitre s'attache à faire un état de l'art sur le PA66, son histoire, son mode de synthèse, ses propriétés ainsi que les différentes stratégies d'amélioration des performances feu en termes de traitements en masse et de traitements de surface.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des matériaux et techniques expérimentales utilisés.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus par l'incorporation d'agents ignifugeants dans la masse du polymère et sera intitulé « traitement en masse ». Il est divisé en deux parties. La première partie est dédiée à la caractérisation des propriétés feu et aux aspects de dégradation thermique de différents retardateurs de flamme et de formulations à base de PA66 afin de déterminer l'agent retard au feu optimal. La deuxième partie est consacrée à la compréhension des mécanismes d'ignifugation et aux modes de dégradation d'une formulation choisie.

Le dernier chapitre s'intéresse plus particulièrement à l'ignifugation des matériaux par traitement de surface à l'aide d'un dépôt de polymère en couche mince par plasma froid ou en couche épaisse par application d'un revêtement intumescent après activation de la surface à traiter par flammage. L'originalité de ce chapitre repose sur la combinaison des deux voies d'ignifugation préalablement présentées, à savoir le traitement en surface d'une formulation faiblement ignifugée en masse, choisie dans le chapitre précédent.

CHAPITRE I

ETAT DE L’ART :

POLYAMIDE-6,6 ET STRATEGIES D’AMELIORATION DES PERFORMANCES FEU

I LE POLYAMIDE 66	13
I.1 HISTORIQUE.....	13
I.2 PREPARATION ET STRUCTURE	15
I.3 PROPRIETES ET APPLICATIONS	17
II AMELIORATION DES PERFORMANCES FEU PAR TRAITEMENT EN MASSE	19
II.1 PROCESSUS DE COMBUSTION	19
II.2 INCORPORATION D’AGENTS RETARDATEURS DE FLAMME DE TYPE ADDITIF.....	23
II.3 MODIFICATION DE LA CHAINE DU POLYMERE PAR INCORPORATION DE RETARDATEURS DE FLAMME DE TYPE REACTIF	43
III AMELIORATION DES PROPRIETES RETARD AU FEU PAR TRAITEMENT DE SURFACE.....	46
III.1 MODIFICATION DE LA SURFACE PAR APPLICATION D’UN REVETEMENT	47
III.2 MODIFICATION DE LA SURFACE METTANT EN JEU UN TRAITEMENT PLASMA FROID	50

Ce chapitre propose un état de l'art sur le polyamide 6,6 (PA66) et sur les stratégies d'amélioration des performances feu des polymères. La première partie expose la préparation et la structure du PA66 ainsi que ses propriétés physiques et chimiques et son mode de dégradation. Les parties suivantes détaillent les deux principales stratégies d'amélioration des propriétés feu des polymères : l'ajout de retardateurs de flamme à la matrice et la modification de la surface du polymère.

I LE POLYAMIDE 66

I.1 HISTORIQUE

De nos jours, les polymères représentent un marché considérable. D'après la Société Française de Chimie, 4 % des matières premières pétrolières seraient destinées à la synthèse des plastiques. La production des fibres synthétiques et cellulosiques représente environ 20 % de la production mondiale totale de matières plastiques. La part des fibres synthétiques est très largement majoritaire par rapport aux fibres cellulosiques, soit, en tonnage commercialisé par an, 21,3 Mt contre 2,8 Mt.

Parmi les fibres synthétiques, on détermine trois grandes familles : les fibres de Polyester (PolyTéréphtalate d'Ethylène, PET), de Polyacrylique (PAC) et de Polyamide (PA).

Le développement des polyamides est particulièrement lié au développement de deux représentants de cette famille de polymères : le polyamide 6 (PA6) et le polyamide 6,6 (PA66) pour des raisons historiques.

La production industrielle des polymères de synthèse s'inscrit dans une histoire vieille seulement d'un siècle. L'apparition des premiers polymères dans la vie courante se fait avec des matériaux dits "régénérés". Les dérivés cellulosiques sont les premiers à être étudiés avec notamment la fibre Rayonne. Un peu plus tard, les premiers caoutchoucs synthétiques (le néoprène) et la bakélite (Léo Baekeland, 1909) seront élaborés. On ne parle pas encore de polymère de synthèse, puisque le constituant de base – la molécule de cellulose pour les dérivés cellulosiques – est l'œuvre de la nature.

La première synthèse du poly(ϵ -caproamide) a été réalisée en 1889. Cependant, ce n'est que dans la période de l'entre-deux guerres que l'intérêt pour la recherche de voies de synthèse des polyamides a été réellement suscité. A l'époque, le contrôle des procédés chimiques

constitue un véritable enjeu stratégique. Pendant cette période, deux équipes de chercheurs travaillent parallèlement à l'élaboration de polyamides synthétiques filables. Alors que l'industrie américaine se place comme le premier producteur de produits minéraux, à faible valeur ajoutée, l'industrie allemande a, quant à elle, une très nette avance en chimie organique. L'Allemagne dispose alors du quasi-monopole en ce qui concerne les colorants, les produits pharmaceutiques et la synthèse des intermédiaires. Mais, en dépit des travaux des éminents chercheurs allemands, comme *Herman Staudinger* qui développe le concept de macromolécule en 1920 (Nobel 1953), ce n'est pas chez l'allemand IG-Farben que la première fibre synthétique sera développée, mais aux Etats-Unis, dans la société E.I. chez Dupont de Nemours & Co.

Les travaux de *W.H. Carothers*¹⁴ ont abouti au dépôt de nombreux brevets concernant la synthèse de polyamides à base d'acides aminés aliphatiques, avec en particulier la mise au point en 1936 du PA66 à partir d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine. Dans le même temps, en Allemagne chez IG-Farben industrie, les recherches menées par *P. Schlack*¹⁴ ont amené à la découverte d'une voie de synthèse du PA6 par polymérisation de l' ϵ -caprolactame en présence d'une petite quantité d'eau.

Entre l'invention de la fibre nylon et sa commercialisation, il s'écoulera une période de cinq ans pendant laquelle les chercheurs hésitent encore sur la formulation chimique : ils abandonnent le polyester au profit des polyamides, certainement à cause de leur bonne tenue en température. En 1935, via la polycondensation, le PA66 est mis au point. En s'inspirant du procédé d'élaboration de la fibre Rayonne (cellulose), la technique est adaptée pour du filage à l'état fondu et sous haute pression. Dès 1937, les ingénieurs de Dupont sont en mesure de fabriquer un fil continu.

Le développement industriel de ces deux polymères (PA6 et PA66) a été accéléré lors de la Seconde Guerre mondiale. Pour faire face à la pénurie de soie utilisée à des fins militaires notamment pour la fabrication des toiles de parachutes et comme renfort de pneus d'avions, la production commerciale des matières plastiques filables et résistantes est lancée. Dès octobre 1939, le nylon (désignation commerciale du PA66) fait son apparition sur le marché américain suivi en 1940 par le PA6 sur le marché allemand. Après la seconde guerre mondiale, une diversification des applications des PA6 et PA66 à des domaines autres que les textiles est opérée. On les retrouve notamment dans la fabrication de :

- monofilaments pour pinceaux, brosses et filtres industriels ;
- pièces moulées en substitution des métaux et des résines thermodurcissables ;
- pièces extrudées sous forme de films, de feuilles, de tubes et de tuyaux ;
- adhésifs thermofusibles ;
- poudres pour revêtements de pièces métalliques.

La mise au point de nouveaux types de polyamides s'est ensuite développée pour satisfaire des applications plus spécifiques^{14,15}.

I.2 PREPARATION ET STRUCTURE

La synthèse du PA66 ou poly(hexaméthylène adipamide) est souvent décrite en deux étapes : tout d'abord la synthèse des intermédiaires, les monomères, suivie de la phase de polymérisation.

En schématisant, le PA66 est le résultat de la polycondensation d'une amine et d'un diacide (Figure 3):

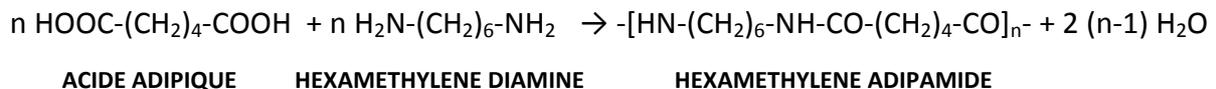


Figure 3. Synthèse de l'hexaméthylène adipamide

Les deux chiffres « 6,6 » correspondent au nombre d'atomes de carbone que comportent respectivement les constituants de base : la diamine et le diacide.

Les voies de synthèse des intermédiaires, l'hexaméthylènediamine (HMD) et l'acide adipique, sont multiples. L'arbre de la chimie du PA66 se construit à partir des produits d'origine pétrolière (butadiène, cyclohexane), de gaz naturel, d'ammoniac et d'acide nitrique (Figure 4).

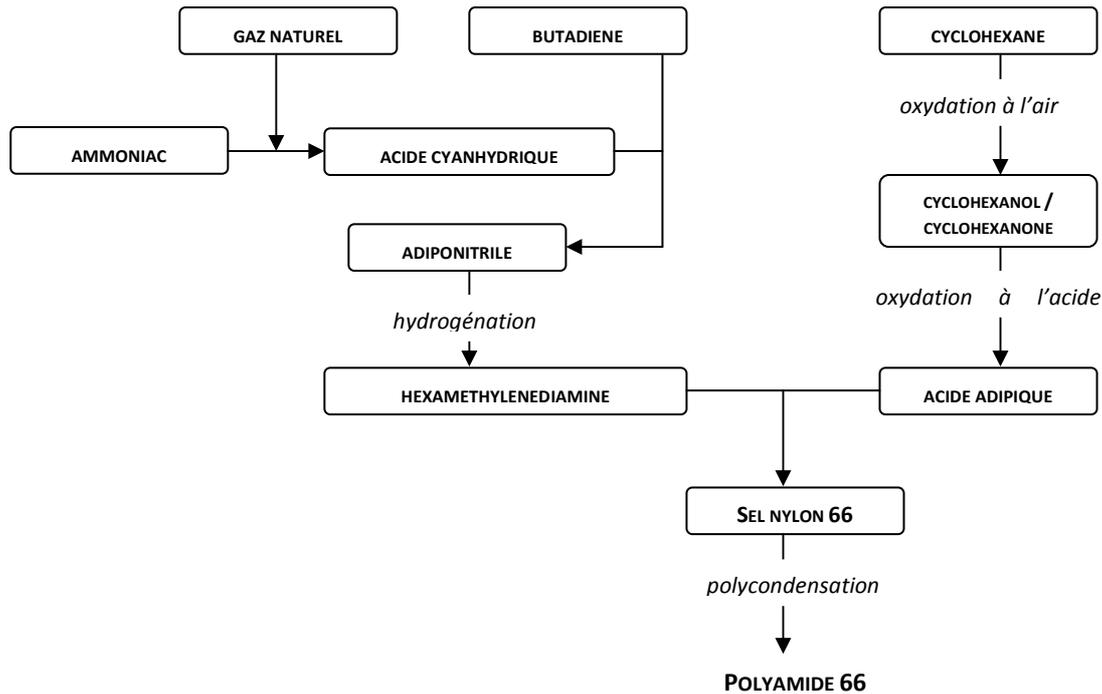


Figure 4. Arbre de la chimie du sel nylon 66

L'acide adipique est synthétisé à partir d'un mélange de cyclohexanol / cyclohexanone, obtenu par oxydation sous air du cyclohexane ; l'HMD est obtenu par hydrogénation d'un adiponitrile, dérivé d'un acide adipique.

Les intermédiaires obtenus sont transformés sous forme de sel nylon 66, l'adipate d'hexaméthylènediamine : ${}^+\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3^+$, ${}^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}^-$. La stœchiométrie est alors contrôlée précisément à travers une mesure de pH. En outre, la diamine étant assez volatile, la valeur de pH de référence est stabilisée aux environs de 7,6.

Le sel homogénéisé est dosé, à pression et température contrôlées, pour obtenir la concentration souhaitée. La solution est conditionnée à une température d'environ 210 °C sous une pression de 1,7 MPa, de sorte à faire désorber une importante quantité d'eau : c'est l'étape de pré-polymérisation. Ensuite, la pression est abaissée à la pression atmosphérique et la température est portée à 265 °C (au dessus de la température de fusion) ; une quantité supplémentaire d'eau va s'évaporer, permettant ainsi de passer de ce que l'on appelle le « pré-polymère » au polymère proprement dit. L'ajout d'un matifiant, tel que le dioxyde de titane, est effectué à ce stade.

La polycondensation de l'adipate d'hexaméthylènediamine consiste à abaisser la teneur en eau ; le polymère évolue alors vers des viscosités croissantes. Le malaxage de la masse réactionnelle vient faciliter la séparation de la phase vapeur du polymère liquide. Les paramètres de contrôle du degré de polymérisation sont la température, la concentration d'eau dissoute et le temps de séjour.

Le polymère est ensuite entraîné, par suppression de gaz inerte, sous forme de ruban, hors de l'autoclave. Les rubans sont trempés (dans l'eau), coupés sous forme de granulés, séchés et stockés à l'abri de l'humidité.

Aucun catalyseur n'est absolument nécessaire pour la polymérisation du PA66, mais certains catalyseurs sont néanmoins parfois utilisés tels que les carbonates, oxydes, halogénures métalliques, acides forts et litharge (solution d'oxyde de plomb, soude caustique et soufre). D'autre part, la réaction amine / acide, nécessite pour se produire une température élevée, mais peut se produire en phase solide, en dessous de la température de fusion.

I.3 PROPRIETES ET APPLICATIONS

La famille des polyamides constitue le groupe de matériaux thermoplastiques techniques le plus largement utilisé. Les liaisons hydrogènes qui déterminent la structure du PA66 sont à l'origine des propriétés de ce polymère. Ces liaisons sont très énergétiques car elles mettent en jeu des moments dipolaires importants s'exerçant à très faibles distances. Il en résulte une énergie cohésive bien plus importante chez les polyamides que chez les autres polymères. Les polyamides présentent une résistance thermique satisfaisante et des propriétés mécaniques intéressantes (bonne tenue à la fatigue, résistance aux chocs répétés et à la rupture en traction...). Leurs propriétés d'usage sont supérieures ou égales à celles des métaux. Ainsi, leur résistance à l'abrasion, à la chaleur ou à l'huile, combinée à leur dureté autorisent leur emploi dans des engrenages, des roues...¹⁶

Les applications des fibres PA66 ont aujourd'hui largement dépassé le seul marché textile. Offrant des performances et technicités croissantes, la fibre PA66 est utilisée dans diverses industries telles que l'automobile, la sérigraphie, le papier, le milieu médical, etc. Rhodia, groupe de Chimie de Spécialités, se positionne parmi les leaders mondiaux des intermédiaires polyamide et des fibres hautes performances. De la synthèse des intermédiaires à la production de fibres et fils à haute technicité, le marché du polyamide constitue un secteur clef du groupe. Rhodia se déploie en quatre divisions et touche huit

marchés stratégiques. On retrouve dans la division "Automobile, Electronique et Fibres", le groupe "*Technical Fibers*" spécialisé dans les fibres de haute technicité pour les industries de pointe. Le groupe est leader mondial sur les fibres PA non tissées et les mono-filaments hautes performances. Afin de garder son avance technologique sur ses produits à haute valeur ajoutée, Rhodia recherche une amélioration constante de la résistance, longévité et fiabilité de ses fibres. Ces axes de progrès sont des objectifs clairement identifiés du groupe et l'impact de la microstructure sur les performances mécaniques est au centre de la problématique. Un des axes en développement est l'ignifugation du PA66.

Le PA66, de par sa nature organique, est inflammable. Ce caractère constitue donc un frein à son utilisation croissante. La problématique feu constitue donc un véritable enjeu, à la fois économique et sécuritaire. Par conséquent, la recherche de solutions pour limiter son inflammabilité par le développement de systèmes « retard au feu » efficace, revêt une importance considérable. Plusieurs démarches peuvent être suivies quant au choix d'un matériau polymère présentant des propriétés retard au feu :

- **L'utilisation de polymères, tels que certaines résines thermodurcissables (résine phénol/formaldéhyde) ou certaines thermoplastiques (polyphénylène sulfone, polyaramides, poly(bis-maléimides)) qui sont intrinsèquement résistants à la chaleur et/ou retardateurs de flamme. Ces systèmes sont néanmoins particulièrement coûteux.**
- **Le greffage de groupements retardateurs de flamme sur la chaîne macromoléculaire (ou à sa surface) ou la fonctionnalisation des monomères (éventuellement copolymérisation avec des monomères fonctionnalisés). Il s'agit de techniques difficiles à mettre en œuvre et relativement coûteuses en comparaison avec les techniques présentées ci-dessous.**
- **L'ajout d'additif retardateur de flamme lors de la synthèse ou lors de la mise en forme du polymère.**
- **L'emploi d'un revêtement ignifugeant qui permet la concentration des propriétés des propriétés retard au feu à la surface du polymère. Cette approche évite la modification des propriétés en masse du polymère.**

L'incorporation en masse d'additifs retardateurs de flamme, lors de la mise en œuvre du polymère, alliant facilité de mise en œuvre et coût limité, est la technique la plus utilisée dans l'industrie puisqu'elle permet d'obtenir de grandes quantités de

polymères ignifugés. Les agents retardateurs de flamme les plus utilisés sont décrits dans le paragraphe suivant ainsi que leurs modes d’action, leurs avantages et leurs inconvénients.

II AMELIORATION DES PERFORMANCES FEU PAR TRAITEMENT EN MASSE

II.1 PROCESSUS DE COMBUSTION

Le processus de naissance et de développement d’un feu n’est connu que depuis le XIXème siècle. L’inflammation survient lorsqu’une source de chaleur (une résistance chauffante ou une flamme...) est mise en présence d’un produit inflammable (un polymère par exemple).

La quantité de chaleur fournie est susceptible d’entraîner la rupture de liaisons chimiques au sein du polymère, générant (via des processus endothermiques) des petits fragments qui se vaporisent. Si la température est suffisante, les fragments réagissent en phase gazeuse de manière exothermique avec l’oxygène de l’air. La réaction chimique de combustion ne peut se produire que si trois éléments sont réunis : un combustible, un comburant et une énergie d’activation en proportion suffisante.

Une partie de la chaleur résultant des réactions d’oxydation en phase gazeuse est alors rétrocedée à la phase condensée par des processus radiatifs et/ou convectifs, entraînant l’entretien du phénomène : c’est le triangle du feu¹⁷ (Figure 5). Pour ralentir la vitesse de combustion ou arrêter complètement la combustion, il faut éloigner ou ôter l’un des trois éléments essentiels dans le triangle du feu.

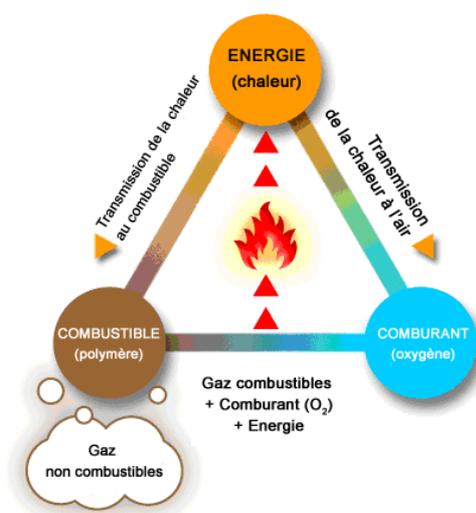


Figure 5. Triangle du feu¹⁷

Le combustible peut être :

- un solide (bois, papier, tissu, carton, plastiques...) formant des braises
- un liquide ou un solide liquéfiable (essence, gasoil, huile, kérosène...)
- un gaz (butane, propane, méthane, dihydrogène...)
- un métal (fer, aluminium, sodium, magnésium...)
- un mélange de différents corps.

Le comburant est l'autre réactif de la réaction chimique. La plupart du temps, il s'agit de l'air ambiant, et plus particulièrement de l'un de ses composants principaux, le dioxygène. Dans certains cas particuliers (souvent explosifs), le comburant et le combustible sont un seul et même corps (nitroglycérine).

La combustion des polymères découle de leur dégradation thermique à basse température qui libère des produits de décomposition très inflammables. En présence d'oxygène, l'ignition de ces composés organiques de faible masse moléculaire, et par conséquent très volatils, libère de grandes quantités de chaleur dont une partie est rétrocedée par des processus radiatifs ou convectifs au polymère dégradé. Ce phénomène est auto-entretenu jusqu'à consommation totale du combustible (le polymère)¹⁸.

Lors de la combustion d'un polymère, deux phases peuvent être distinguées :

- la phase gazeuse dans laquelle a lieu la formation des produits oxydés tels que les oxydes de carbone, les aldéhydes, les acides carboxyliques mais aussi la formation de suies.¹⁹
- la phase condensée dans laquelle ont lieu les phénomènes de dégradation thermique, de fusion, de réticulation, de carbonisation, d'encapsulation des gaz, d'hydrolyse, de diffusion d'oxygène, mais aussi les phénomènes de déplacement du matériau fondu et d'accumulation de matériau superficiel.

Dans la phase de développement du feu, les objets sont chauffés par le foyer initial. Ils émettent des gaz de pyrolyse et s'enflamment de proche en proche. La quantité de comburant (air) est suffisante pour entretenir le régime de combustion. Durant cette phase, l'oxygène de l'air est aspiré vers la flamme par convection, mouvement qui entraîne par ailleurs la chaleur dans les régions les plus hautes de la pièce en feu. Les gaz chauds, qui

peuvent atteindre jusqu'à 1000°C, se répandent latéralement du plafond vers le bas, obligeant l'air plus frais à rechercher les niveaux les plus bas.

Les vitesses de combustion et de propagation peuvent cependant être considérablement ralenties : l'ignifugation d'un polymère consiste à perturber le cycle de combustion¹⁸ (Figure 6) au niveau des trois points notés A (modification ou suppression du processus de dégradation thermique), B (extinction de la flamme) et C (réduction du transfert de chaleur entre la flamme et le polymère), mais ne signifie cependant pas incombustibilité, mais seulement retard à la combustion.

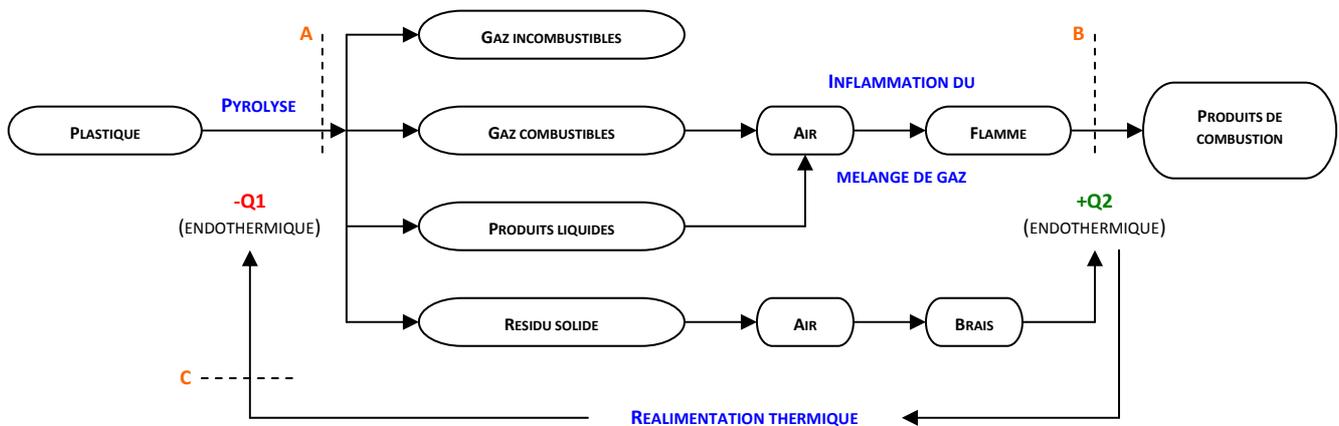


Figure 6. Cycle de combustion

L'amélioration de la tenue au feu d'un matériau peut être obtenue¹⁷:

- par une augmentation de la résistance à l'ignition en diminuant le flux des espèces inflammables par la création d'une barrière de transfert de matière et de chaleur,
- par dilution des gaz combustibles et/ou du comburant pendant la combustion, par exemple par émission d'un gaz inerte,
- par une modification du régime de la flamme grâce à la production au sein de la phase gazeuse d'espèces radicalaires, qui jouent le rôle d'agents de terminaison des réactions radicalaires en chaîne responsables de la flamme,
- par un abaissement du flux de chaleur émis lors de la combustion, par une réduction des émissions gazeuses d'espèces inflammables et/ou par diminution du pouvoir calorifique du mélange résultant de la dégradation du matériau. Cette baisse du pouvoir calorifique peut être obtenue par modification de la composition des produits de dégradation du matériau,
- par une limitation des dégagements de fumées grâce à une barrière de transfert de matière.

Le choix d'un matériau présentant des propriétés retard au feu s'accompagne de préoccupations concernant à la fois l'environnement et le danger que constituent la chaleur dégagée et les fumées. La puissance calorifique dégagée par unité de surface ou RHR (Rate of Heat Release)²⁰, exprimée en kW/m², est l'une des variables les plus importantes pour la détermination de la probabilité du polymère à propager la flamme à son environnement. Elle est déterminée par le test au calorimètre à cône qui sera décrit dans le Chapitre II.

La fumée est définie d'après la norme ASTM (*American Society for Testing and Materials*) E 176 relative à la combustion, comme l'ensemble des particules solides ou liquides en suspension dans l'air et des gaz dégagés lors de la combustion d'un matériau. Dans le cas d'un incendie, la déplétion en oxygène et donc la diminution de son apport à l'organisme peuvent entraîner un décès par hypoxie. De plus, différents types de produits contenus dans les fumées mettent en danger les vies humaines²¹ :

- les suies, en opacifiant les fumées et en diminuant la visibilité des civils, vont favoriser les mouvements de panique, et compliquer le travail des pompiers. Néanmoins, elles peuvent avoir un rôle positif puisqu'elles permettent la détection d'un incendie.
- les gaz produits lors de la combustion sont classés en deux catégories : les asphyxiants tels que le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'acide cyanhydrique et les irritants tels que l'ammoniac, les halogénures d'hydrogène et les oxydes d'azote.

L'inhalation de monoxyde de carbone constitue la principale cause de décès dans un incendie^{22,23}. L'acide cyanhydrique peut être dégagé lors de la combustion des polymères azotés²⁴. Sa dose létale est environ quarante fois plus faible²⁵ que celle du monoxyde de carbone et il joue également un rôle important au niveau des décès lors d'un incendie^{26,27}. Le Tableau 1 répertorie les effets physiologiques des principaux gaz de combustion des polymères.

Tableau 1. Effets physiologiques des principaux gaz de combustion des polymères

Effets physiologiques	Concentration (ppm)		
	CO	HCN	NH ₃
Sans danger pendant plusieurs heures	100	20	100
Sans danger pendant 1 heure	400 – 500	50 – 60	1000
Danger après ½ heure	1500 – 2000	100 – 240	2500 – 4500
Décès après ½ heure	4000	200 – 450	
Décès rapide (< ½ heure)		3000	5000 – 10000
Détection olfactive			53
Gorge irritée			408

Dans la partie suivante, les stratégies d'amélioration des propriétés retard au feu des polymères seront décrites de manière générale avec une description des additifs et de leur mode d'action, et plus particulièrement dans le PA66.

II.2 INCORPORATION D'AGENTS RETARDATEURS DE FLAMME DE TYPE ADDITIF

Les retardateurs de flamme sont des produits chimiques utilisés pour améliorer le comportement au feu de matériaux combustibles. Ils peuvent réduire le risque de départ de feu en cas de contact avec une petite source de chaleur (bougie, cigarette...). Néanmoins, si le matériau traité a pris feu, le retardateur de flamme va freiner la combustion et limitera la propagation du feu aux objets alentour. Le terme de « retardateurs de flamme » décrit une fonction et non une classe de produits chimiques. Un large choix de substances peut être utilisé, et l'on emploie généralement une combinaison de plusieurs produits.

Les additifs sont classés en deux catégories : les retardateurs réactifs et les non réactifs.

- Les retardateurs réactifs sont introduits au moment de la synthèse du polymère. Ils font partie intégrante de la macromolécule. Ils n'ont pas d'effets plastifiants et sont souvent utilisés dans les polycondensats comme pour les polyesters, les polyuréthanes, les époxydes...
- Les additifs retardateurs de flammes « non réactifs » sont des molécules neutres du point de vue de la réactivité chimique vis-à-vis du polymère dans lequel ils se trouvent. Ils sont incorporés par simple mélange mécanique dans les polymères, soit en fin de polymérisation, soit avant ou pendant la mise en œuvre. Ils sont surtout utilisés dans les thermoplastiques. S'ils sont compatibles avec eux, ils peuvent agir comme plastifiants, sinon ils sont considérés comme de simples charges.

Lorsqu'une combinaison de retardateurs de flamme, dans un même matériau, produit de simples effets cumulatifs, l'effet global est simplement proportionnel à la somme de chacun des effets pris séparément. Dans d'autres cas, l'effet global observé est supérieur à la somme des effets pris séparément : c'est un effet dit de synergie.

II.2.1 MODE D'ACTION

Les retardateurs de flamme vont inhiber ou supprimer le processus de combustion par une action chimique et/ou physique dans la phase solide, liquide ou gazeuse. Ils interfèrent avec la combustion à l'une ou l'autre des étapes de ce processus, c'est à dire durant l'échauffement, la décomposition, l'inflammation ou la propagation des flammes.

L'action chimique (Figure 7) peut avoir lieu :

- En phase gazeuse : le retardateur de flamme empêche les réactions radicalaires, avec comme conséquence le ralentissement de la réaction de combustion, voire la suppression de l'alimentation en gaz inflammables.
- En phase condensée : le retardateur de flamme forme un revêtement carbonné, empêchant l'accès de l'oxygène à la zone de pyrolyse et isolant le matériau de la chaleur des flammes tout en freinant l'émission des gaz de dégradation du polymère. Un effet barrière est ainsi créé.

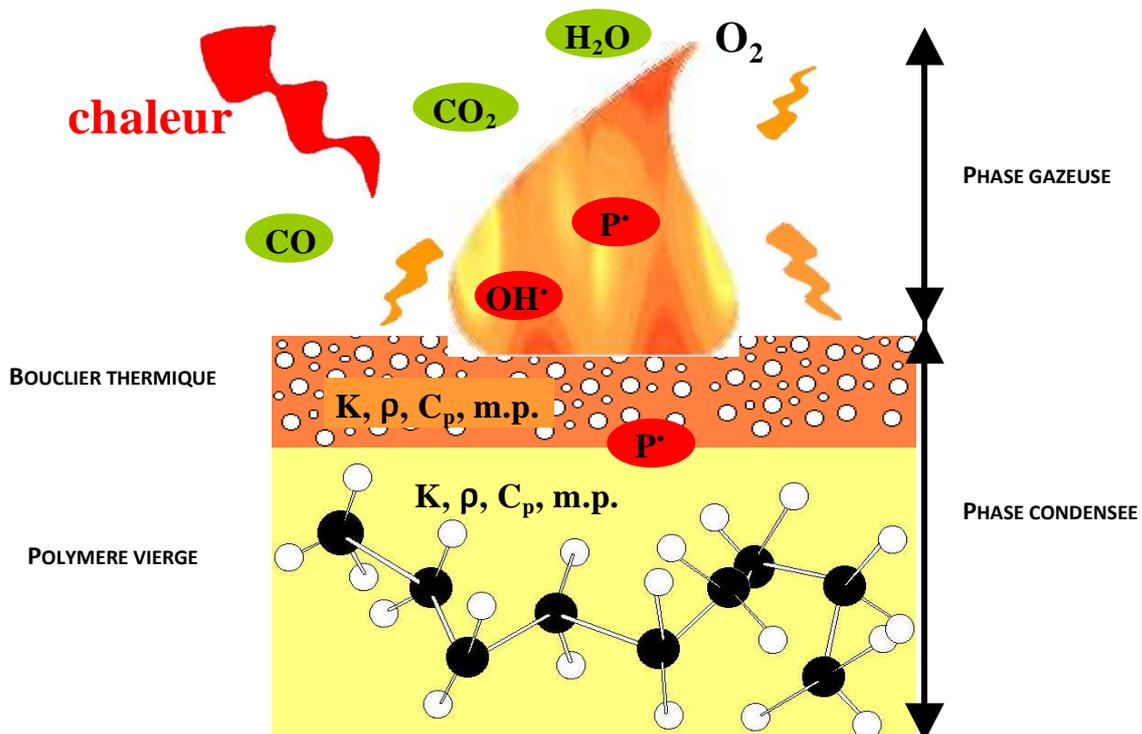


Figure 7. Mode d'action des ignifugants

L'action physique peut être produite par :

- Refroidissement : des réactions chimiques qui absorbent l'énergie (endothermique) ou qui libèrent de l'eau permettent de refroidir l'objet en feu à une température inférieure à celle entretenant le processus de combustion. L'émission des gaz combustibles est donc limitée.
- Formation d'une couche protectrice : les additifs peuvent former une couche protectrice de faible conductivité thermique qui réduit les transferts thermiques entre la source de chaleur et le matériau. Un effet barrière se crée.
- Dilution : l'incorporation de substances inertes et la plupart des additifs qui libèrent des gaz inertes ou non combustibles lors de leur dégradation vont permettre de diluer la concentration en combustibles dans la phase liquide ou gazeuse.

La quantité de retardateurs de flamme nécessaires pour atteindre un niveau donné de sécurité incendie peut aller de quelques pourcents pour les retardateurs de flamme très efficaces, à plus de 50 % pour des charges inorganiques. Généralement, le dosage nécessaire varie de 5 % à 20 % en masse. En fonction de leur famille chimique, les retardateurs de flamme peuvent fonctionner de manières différentes.

II.2.2 LES ADDITIFS RETARDATEURS DE FLAMME USUELS

L'incorporation de retardateurs de flamme lors de la mise en œuvre du polymère, alliant facilité de mise en œuvre et coût limité, est la technique la plus utilisée dans l'industrie. Les agents retardateurs de flamme usuels sont décrits dans ce paragraphe ainsi que leur mode d'action, leurs avantages et leurs inconvénients. Les plus utilisés sont les composés inorganiques, les composés halogénés et les composés phosphorés.

II.2.2.1 LES COMPOSES INORGANIQUES

Le nombre de composés minéraux utilisés comme retardateurs de flamme est pour l'instant relativement restreint. Ils doivent se décomposer dans une gamme de température relativement basse, entre 150 °C et 400 °C, ce qui est peu répandu pour des minéraux. Les composés minéraux employés agissent surtout par voie physique. En effet, ils se décomposent de manière endothermique, ce qui a pour conséquence d'abaisser la température du matériau donc de diminuer sa vitesse de dégradation. D'autre part, leur décomposition libère des gaz du type H₂O, CO₂. Dans la phase gazeuse, ces gaz diluent les

mélanges inflammables et forment un écran à la pénétration de l'oxygène vers la surface du matériau. Cependant, pour être efficaces, ces composés doivent être utilisés en très grandes quantités (entre 50 % et 70 % en masse), entraînant par conséquent une diminution importante des performances mécaniques du matériau. Les principaux retardateurs de flammes minéraux sont le trihydrate d'aluminium (ATH) et l'hydroxyde de magnésium^{28,29,30,31,32}.

Le trihydrate d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Figure 8) se décompose dans une plage de température comprise entre 80 °C et 200 °C. Son utilisation est donc limitée aux polymères dont la température de mise en œuvre n'excède pas 200 °C³³. Sur le plan de son action comme retardateur de flamme, son utilisation déclenche un processus complexe. Le polymère est refroidi par la réaction endothermique, ce qui implique moins de produits volatils dégagés. L'oxyde d'aluminium résultant de la déshydratation forme une croûte à la surface du matériau et y est plus ou moins mélangé à des résidus carbonés. Cette croûte forme une sorte de carapace protectrice isolante³⁴ vis-à-vis d'une dégradation ultérieure du matériau sous-jacent. Enfin, la vapeur d'eau libérée dilue la phase gazeuse, ce qui diminue la quantité d'oxygène à la surface du matériau.



Figure 8. Décomposition du trihydrate d'aluminium

L'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Figure 9) se décompose à une température plus élevée que l'ATH, entre 250 °C et 300 °C. Il exerce un effet endothermique, avec un dégagement de vapeur d'eau. Il peut être utilisé dans les plastiques dont la mise en œuvre s'effectue à une température plus élevée comme le polypropylène et certains plastiques techniques. Son utilisation dans les polyesters est déconseillée à cause de sa tendance à catalyser la décomposition thermique de ces polymères pendant la mise en œuvre³⁵. Pour avoir des performances au feu intéressantes, il faut un taux de charges assez élevé, ce qui diminue les propriétés mécaniques du matériau. Cependant, son utilisation dans les polyamides aliphatiques reste très limitée. En effet, il entraîne leur dégradation partielle conduisant à des chutes de gouttes enflammées.



Figure 9. Décomposition de l'hydroxyde de magnésium

II.2.2.2 LES NANOCHARGES

Les argiles

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, qui présentent une structure feuilletée (phyllosilicates) qui explique leur plasticité, ou bien une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leur qualité d'absorption.

Les argiles lamellaires

Parmi ces argiles lamellaires, la montmorillonite est de loin celle qui a été la plus utilisée et étudiée. La montmorillonite a fait l'objet de la première étude sur ce genre de matériaux³⁶. La montmorillonite (MMT) a pour formule $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$ et sa structure est représentée sur la Figure 10.

Les premières études sur le rôle bénéfique de l'addition d'argile de type MMT dans une matrice polymère ont été menées par *Gilman et al.*^{37,38}

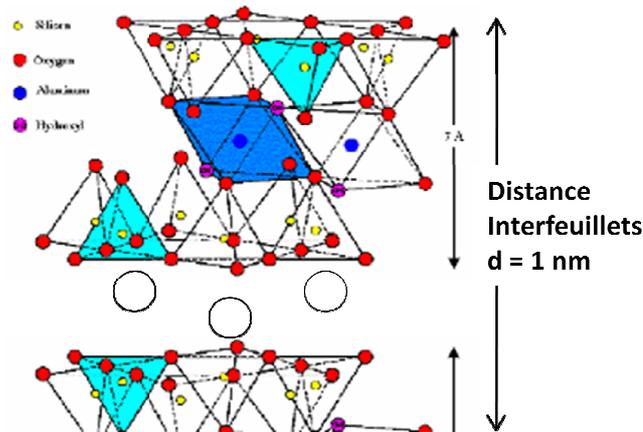


Figure 10. Représentation de l'empilement dans un phyllosilicate

Les argiles fibreuses

Parmi les autres types d'argile, et notamment les argiles fibreuses, figure la sépiolite (Figure 11). L'incorporation de ce type de charge dans une matrice polymère n'a pas encore fait l'objet d'un grand nombre d'études. A la date d'aujourd'hui, seuls neuf articles sont référencés sur les nanocomposites polymères-sépiolite dont un concernant l'étude des propriétés feu des matériaux³⁹.

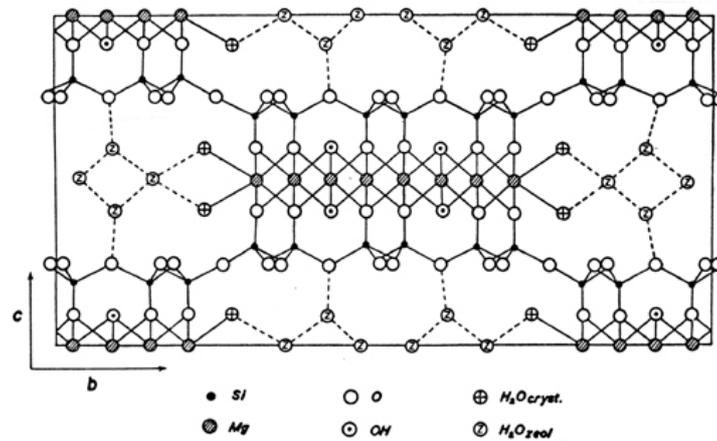


Figure 11. Structure de la sépiolite

Les POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)

Les POSS sont des molécules cage hybrides de composition chimique (RSiO_{1,5}) qui est intermédiaire entre celle de la silice (SiO₂) et des silicones (R₂SiO).

Les molécules de POSS peuvent être considérées comme les plus petites particules de silice existantes. Cependant, contrairement à la silice et aux argiles organo-modifiées, chaque molécule de POSS possède des fonctions réactives liées de manière covalente à la structure. Ceci permet de greffer ou de polymériser les POSS sur les chaînes de la matrice polymère. De plus, la présence de fonctions organiques non réactives sur ces molécules améliore leur solubilité et leur compatibilité avec de nombreuses matrices polymères. Ces molécules sont modifiables à volonté ce qui permet d'obtenir une grande variété de systèmes⁴⁰. La structure de ces molécules est représentée sur la Figure 12.

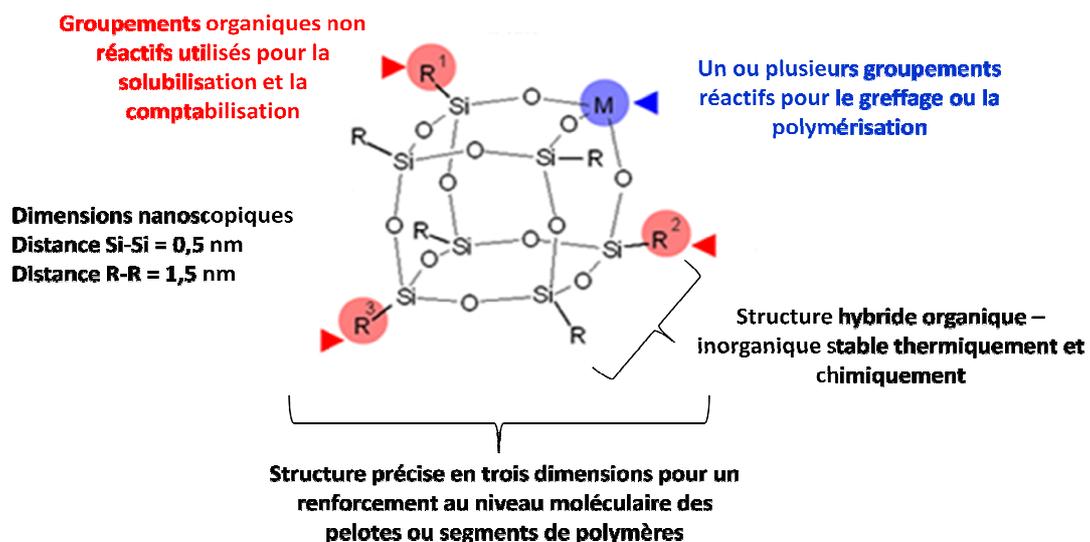


Figure 12. Structure des molécules de POSS

Les matériaux polymères contenant les POSS sont plus résistants d'un point de vue thermique et chimique que les silicones. La forme et la taille nanométrique des POSS leur confèrent des propriétés physiques remarquables qui viennent de leur aptitude à contrôler la mobilité des chaînes de polymères à l'échelle moléculaire tout en maintenant un bon niveau de processabilité et en améliorant les propriétés mécaniques du polymère de base⁴¹. L'efficacité des POSS dans le domaine du retard au feu a déjà été démontrée par différentes équipes. Le travail de *E. Devaux*⁴² accentue l'utilisation de nanocharges dans le retard au feu des revêtements textiles. Les résultats sur le comportement au feu et la réaction thermique des revêtements de polyester avec diverses formulations à base de polyuréthane chargé en nanocomposites sont présentés. La résistance thermique des différents complexes est évaluée par analyse thermogravimétrique, tandis que la réaction au feu est examinée en utilisant le calorimètre à cône.

Les propriétés de combustion de systèmes polypropylène (PP)/POSS (isobutyle silsesquioxane d'aluminium et de zinc), en comparaison avec le PP vierge et le système PP/octaisobutyl POSS ont été étudiées par *A. Fina*⁴³. La présence d'Al-POSS mène à une diminution du RHR (43 % pour 10 % de POSS) par rapport au PP vierge, tandis qu'un effet négatif sur les paramètres ci-dessus est obtenu avec l'octaisobutyl POSS. Le Zn-POSS n'affecte pas de manière significative le comportement au feu du PP. L'effet de l'Al-POSS est très probablement lié à son activité chimique qui favorise la formation d'une quantité modérée de char, en catalysant des réactions secondaires dans le polymère pendant la combustion.

Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont une forme de structure cristalline du carbone proche des fullerènes. Ils ont été découverts en 1991 par *S. Iijima*⁴⁴, comme sous-produits de la synthèse des fullerènes. Il existe deux types de nanotube de carbone : les nanotubes de carbone mono-feuillets (Single Wall Carbon Nanotubes (SWNT)) et les nanotubes de carbone multi-feuillets (Multi Wall Carbon Nanotubes (MWNT)). La structure d'un nanotube de carbone mono-feuillets peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère. Un nanotube de carbone multi-feuillets est constitué de plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns autour des autres. Il existe deux modèles pour décrire la structure des nanotubes multi-feuillets. Dans le modèle poupée russe, les plans de graphène sont arrangés en cylindres concentriques. Dans

le modèle parchemin, un seul feuillet de graphène est enroulé sur lui même, comme une feuille de papier.

Les nanotubes de carbone suscitent un énorme intérêt dans le monde de la recherche autant fondamentale qu'appliquée car leurs propriétés sont exceptionnelles à bien des égards. L'amélioration des propriétés feu de nanocomposites à base de nanotubes a également été rapportée^{45,46}. Même si de plus en plus d'entreprises se mettent à fabriquer des nanotubes, les procédés sont encore relativement coûteux, rendant l'utilisation « industrielle » des nanotubes prohibitive à ce jour. De plus, les nanotubes, comme d'autres nanomolécules, présentent des risques potentiels de pollution et de toxicité (aucune étude ne l'a confirmé à ce jour).

Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH)

Les hydroxydes lamellaires mixtes de cations métalliques divalents notés M(II) (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) et trivalents notés M(III) (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga) ont une structure basée sur un empilement de feuillets de composition $M(OH)_2$ analogues à ceux de la brucite ou $Mg(OH)_2$.

La plupart des LDH synthétiques est analogue à l'hydrotalcite naturelle. Les hydrotalcites de synthèse (Mg/Al) sont d'un accès assez facile par précipitation (chimie douce).

*Leroux et al.*⁴⁷ ont, pour la première fois en 2001, introduit l'idée d'utiliser les hydroxydes doubles lamellaires dans le domaine de l'ignifugation des polymères. Ce concept depuis été validé par *Zammarano et al.*^{48,49} et *Costantino et al.*⁵⁰. En effet, *Zammarano et al.* ont étudié la dégradation thermique et la réaction au feu des nanocomposites LDH/époxy (EP), des nanocomposites montmorillonite (MMT)/EP, des microcomposites LDH/EP et des microcomposites hydroxydes d'aluminium/EP. Ces systèmes ont été comparés par analyse thermogravimétrique et par les tests à l'UL-94 et calorimètre à cône. Seuls les nanocomposites LDH/EP ont montré un comportement d'auto-extinction au test UL-94 horizontal et un comportement intumescent et une diminution du RHR au calorimètre à cône.

II.2.2.3 LES COMPOSES HALOGENES

Les additifs halogénés ont commencé à être utilisés dans les années 60, ils sont efficaces à moins de 30 % en masse⁵¹. Parmi les halogènes utilisés en tant que retardateurs de flamme, on trouve le brome et le chlore. L'énergie de dissociation de la liaison C—Br est évaluée en moyenne à 284 kJ/mol, ce qui permet sa libération en phase gazeuse juste avant la

dégradation des enchaînements carbonés. D'autre part, HBr est libéré sur une bande étroite de température, ce qui donne une grande quantité de gaz utile dans la zone de flamme au moment opportun. Les additifs chlorés (C—Cl: 338 kJ/mol) dégagent HCl sur une gamme beaucoup plus large et plus élevée, ce qui en fait des retardateurs moins efficaces que les bromés, mais cependant utilisables car ils sont chimiquement plus stables surtout pour les retardateurs de flammes aliphatiques^{52,53}. A titre d'exemple, l'ajout de 5 % en masse de diamine aromatique chlorée ou de diamine aromatique bromée dans le PA6 conduit à une hausse de la valeur de LOI de 24 % à respectivement 27 % et 29 %⁵⁴.

Leur mode d'action en phase gazeuse⁵⁵ suit un mécanisme radicalaire, Ils vont stopper le processus radicalaire de combustion. Les radicaux H[•] et OH[•] sont très réactifs et sont responsables de la pérennité de la combustion. Les radicaux H[•] sont à l'origine des réactions de réticulation des radicaux libres dans la flamme et les radicaux OH[•] de l'oxydation de CO en CO₂, réaction hautement exothermique responsable en grande partie de la chaleur générée dans la flamme. En présence de retardateurs de flamme halogénés, ces radicaux vont réagir avec les radicaux halogénés X[•] issus de la dégradation des additifs FR créant des radicaux moins réactifs qui diminuent la cinétique de combustion. Ce processus peut être résumé et schématisé par les équations suivantes⁵⁶ (Figure 13) et comme indiqué sur la Figure 14.

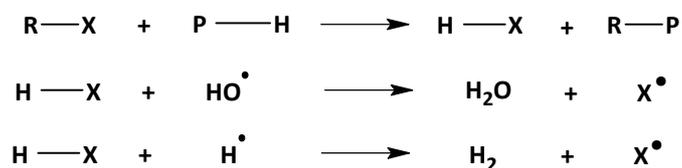


Figure 13. Mécanisme radicalaire des dérivés halogénés

Leur efficacité se révèle par une diminution des vitesses de combustion, également dépendante de facteurs extérieurs comme la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la zone de combustion, la vitesse de transfert de la chaleur de la flamme vers la surface du polymère...

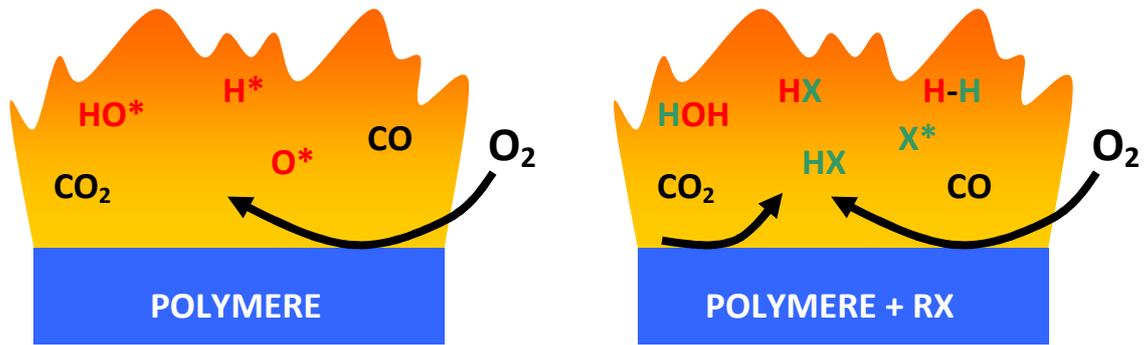


Figure 14. Mode d'action des dérivés halogénés en phase gazeuse

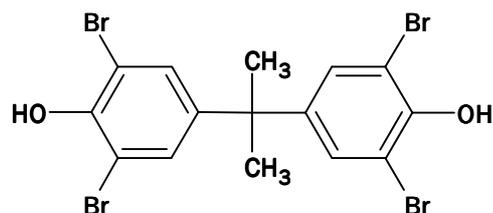
Les retardateurs de flamme bromés sont les plus utilisés et sont classés suivant leur famille d'origine. Un grand nombre d'entre eux peut être mélangé simplement au polymère à protéger, d'autres ont une structure chimique qui leur permet d'être polycondensés ou copolymérisés, afin d'être incorporés dans la chaîne même du polymère, pour éviter tous les problèmes d'incompatibilité entre additif et polymère.

Chacun des différents retardateurs de flamme bromés possède des propriétés et des comportements spécifiques. Leur seul point commun est leur atome de brome et leur action en phase gazeuse. Les six grandes familles de produits sont répertoriées dans le Tableau 2.

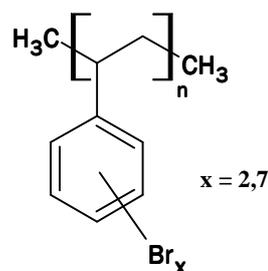
Tableau 2. Les six grandes familles de retardateurs de flammes bromés

Retardateur de flammes	Formule chimique
Ethers de polybromodiphényle (PBDEs)	
Hexabromocyclododécane (HBCD)	

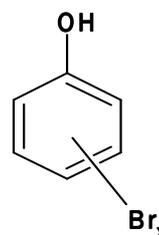
Tétrabromobisphénol A (TBBPA)



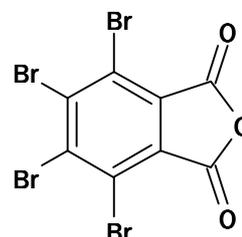
Polystyrène bromé



Bromophénol



Anhydride tétrabromophtalique



Les additifs chlorés sont en général des hydrocarbures chlorés qui possèdent une meilleure stabilité que les bromés. Ils doivent cependant être utilisés en quantité plus importante pour un même effet observé. Ils sont stables thermiquement jusqu'à 220 °C, et même jusqu'à 260 °C pour certains aliphatiques. Quelques aliphatiques chlorés jouent également simultanément un rôle de plastifiant lorsqu'ils sont incorporés dans le PVC. Un des additifs les plus récents, encore utilisé, est le DECHLORANE PLUS[®] (Figure 15). Ce composé est obtenu par la réaction d'addition de Diels-Alder de l'hexachlorocyclopentadiène avec du 1,5-cyclooctadiène.

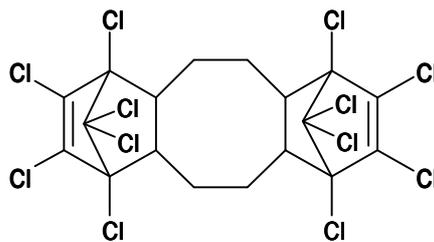


Figure 15. Dechlorane Plus ®

L'efficacité des additifs halogénés dans les polyamides aliphatiques est faible par rapport à celle obtenue dans les autres polymères. En effet, pour obtenir des performances feu satisfaisantes, ils doivent être utilisés à fort taux de charge et en combinaison avec des agents de synergie^{57,58,59,60} tels que des oxydes ou des sels métalliques et des composés phosphorés. Il en résulte une diminution des propriétés mécaniques du polymère⁶¹. Lorsque l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 est utilisé seul dans un polymère, il ne provoque aucun effet de retard à la combustion. Cependant, en présence des additifs halogénés, il réagit in situ avec les acides halogénés générés par le retardateur de flamme pour former des oxyhalogénures d'antimoine beaucoup plus lourds que les hydracides. En conséquence, s'ils séjournent plus longtemps dans la flamme, ces différents oxyhalogénures conduisent tous à $SbCl_3$ ou $SbBr_3$. L'addition d'un mélange contenant 75 % de composé bromé et 25 % de Sb_2O_3 dans un copolymère polypropylène – polyéthylène à un taux de charge de 40 % mène à une augmentation de la valeur de LOI de 19 % à 26 %⁶². De même, la valeur de LOI du PA6 croît de 21 % à 28 % par association de 15 % d'une résine époxyde bromée et de 5 % de Sb_2O_3 ⁶³. Ces agents retardateurs de flamme présentent cependant de gros inconvénients. Ils sont suspectés d'émettre vers 600°C des gaz hautement toxiques tels que des dérivés de la dioxine ou du benzofurane^{64,65}. De plus, durant l'incendie, des fumées opaques et corrosives sont émises, entraînant un risque pour l'homme et une destruction du matériel environnant^{66,67}. Les premiers travaux effectués sur ces additifs ont donc consisté à réduire cette toxicité en leur incorporant des agents supprimeurs de fumées (oxydes métalliques)⁶⁸. Une réduction de ces fumées peut être obtenue en remplaçant par exemple la moitié du mélange bromé – Sb_2O_3 précédemment décrit par 20 % de $Mg(OH)_2$. En outre, cette substitution n'altère pas la valeur de LOI (25 %).

La présence des produits toxiques générés lors de la combustion des polymères ignifugés à l'aide de dérivés halogénés a conduit les Nations Unies et la communauté Européenne à proposer de limiter leur emploi et à encourager la recherche d'agents de remplacement⁶⁹.

II.2.2.4 LES COMPOSES PHOSPHORES

La famille des retardateurs de flamme contenant du phosphore couvre une large gamme de composants organiques et inorganiques. Leur incorporation permet d'obtenir de bonnes propriétés de comportement au feu sans perte des propriétés mécaniques. Ils présentent un large champ d'applications et dénotent une bonne efficacité en termes de sécurité incendie. Les plus importants retardateurs de flamme contenant du phosphore sont les phosphates organiques, les phosphonates, les phosphinates, le phosphore rouge et les polyphosphates d'ammonium. Ils agissent, d'une part, en phase gaz par un mécanisme radicalaire qui interrompt les processus exothermiques et la combustion, et d'autre part, en phase condensée en formant des espèces acides qui, réagissant avec le polymère, forment des esters phosphoriques^{70,71,72,73}. La décomposition des esters donne un matériau carboné qui limite les transferts de matière vers la flamme et de chaleur vers le polymère.

Les phosphates organiques (Figure 16) ont un effet double, retardateur de flammes et plastifiant. Ils sont principalement utilisés dans les PVC, les plastiques techniques, les résines phénoliques, les enduits et comme additifs de lubrifiant.

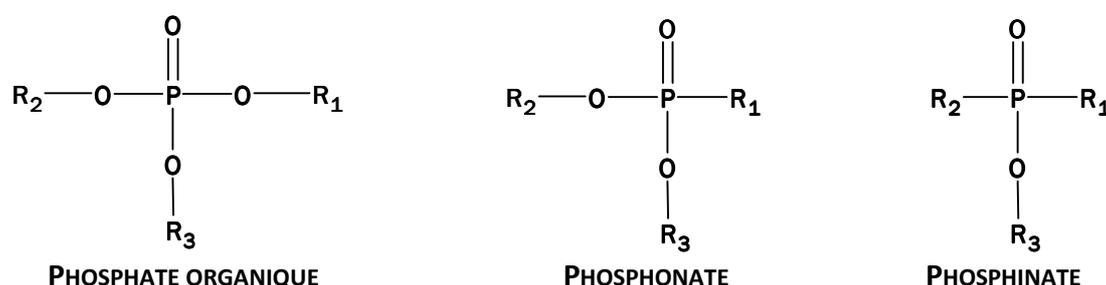


Figure 16. Principales structures chimiques des phosphates organiques
 R_1, R_2 et R_3 sont des substituants organiques qui peuvent être identiques ou différents.

Les phosphinates d'aluminium (OP1230) incorporés dans du PA66 chargé en fibres de verre sont seulement efficaces à des taux élevés (> 30 %)⁷⁴. La quantité de phosphinate peut être réduite d'environ 10 % en présence de polyphosphate de mélamine (ce mélange correspond à l'OP1311 en ratio 2/1)⁷⁵. Des effets synergiques ou catalytiques sont connus lorsque des composés polyphosphates ou des sels métalliques sont utilisés^{71,73,76,77,78}.

Le comportement au feu d'une matrice PA66 chargée en fibres de verre (FV) et contenant soit du phosphinate d'aluminium (OP1230), soit du polyphosphate de mélamine (MP200) ou soit les deux ignifugeants a été étudié par *U. Braun*⁷⁹. Ces travaux ont montré que la réactivité des additifs phosphorés avec le polymère influence non seulement l'activité du

phosphore en phase gaz et en phase condensée mais aussi l'interaction avec les autres additifs.⁷⁹ Les valeurs de LOI pour le PA66/FV/OP1311 (l'OP1311 correspondant au mélange OP1230 et MP200 en ratio 2/1) (28 %) et pour le PA66/FV/OP1312 (l'OP1312 correspond au mélange OP1311 et borate de zinc) (33 %) ont été améliorées par rapport au PA66/FV (21 %). Les deux matériaux ont montré une amélioration modérée par rapport au PA66/FV/MP200 et au PA66/FV/OP1230. Cependant, le PA66/FV/OP1311 et le PA66/FV/OP1312 permettent d'obtenir une classification V-0 au test UL-94.

Les retardateurs de flamme à base de phosphore rouge^{80,81,82,83} (Figure 17) sont utilisés dans les PA6 et PA66. A faible dosage (< 10 %), ils permettent l'obtention simultanée d'intéressantes propriétés feu (classement V-0 au test UL-94) et électriques. Ils sont particulièrement efficaces dans les PA6 et PA66 renforcés avec fibres de verre. Sous l'action de l'oxygène et de la température, le phosphore rouge se transforme, principalement par oxydation, en acide phosphorique ou en anhydride phosphorique, dont l'action, du point de vue de la diminution de la combustion, s'effectue par effet physique. Cependant, sa coloration noire, son risque d'inflammation spontanée et le dégagement de phosphines toxiques rendent son utilisation de moins en moins fréquente⁸⁴.

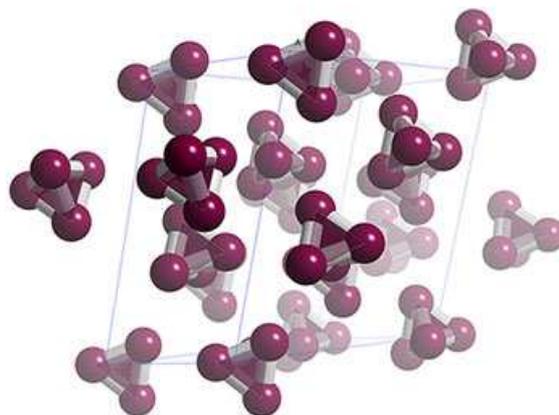


Figure 17. Représentation 3D du phosphore rouge

II.2.2.5 LES COMPOSES AZOTES

Il y a peu de retardateurs de flamme azotés utilisés seuls en tant que tels dans les polymères. Leurs performances seraient dues, entre autres, à une dilution des gaz combustibles. Les retardateurs de flamme à base de mélamine permettent d'obtenir d'excellentes propriétés retard au feu. Ces composés libèrent des fumées peu opaques et

peu toxiques. Les produits de dégradation engendrés sont également peu corrosifs. Leur aptitude à agir suivant des modes d'action variés offre une grande souplesse d'utilisation.

La mélamine s'obtient à partir de la triazine ou de la cyanamide. Elle donne lieu à de nombreux dérivés minéraux (phosphate, borate) ou organiques (cyanurate de mélamine: mélamine avec acide isocyanurique) et à des structures cycliques condensées: «melem», «melon» (Figure 18). La mélamine pure possède un mode d'action complexe combinant deux processus compétitifs : la sublimation de la mélamine et sa condensation en phase condensée. Une certaine proportion de mélamine va en effet subir des phénomènes endothermiques successifs de sublimation au dessus de 350 °C et de décomposition des vapeurs dans la flamme absorbant des quantités d'énergie importantes (respectivement 125 kJ/mol et 1965 kJ/mol). Ces étapes permettent de refroidir le système.

La décomposition de la mélamine en phase gaz s'accompagne de la libération d'azote qui en tant que gaz inerte va diluer les gaz combustibles. Dans la phase condensée, la mélamine qui n'a pas été sublimée se condense progressivement en melam, melem, melon et libère de l'ammoniac. Les condensats formés sont stables thermiquement jusqu'à des températures de respectivement 400 °C, 500 °C et supérieures à 500 °C. Ces composés contribuent à la formation d'un résidu en phase condensée tandis que l'ammoniac dégagé en phase gaz participe à la dilution des produits de dégradation combustibles. Les sels d'acide et de mélamine se décomposent sous l'effet de la chaleur libérant de la mélamine qui peut se sublimer de la même manière que la mélamine pure.

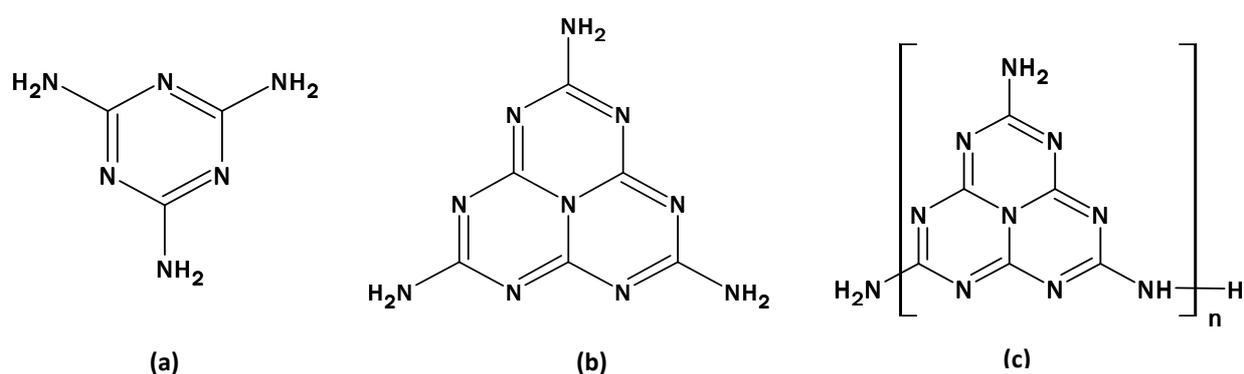


Figure 18. Formule développée de la mélamine (a), du « melem » (b) et du « melon » (c)

L'urée est représentée par ses sels minéraux (phosphates) et ses dérivés organiques (diméthylolurée). (Figure 19)

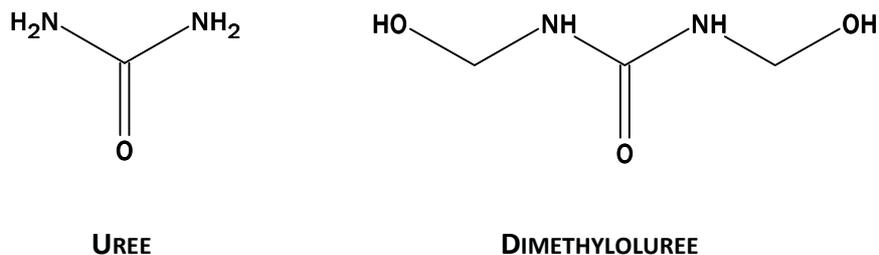


Figure 19. Formule développée de l'urée et la diméthylolurée

Le cyanurate de mélamine (Figure 20) est un sel de mélamine et d'acide cyanurique. Il possède une meilleure stabilité thermique que la mélamine pure (jusque 320 °C). Une partie de la mélamine se volatilise tandis que l'acide cyanurique va catalyser la scission des chaînes du polymère, réduisant ainsi la viscosité du matériau fondu.

Pour ces raisons, le cyanurate de mélamine^{85,86} est souvent utilisé dans les polymères avec des températures d'élaboration élevées, comme les polyamides. Le PA66 mélangé au cyanurate de mélamine (25 %) a un LOI de 42 % donnant ainsi un matériau auto-extinguible. Au dessus de 320 °C, il subit une décomposition endothermique en mélamine et en acide cyanurique. L'acide cyanurique entraîne la dégradation du polymère et favorise son fluage qui est son mode d'extinction naturel. En outre, la condensation du cyanurate de mélamine peut conduire à la formation d'un résidu carboné stable à haute température⁸⁷. Cependant, cet additif perd son efficacité en présence de fibres de verre. L'hypothèse est faite que l'introduction de fibres de verre empêche le phénomène de fluage. L'utilisation de cyanurate de mélamine en tant qu'agent retardateur de flamme dans les matrices renforcées est donc impossible.

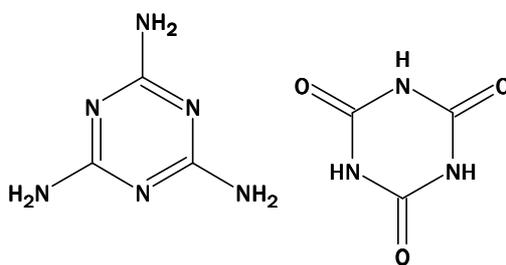


Figure 20. Structure chimique du cyanurate de mélamine

L'isocyanurate de tris(pentabromobenzyle) (Figure 21) est incorporé dans les produits transparents renforcés type PET, PBT...

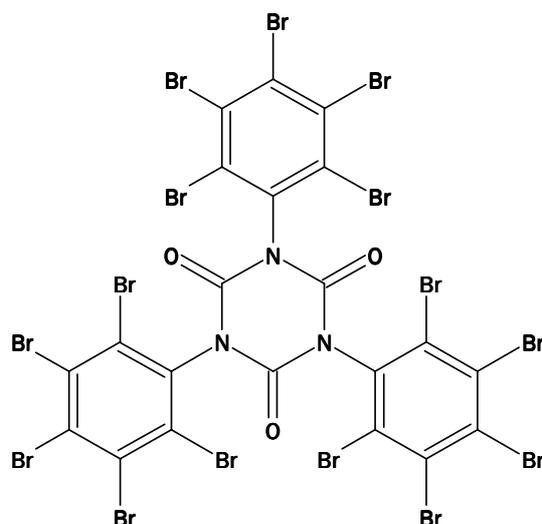


Figure 21. Formule chimique de l'isocyanurate de tris(pentabromobenzyle)

Les phosphates de mélamine^{88,89,90,91,92,93,94} (Figure 22) sont des substances qui combinent dans un même sel l'effet synergique de la mélamine avec les composés phosphorés. Ces substances peuvent être classées de la façon suivante en fonction de leur stabilité thermique : Phosphate de mélamine < Pyrophosphate de mélamine (Budit 311) < Polyphosphate de mélamine (MP200).

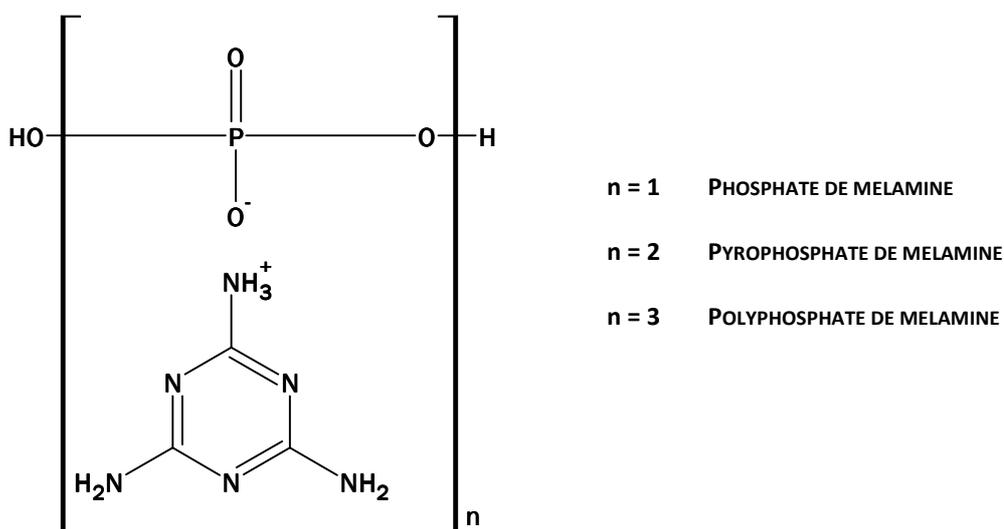


Figure 22. Structure chimique des phosphates de mélamine

II.2.2.6 LES AGENTS INTUMESCENTS

Le concept d'intumescence est une solution alternative à celles proposées auparavant. D'abord appliqué à des revêtements de type peinture, il a très vite été élargi aux matrices polymères. Ce type d'additif agit principalement en phase condensée. Les systèmes intumescents (Figure 23) sont des systèmes qui gonflent sous l'irradiation thermique. Le matériau se trouve alors protégé du flux de chaleur par une couche alvéolaire à faible conductivité thermique^{95,96,97,98}. Par ailleurs, cette couche multicellulaire protectrice diminue la vitesse de diffusion des gaz issus de la pyrolyse du polymère vers la zone de combustion ainsi que la vitesse de dégradation du matériau.

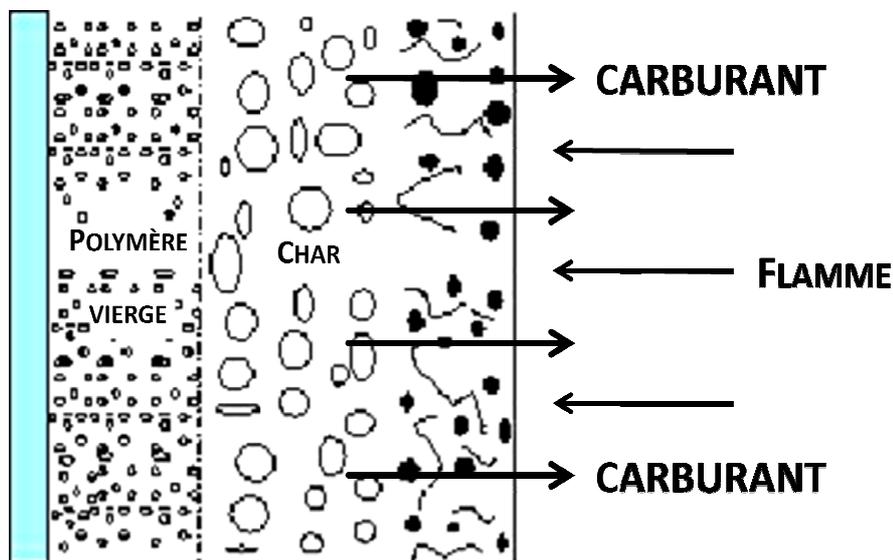


Figure 23. Modèle de dégradation d'un matériau intumescent

Le mécanisme d'action (Figure 24) est basé sur la formation de cette structure qui agit comme une barrière physique qui ralentit les transferts de masse et de chaleur entre la phase gaz et la phase condensée. Sur le plan chimique, le polymère ou ses produits de dégradation réagissent ensuite avec certains composants du retardateur de flamme. Cela entraîne une diminution de la dégradation du polymère et par conséquent une réduction des gaz de pyrolyse qui alimentent la flamme.

Les formulations intumescents sont, en général, constituées de trois additifs actifs :

- Une source acide ou de précurseur d'acide comme les acides sulfuriques, phosphoriques, boriques..., leurs dérivés organiques ou les phosphates d'urée, les phosphates de mélamine, les phosphates acides d'ammonium, les polyphosphates d'ammonium, les sulfates d'ammonium, les borates d'ammonium... ;

- Une source de composés hydroxylés susceptibles de se déshydrater comme le pentaérythritol, des sucres (arabinose, maltose...), des composés polyholosides macromoléculaires (cellulose, amidon...);
- Un agent générateur de gaz facilitant l'expansion comme la mélamine (NH_3 , CO_2 , H_2O), la guanidine (NH_3 , CO_2 , H_2O), l'urée (NH_3 , CO_2 , H_2O), les paraffines chlorées (HCl), le caoutchouc chloré (HCl)...

La plupart des formulations contiennent un composé sélectionné dans chacune de ces différentes classes. Néanmoins, il existe des composés qui contiennent plusieurs groupements fonctionnels et sont donc capables d'assurer plusieurs fonctions (ex: le polyphosphate de mélamine est à la fois source acide et l'agent gonflant). Il est important de noter que l'association d'au moins un composé de chacune de ces différentes classes ne conduit pas nécessairement au développement d'un phénomène d'intumescence. Pour que le phénomène se développe, il faut que les processus chimiques et physiques conduisant à la formation d'une structure carbonée expansée interviennent dans une séquence appropriée tandis que la température augmente. Le composé source de carbone ne doit pas se décomposer ou se volatiliser avant que l'acide présent ne joue son rôle d'agent déshydratant. En outre, les gaz formés jouant le rôle d'agents moussants doivent diffuser lentement à travers toute la masse pour former cette structure carbonée multicellulaire, ce qui requiert à la fois une vitesse de formation des gaz et une viscosité du matériau adaptées.

D'une manière générale, le développement d'une structure intumescence se fait suivant un mécanisme en plusieurs étapes :

1^{ère} étape : La source acide se décompose pour libérer un acide inorganique capable d'estérifier l'agent source de carbone.

2^{ème} étape : Processus de carbonisation mettant en jeu des réactions de type Wagner-Meerwein, Diels-Alder, Friedel et Kraft et des processus de condensation radicalaire, à une température légèrement supérieure à la température de libération de l'acide.

3^{ème} étape : L'agent gonflant se dégrade en libérant des produits gazeux inertes provoquant l'expansion d'un résidu carboné, par l'intermédiaire d'un processus de déshydratation.

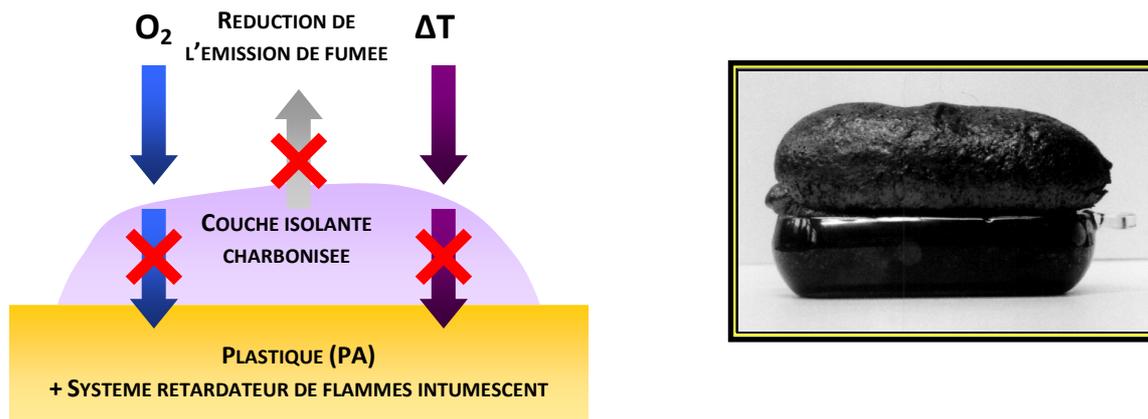


Figure 24. Mécanisme d'action de l'intumescence

La structure carbonée formée joue deux rôles chimiques différents dans le processus de retard au feu. Elle contient des espèces radicalaires libres qui réagissent avec les produits gazeux formés pendant la dégradation du polymère. Ces espèces peuvent également jouer un rôle dans les étapes de terminaison au niveau des réactions radicalaires issues de la pyrolyse du polymère et de la dégradation du matériau protecteur dans la phase condensée. C'est un support pour les espèces catalytiques acides qui réagissent avec les produits oxydés formés durant la dégradation thermo-oxydante du matériel.

L'utilisation de ce système dans le PA66 est avantageux dans la mesure où ce dernier présente une carbonisation naturelle et peut donc jouer le rôle de source de carbone^{99,100,101}. C'est dans ce cadre que du polyphosphate d'ammonium (APP) a été incorporé dans différents polyamides aliphatiques et notamment le PA66^{102,103}.

Le polyphosphate de mélamine (MP200) et le pyrophosphate de mélamine (Budit 311) sont des ignifugeants sans halogène particulièrement développés pour le PA66 chargé en fibres de verre. Leur mécanisme d'action est basé sur l'intumescence. Une étude menée par *F. Dabrowski*¹⁰⁴ a montré que ces deux additifs incorporés dans le PA66, vierge ou renforcé en fibres de verre, permettent l'obtention de propriétés retard au feu intéressantes. Le bon équilibre entre l'intumescence et la stabilité thermique du MPP fournit une fenêtre de traitement allant jusqu'à 320 °C. Au-dessus de 350 °C, le polyphosphate de mélamine subit une décomposition endothermique agissant en tant que source de chaleur et refroidissant la source de combustion. L'acide phosphorique libéré agit comme un revêtement et protège donc le polymère combustible condensé. L'acide phosphorique et le polymère agissent également pour former un char autour du polymère, réduisant ainsi la quantité d'oxygène

présente autour de la source de combustion. La mélamine libérée est également un agent d'expansion servant à faire gonfler le char, ce qui confère un comportement ignifuge.

Les polyphosphates d'ammonium (APP) peuvent être incorporés aux nylons 6 et 6,6 malgré leur stabilité thermique relativement basse. Les APP produisent des chars intumescents continus à la surface, ce qui diminue efficacement le transfert thermique à la surface du polymère et ralentit la décomposition du nylon. Quelques sels inorganiques et oxydes métalliques sont des co-additifs efficaces avec l'APP, à des taux relativement bas (1,5 % à 3 % en poids).

Cet état de l'art a permis de dresser un bilan des principaux agents retardateurs de flamme de type additif actuellement utilisés tout en détaillant leurs modes d'action. Certains agissent uniquement en phase gaz (composés halogénés, composés phosphorés) d'autres en phase condensée (formulations intumescents, composés phosphorés) et certains combinent ces deux modes d'actions (hydroxydes métalliques, composés azotés). Le taux d'ignifugeant nécessaire à l'obtention des performances optimales est relativement élevé puisque généralement compris entre 20 % et 60 % massique. Le choix du retardateur de flamme à utiliser est complexe et dépend de nombreux critères (type de polymère, température de mise en forme, domaine d'utilisation...). De plus la sensibilisation grandissante aux problèmes environnementaux pousse les industriels à délaisser les dérivés halogénés. Les axes de recherches se concentrent donc sur les autres familles d'ignifugeants et en particulier sur les composés phosphorés.

Même si cette technique est économique et rapide pour améliorer le comportement au feu des polymères, de nombreux inconvénients tels qu'une faible compatibilité des additifs ou une réduction des propriétés mécaniques peuvent exister. Par conséquent, de nouvelles techniques se développent. L'une d'elles est la modification de la chaîne du polymère par incorporation d'agents retardateurs de flamme de type réactif.

II.3 MODIFICATION DE LA CHAÎNE DU POLYMERE PAR INCORPORATION DE RETARDATEURS DE FLAMME DE TYPE REACTIF

La modification chimique d'un polymère hydrocarboné a pour but le greffage de fonctions spécifiques réactives sur la chaîne du polymère. Cette technique consiste à introduire dans sa structure des éléments retardateurs de flamme de type réactifs. Ces derniers peuvent être incorporés en tant que « groupements pendants » par copolymérisation radicalaire des

monomères insaturés correspondants, ou au sein même de la chaîne polymère par polycondensation ou co-polycondensation.

II.3.1 LES COMPOSES PHOSPHORES

Les ignifugeants organophosphorés de type réactifs, tels que les phosphates et les polyphosphazènes linéaires forment soit une chaîne complète du polymère, soit une partie de la chaîne du copolymère à travers des liaisons covalentes. Ils peuvent être incorporés dans le polymère par des réactions de copolymérisation. Les copolymères phosphorés ainsi préparés possèdent généralement des LOI (*Limiting Oxygen Index*) supérieurs à ceux des homopolymères non phosphorés et leur combustion s'accompagne de la formation de résidus impliquant un mode d'action en phase condensée. Deux mécanismes de formation du résidu carboné sont proposés :

- création de réactions chimiques permettant une décomposition du polymère (libération d'acide phosphorique ou polyphosphorique qui catalyse la dégradation du polymère) favorisant la production de carbone plutôt que celle de monoxyde et de dioxyde de carbone,
- formation d'une couche carbonée protectrice à la surface, à l'origine de réactions de réticulation.

Le styrène et le méthacrylate de méthyl ont été copolymérisés avec des co-monomères contenant du phosphore tels que le diéthyl-p-phosphonate de vinyl benzyl, le di(2-phényléthyl)-phosphonate ou le phosphonate de vinyl^{105,106}. Quel que soit le co-monomère utilisé, les performances feu des polymères phosphorés sont améliorées par rapport au polymère de départ. Bien que la quantité de phosphonate soit faible (< 8 % massique), l'amélioration des propriétés « retard au feu » est comparable à celle obtenue avec des agents retardateurs de flamme de type additifs employés à forts taux de charge (environ 30 % massique).

Les poly(phosphoramidate ester)s (Figure 25) peuvent être synthétisés en solution ou par polycondensation. Ils présentent une très faible inflammabilité (LOI > 50 %) et la quantité de résidu carboné obtenue après combustion est très élevée (52 % à 78 % en masse).

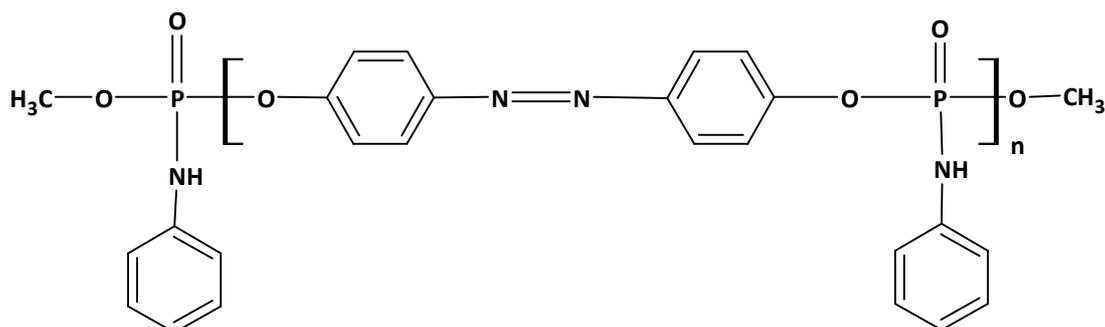


Figure 25. Exemple de structure de polyphosphoramidate

Les polyphosphazènes linéaires, dont le motif est $(-N=PR_2-)_n$ où R est un alkyl ou un aryle, sont des polymères hybrides inorganiques-organiques.^{107,108,109} Ils se caractérisent par une grande stabilité thermique, une faible inflammabilité et un léger dégagement de fumées. De plus, les produits gazeux issus de leur combustion sont peu toxiques et ne sont pas corrosifs.

La valeur de LOI du PA6 partiellement substitué par un groupe phosphinyl (Figure 26) et contenant 3,5 % de phosphore atteint 30 %.

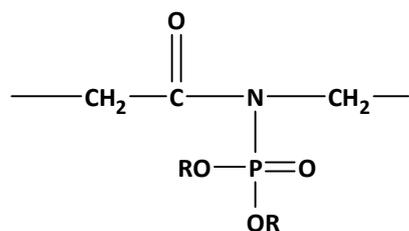


Figure 26. Formule du N-phosphinyl-polyamide

II.3.2 LES COMPOSES AZOTES

L'utilisation d'ignifugeants de type réactifs contenant de l'azote, tels que les dérivés de la mélamine^{110,111}, n'induit pas d'effets néfastes pour l'environnement. De plus, ils sont recyclables. Pendant leur combustion, ils ne produisent pas de dioxine et dégagent une faible quantité de fumées. Ils agissent en phase condensée en formant une couche carbonée qui limite les transferts de matière vers la flamme et de chaleur vers le polymère.

Par exemple, le PA6 copolymérisé dans une solution de cyanurate de mélamine a une valeur de LOI supérieure à 27 % alors que le PA6 seul possède un LOI de 20 %.¹¹²

II.3.3 LES COMPOSES SILICES

Les agents retardateurs de flamme silicés de type réactifs, tels que les siloxanes, ne présentent pas d'effets néfastes pour l'environnement. Ils agissent à la fois en phase condensée en formant une structure carbonée sur la surface de l'échantillon et en phase gazeuse en piégeant les radicaux libres.

Une méthode consiste à greffer des fonctions silicées sur la chaîne macromoléculaire du polymère¹¹³. La fonction silicée agit en phase condensée en formant à la surface du polymère une structure de type verre, qui réduit les transferts de chaleur et de matière entre le polymère et la flamme. L'ajout d'halogènes crée un effet de synergie avec le silicium et conduit à un dégagement de SiX pendant la combustion.

La modification du polymère par incorporation d'ignifugeants de type réactifs visant à introduire des fonctions spécifiques sur la chaîne polymérique a l'avantage de conserver les propriétés mécaniques et physiques des polymères du fait de l'incorporation de faibles quantités d'agents retardateurs de flamme (< 10 % massique). Cependant, c'est en général une technique très coûteuse qui reste par conséquent peu employée. C'est la raison pour laquelle une autre voie a été explorée, celle de la modification en surface des polymères.

III AMELIORATION DES PROPRIETES RETARD AU FEU PAR TRAITEMENT DE SURFACE

La fonctionnalisation des surfaces a toujours fait partie des procédés industriels de fabrication d'objets divers, que ce soit pour des raisons cosmétiques ou pour lutter contre la corrosion des métaux. De plus en plus, de nouvelles fonctions sont ajoutées aux surfaces des objets, et de nouveaux procédés sont mis au point pour assurer des fonctions déjà existantes, en réponse à des enjeux économiques ou environnementaux.

Les nouveaux procédés¹¹⁴ de traitement concernent aussi bien de nouvelles fonctions de surface que l'évolution des procédés de traitement inadaptés au contexte de la société actuelle (onéreux, polluants, nocifs, etc.). Les procédés de traitement ou de « fonctionnalisation » des surfaces sont extrêmement variés, faisant intervenir des briques technologiques telles que :

- la pulvérisation par plasma (éventuellement assistée par laser) ;

- le traitement chimique de la surface ou du matériau de base de l'objet induisant une modification physico-chimique des surfaces ;
- le greffage de fonctions moléculaires ;
- la nanostructuration des surfaces, texturation ;
- les procédés sol-gel ;
- la mise en forme par attaque chimique sèche (plasma) ou humide ;
- les dépôts de poudre (grandes surface) par voie électrostatique ;
- le traitement par laser des surfaces métalliques (décapage, formation d'alliages, dopage) ;
- l'application d'une peinture ou d'un vernis ;
- le polissage, nanopolissage.

Ces techniques permettent de conserver les propriétés intrinsèques du matériau traité.

Dans la partie suivante, l'ignifugation par application d'un revêtement en couche épaisse et par un dépôt en couche mince par plasma froid sera développée.

III.1 MODIFICATION DE LA SURFACE PAR APPLICATION D'UN REVETEMENT

Les peintures et vernis intumescents constituent une des méthodes de protection passive contre l'incendie tant en terme de résistance au feu pour les structures métalliques¹¹⁵ que pour la réaction au feu des matériaux inflammables : bois¹¹⁶, dérivés du bois, carton, textiles¹¹⁷, polymères¹¹⁸...

Ce sont des produits thermoplastiques ou thermodurs, agissant par les phénomènes d'intumescence, décrits dans la partie précédente, qui gonflent sous l'action de la chaleur pour former une mousse microporeuse isolante appelée « meringue »^{119,120}. Elle protège les supports des flammes, limite la propagation de l'incendie et retarde l'élévation de la température des matériaux.

Les peintures intumescentes sont des produits dont la particularité réside dans la transformation à la chaleur. A froid, l'épaisseur du film varie généralement de 0,5 mm à 4 mm d'épaisseur. Porté à une température comprise entre 180 °C et 300 °C, le produit gonfle et se transforme en mousse, atteignant généralement des épaisseurs de 30 mm à 40 mm, qui assure la protection du matériau. Ces peintures sont généralement mises en œuvre par l'intermédiaire de pistolets ou de brosses, mais nécessitent une grande rigueur dans leur phase d'application afin de s'assurer de l'homogénéité de la protection. La conservation de

l'aspect esthétique constitue le principal intérêt de ce type de protection qui peut atteindre des durées de protection d'une heure voire d'une heure et demie à deux heures pour certaines solutions. Les peintures intumescentes présentent également des propriétés de durabilité intéressantes et peuvent être utilisées en intérieur ou en extérieur. Du fait de ces différents avantages et de l'évolution de la réglementation, les peintures intumescentes connaissent des développements importants^{121,122}.

Ces développements concernent les peintures en phase aqueuse ainsi que la technologie « off-site » qui consiste à appliquer le revêtement sur la poutre avant son assemblage dans la structure. De plus, l'utilisation de revêtements plus épais à base de résine époxyde a élargi le domaine d'application de peintures intumescentes à des secteurs de haut niveau de performance (feu d'hydrocarbure, feu d'explosion).

Presque toutes les peintures intumescentes commercialisées sont constituées de quatre composants principaux^{123,124}. Les trois éléments nécessaires à la formation d'un système intumescent sont retrouvés : une source acide (le polyphosphate d'ammonium (APP) ou des phosphates de mélamine sont généralement utilisés), une source de carbone (typiquement le pentaerythritol), un agent d'expansion (la mélamine par exemple). Le quatrième composant constituant les peintures intumescentes est le liant ; c'est une substance généralement liquide associée ou non à un solvant qui emprisonne les particules de pigments ou d'additifs et forme un film solide après séchage. Cette substance peut notamment être une résine acrylique ou époxyde par exemple. Le liant est l'élément de base de la peinture qui permet de la caractériser. On parle de peinture à l'huile, glycéro, cellulosique, vinylique, alkyde, ou acrylique par exemple. Le liant peut parfois constituer la source de carbone.

Il est généralement admis que le mécanisme conduisant au développement de l'intumescence est le suivant. Dans un premier temps, la source acide phosphorée se décompose sous l'action d'une élévation de température, libérant ainsi de l'acide phosphorique qui réagit avec l'agent source de carbone pour former des esters de phosphates et de l'eau. Ces esters se décomposent ensuite et conduisent à la formation d'une structure phosphocarbonée plus généralement appelée « char ». Ces réactions se produisant entre 200 °C et 250 °C, l'eau libérée est immédiatement transformée en vapeur. Cette vapeur d'eau, ainsi que les gaz de décomposition de l'agent gonflant, transforment la structure phosphocarbonée en une mousse. Le liant va aider au piégeage des gaz de

décomposition et va avoir une influence significative sur le taux d'expansion, sur la taille des cellules qui composent la mousse et donc sur les performances de résistance au feu de la structure intumescence.

Cependant des problèmes d'adhésion entre la surface et le revêtement peuvent être rencontrés. En effet, les phénomènes d'adhésion conditionnent, pour une large part, les propriétés des multimatériaux (revêtements, adhésifs, complexes multicouches, matériaux composites...). L'adhésion est définie comme l'ensemble des phénomènes physiques ou chimiques qui prennent naissance lorsque l'on met en contact deux surfaces. L'adhérence, quant à elle, traduit la force ou le travail à fournir à un système pour en séparer les deux constituants. De façon générale, on distingue le modèle d'adhésion mécanique (fin des années 20) des modèles d'adhésion spécifique qui recouvrent tous les phénomènes autres que l'ancrage mécanique pur. Parmi ces derniers, on distingue la théorie de la diffusion et la théorie de l'adsorption thermomécanique (ou théorie du mouillage). Mais il en existe d'autres comme le modèle de l'adhésion électrique, le modèle de l'adhésion chimique...

Ces besoins de performances élevées ont permis le développement de techniques de modification des propriétés de surface des matériaux polymères. Nous pouvons citer, par exemple, les techniques de traitement par plasma^{125, 126}, par flammage^{127, 128} ou par photoirradiation UV^{129, 130}, bombardement ionique, etc. Aujourd'hui, certaines d'entre elles comme le flammage et les technologies plasma froid sont largement utilisées dans l'industrie afin d'améliorer l'adhérence du substrat.

Une étude a été menée par *N. Renault*¹³¹ sur des matériaux polypropylène composites (talc ou CaCO₃) traités par des plasmas de gaz réactifs non polymérisables (type O₂, Ar ou mélange Ar/O₂) puis recouverts de peinture intumescence Nullifire S607HB.

Cette partie a permis de mettre en évidence que les revêtements intumescents permettent d'obtenir des performances de protection au feu très intéressantes. Cependant, d'autres techniques d'amélioration du comportement au feu des polymères comme la modification de surface par plasma froid seront abordées dans la partie suivante.

III.2 MODIFICATION DE LA SURFACE METTANT EN JEU UN TRAITEMENT PLASMA FROID

III.2.1 DEFINITION ET APPLICATIONS DU PLASMA

III.2.1.1 DEFINITION ET TYPES DE PLASMA

Peu de travaux ont été réalisés sur l'amélioration des performances feu des polymères par traitement plasma froid.

Le terme "plasma" a été introduit en 1928 par le physicien américain I. Langmuir pour désigner, dans les tubes à décharge, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre. Par la suite, ce mot a été utilisé, surtout en astrophysique pour désigner un état dilué de la matière, analogue à un gaz. Ce milieu est constitué entre autre de particules chargées, électrons et ions positifs en proportions telles qu'il soit globalement neutre. Plusieurs applications technologiques ont stimulé le développement de la physique des plasmas depuis le début du siècle dernier où Heaviside étudia la réflexion des ondes radio sur l'ionosphère. Dans les années 20, Langmuir développa divers dispositifs à décharge dans les gaz (arcs et lampes) et s'intéressa aux propriétés de l'état plasma qu'il avait identifié dans ces dispositifs. Enfin, plus récemment, l'une des applications de la physique des plasmas est la production d'énergie par fusion thermonucléaire contrôlée, qui fait l'objet de vastes programmes de recherche depuis 1955. On peut ajouter que le développement spectaculaire de la microélectronique a permis de maintenir un intérêt soutenu pour la physique des plasmas.

Le plasma, également appelé « quatrième état de la matière » est un milieu macroscopiquement neutre, soumis à une forte énergie d'excitation. C'est un gaz constitué de particules chargées, électrons et ions positifs, en proportions telles que le milieu soit globalement neutre, qui vont réagir avec la surface des matériaux.

En se limitant à la première ionisation de l'espèce plasmagène :



et en désignant par n_i , n_e et n_n les concentrations respectives d'ions, d'électrons et de particules neutres, on peut écrire :

$n_i = n_e$: électroneutralité du plasma

$\alpha = n_i / (n_i + n_n)$ où α est le degré d'ionisation

On distingue principalement deux catégories de plasma: les plasmas « thermiques » (chauds) et les plasmas « froids ».

- *Les plasmas « thermiques »* sont obtenus à des pressions supérieures ou égales à 10^5 Pa. Ils sont fortement ionisés ($\alpha > 10^{-4}$) et sont à l'équilibre thermodynamique : les températures des ions et des particules neutres sont proches et voisines de celle des électrons (> 3000 K).

- *Les plasmas « froids »*, également appelés plasmas « hors équilibre », sont générés à basse pression (entre 10^{-2} et quelques milliers de Pascals) et à basse température (température macroscopique proche de la température ambiante). Leur taux d'ionisation est faible ($10^{-6} < \alpha < 10^{-4}$) et ce sont des milieux dits hors équilibre thermodynamique, qui n'ont donc pas une température proprement dite. Par abus de langage, on définit cependant trois températures importantes $T_e \gg T_i > T_n$, où T_e est la température électronique, T_i la température ionique et T_n la température des neutres, proche de la température ambiante. Dans de tels plasmas, les molécules et atomes, ionisés ou non, ont des températures relativement froides, de l'ambiante à quelques centaines de degrés Celsius. Quant aux électrons, ils possèdent des niveaux d'énergie correspondant à de très hautes températures. Le système est donc dans un état stationnaire où chacune des espèces possède sa propre température.

Les plasmas froids sont générés par l'action d'une décharge qui transforme l'énergie électrique ou électromagnétique en énergie d'excitation et d'ionisation et en énergie cinétique¹³². Les décharges les plus courantes sont les décharges basses fréquences, les décharges radiofréquences et les décharges micro-ondes.

- *Décharges basses fréquences* : les ions et les électrons suivent instantanément les variations du champ électrique.
- *Décharges radiofréquences* : les ions, quasi-immobiles du fait de leur inertie massique, sont peu sensibles aux variations du champ électrique alternatif. Seuls les électrons suivent ces variations.
- *Décharges micro-ondes* : les ions sont immobiles et insensibles aux variations du champ électrique. Seuls les électrons suivent ces variations.

III.2.1.2 ROLES DES ESPECES ACTIVES D'UN PLASMA FROID

Le plasma froid est un milieu contenant un mélange d'électrons, d'ions et de particules neutres.

Les électrons sont les principaux fournisseurs d'énergie nécessaire à la création d'espèces actives par dissociation, ionisation et excitation des molécules du gaz plasmagène. Par

contre, leur rôle n'est que secondaire dans les interactions plasma – surface. En effet, les transferts directs d'énergie électrons – surface sont relativement faibles. Ainsi le transfert d'énergie plasma – polymère provient principalement des photons^{133,134}, du flux de particules neutres (radicaux, espèces métastables)¹³⁵ et du flux d'ions¹³⁶.

Les radiations émises dans le visible et l'infrarouge n'apportent aucune modification chimique de la surface, si ce n'est un échauffement de celle-ci dans le cas de l'infrarouge.

Les radiations UV – VUV sont fortement absorbées par les polymères et produisent des radicaux libres qui constituent des sites actifs pouvant réagir avec les constituants du gaz plasmagène. Les plasmas hors – équilibre émettent des radiations UV – VUV à une longueur d'onde $\lambda \leq 200$ nm, et les polyoléfines sont caractérisées par une forte bande d'absorption située au dessous de 160 nm. Les photons absorbés vont donc rompre les liaisons de surface en formant des radicaux alkyles qui sont à l'origine d'une grande variété de réactions chimiques allant de la réticulation à la fonctionnalisation.

Au flux des espèces neutres qui bombardent la surface correspond un transfert d'énergie sous forme d'énergie cinétique et vibrationnelle, d'énergie de dissociation (radicaux), et de désexcitation (espèces métastables). Energies cinétique et vibrationnelle ne font que produire de la chaleur. L'énergie liée au flux de radicaux est dissipée à la surface au travers de réactions d'élimination, d'addition et d'oxydation associées à un échauffement dû à la recombinaison des radicaux à la surface du polymère.

L'énergie relative au transfert de l'état métastable vers la surface, en général plus grande que celle correspondant à l'énergie de dissociation du polymère est également à l'origine de la formation de radicaux.

Les ions qui frappent la surface transportent de l'énergie sous forme cinétique, vibrationnelle et électronique. La dissipation de l'énergie se traduit par des effets physiques tels que l'ablation. L'énergie d'ionisation est dissipée à la surface par neutralisation ce qui se traduit par une production de chaleur dans le cas d'un métal, et par la production de radicaux dans celui d'un polymère.

Si la réactivité de la surface d'un polymère à la température ambiante est très faible vis-à-vis d'atomes ou de molécules dans leur état fondamental, il n'en n'est plus de même lorsque ces espèces agissent en synergie avec une élévation de température, un bombardement par des ions énergétiques, une exposition aux photons VUV ou une combinaison de tous ces

paramètres. Il s'en suit toute une série d'effets possibles allant du décapage de la surface à sa réticulation en passant par l'incorporation de groupements chimiques issus du plasma, la rupture des liaisons ou la réaction des radicaux de surface.

III.2.1.3 AVANTAGES, INCONVENIENTS ET APPLICATIONS DU PLASMA

Les plasmas présentent de nombreux avantages et en particulier la liberté de choix des environnements utilisés et l'obtention de propriétés de surfaces très spécifiques.

Les modifications sont localisées à la surface du matériau, seule une modification chimique de la surface peut être observée, sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau et sans modifier son aspect de surface. De plus, avec une faible quantité de matière première, et sans employer de produits chimiques dangereux, toxiques ou polluants, une chimie de surface très spécifique est développée, celle-ci est pilotée par un choix des gaz de traitement selon l'application désirée.

Cependant des inconvénients liés à l'utilisation de ce type de technologie existent, comme par exemple des problèmes de coût liés à la nécessité de travailler sous vide partiel, ce qui rend leur utilisation en ligne pratiquement impossible. Il s'agit de procédés extrêmement complexes dont les paramètres optimaux sont rarement transposables d'un système à un autre.

Les différentes applications des traitements plasma sont les suivantes :

- Le greffage chimique : le plasma crée des espèces chimiquement actives qui réagissent sur la surface en greffant des fonctions chimiques spécifiques (oxydation, amination...). La surface activée va pouvoir ancrer par liaisons chimiques en post-greffage les molécules recherchées.
- Le dépôt par polymérisation plasma : le plasma active les molécules de monomères (éthylène, acide acrylique...) qui réticulent par dépôt sur le substrat en formant un « polymère plasma » qui conservera les fonctions chimiques du monomère de départ.
- Le dépôt de couches dures et à performances spécifiques : le traitement par plasma froid permet de réaliser à température ambiante des dépôts inorganiques (SiO_2 , Si_3N_4 , SiC , TiO_2 ...) présentant une dureté élevée et une excellente adhérence. Ces propriétés les rendent aptes à de nombreuses applications : couches barrières à la perméation de gaz, couches anti-UV, anti-salissures, antibuée...
- Le nettoyage, la stérilisation et la gravure

III.2.2 POLYMERISATION INDUITE PAR PLASMA DE DECHARGE

La polymérisation induite par plasma concerne les monomères ayant une faible tension de vapeur. Cette technique consiste à déposer sur un substrat un film mince de monomère.

Le substrat, pré-activé ou non, est introduit dans une solution de monomère et est placé dans le plasma, c'est-à-dire au cœur même de la décharge. Il est donc soumis au bombardement des ions présents dans cette dernière mais également aux rayonnements UV émis par certaines espèces excitées. Les gaz sont injectés dans la décharge qui est caractérisée par une densité maximale d'espèces actives : ions, électrons, photons et particules à durée de vie courte (Figure 27).

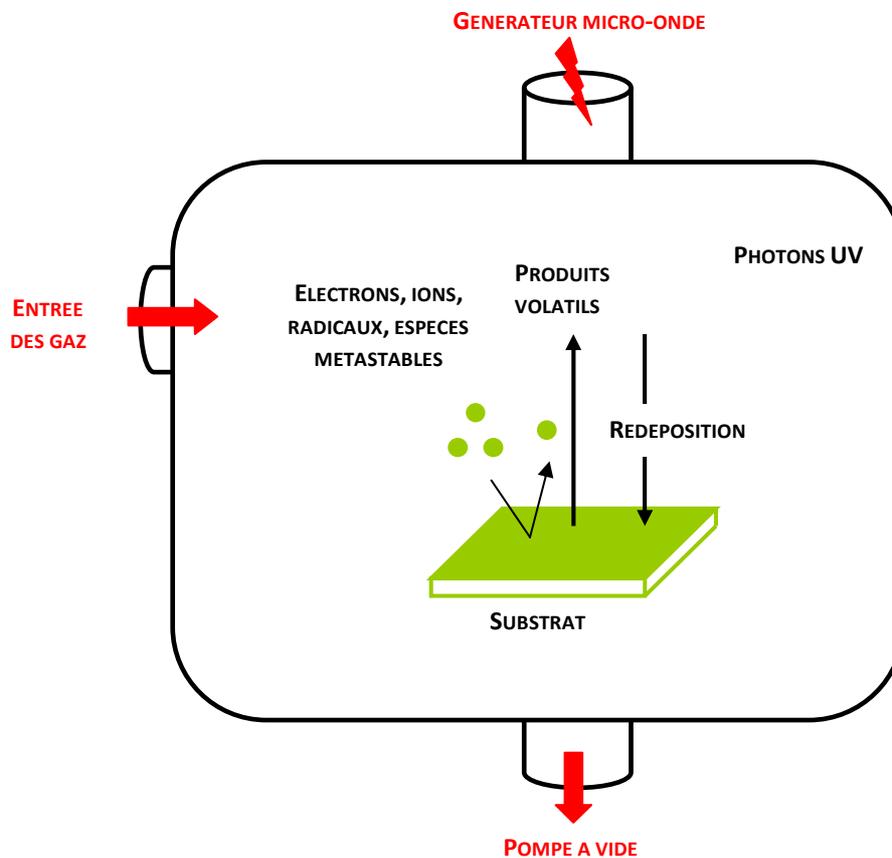


Figure 27. Représentation schématique de l'interaction plasma - polymère

Cette technique consiste à placer le substrat, pré-activé ou non, dans une solution du monomère, à l'introduire dans l'enceinte réactionnelle et à le soumettre à un plasma comme indiqué sur la Figure 28.

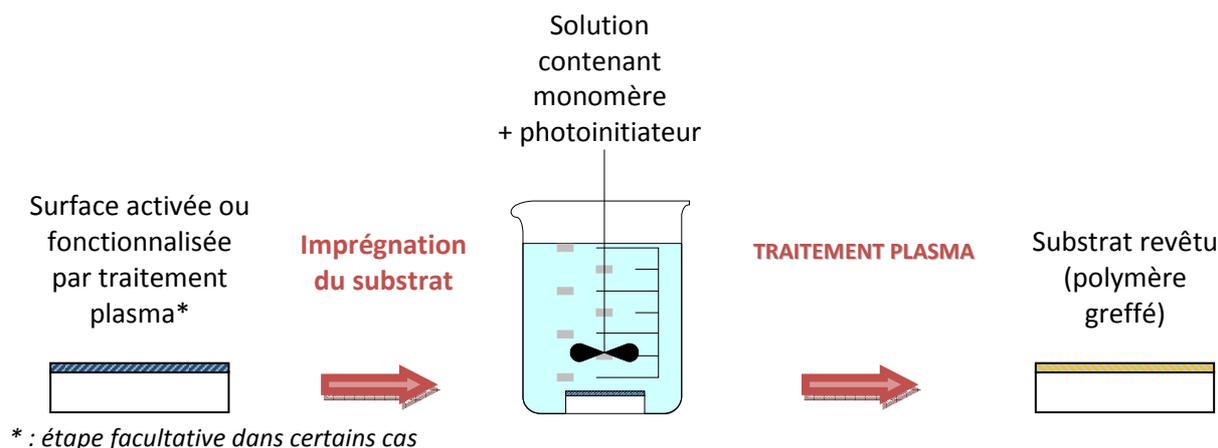


Figure 28. Protocole classique de polymérisation et greffage de couches minces assistés par plasma froid

Il s'agit d'une polymérisation en masse qui peut être comparée à la polymérisation induite par les rayonnements UV, γ ou par bombardement électronique. Elle est amorcée par une réaction à l'interface plasma / surface puis se propage à partir de cette dernière dans la profondeur du film déposé. Ce type de polymérisation peut être décrit comme étant issu de deux types de transferts d'énergie, un transfert direct résultant du bombardement de la surface par les espèces réactives du plasma, et un transfert indirect résultant de l'absorption par le monomère des radiations UV visibles émises par le plasma. Deux méthodes sont utilisables.

La première consiste à introduire le monomère généralement de type acrylique ou méthacrylique, pur ou en solution, dans une ampoule scellée sous pression réduite sur laquelle sont adaptées des électrodes, à la soumettre à une décharge, puis à lui faire subir une post-polymérisation pendant une durée déterminée pouvant aller jusqu'à plusieurs heures. Dans ce cas, le système est donc statique sans courant gazeux et le plasma créé à la surface du monomère en masse ou en solution est constituée en partie ou en totalité du monomère. L'étape d'amorçage se produit dans la phase gazeuse et la propagation dans la phase liquide ou solide. Tant que subsistent des espèces réactives, la polymérisation peut donc se poursuivre, même après arrêt du plasma contrairement à la polymérisation par plasma où la polymérisation ne peut se faire qu'au sein du plasma.

On peut citer à titre d'exemple l'obtention de polyacrylamide de haut poids moléculaire à partir d'une solution aqueuse d'acrylamide soumise à une décharge pendant des durées de 30 s à 180 s puis laissées de 10 h à 70 h dans l'obscurité à 25 °C. Des polymères totalement

solubles dans l'eau et branchés ont ainsi pu être obtenus avec des taux de conversion proches de 100 %.¹³⁷

Une variante de cette technique a été utilisée pour réduire le caractère hydrophobe de membranes en polyethersulfone. Après avoir été prétraitée par plasma d'argon, la membrane est laissée dans l'enceinte réactionnelle portée à 85 °C en présence d'acrylamide gaz pendant 60 min. il a été montré que le taux de greffage augmente avec le temps de prétraitement. Il est de l'ordre de 140 µg/cm² pour un prétraitement de 10 min et une durée de réaction post-plasma de 60 min.¹³⁸

La seconde technique, beaucoup moins décrite, consiste à déposer sur un substrat un film mince du monomère, à l'introduire dans l'enceinte réactionnelle et à le soumettre à un plasma le plus souvent d'argon ou d'hélium. Il s'agit cette fois d'une polymérisation en masse qui peut être comparée à la polymérisation induite par les rayonnements UV, γ ou par bombardement électronique. Elle est amorcée par une réaction à l'interface plasma/surface puis se propage à partir de cette dernière dans la profondeur du film déposé. Ce type de polymérisation peut donc être décrit comme étant issu de deux types de transferts d'énergie, un transfert direct résultant de l'absorption par le monomère des radiations UV visibles émises par le plasma. Si l'énergie des photons de longueurs d'ondes plus grandes que le proche UV (environ 180 nm) n'est pas suffisante pour initier une réaction photochimique en absence de photo-amorceur, des expériences dans lesquelles la surface était séparée du plasma par un filtre transparent au rayonnement UV du vide permettant ainsi à ce dernier de l'atteindre tout en la préservant de l'action des radicaux ou des ions issus du plasma, ont montré qu'il pouvait être considéré comme responsable de près de 80% des réactions intervenant lorsque cette surface est soumise à l'action du plasma.¹³⁹

Les premiers composés ayant été polymérisés de cette manière sont les tridécyles et les octodécyles méthacrylates.¹⁴⁰

Les polymérisations induites par plasma radiofréquence de mono, di et tri-acrylates et de prépolymères époxydes ont également été étudiées et comparées. Les influences de la nature du monomère, du gaz plasmagène, des conditions d'obtention du plasma, de l'épaisseur des films déposés et de la présence ou non de photo-amorceurs, sur le taux de conversion et la structure des polymères obtenus ont été mises en évidence.¹⁴¹

Des études cinétiques relatives à la polymérisation des monomères fluorés 1,1,2,2-tétrahydroperfluorodécyle acrylate (AC8) et méthacrylate (MAC8) et de l'isodécyle acrylate (ISO) induites par plasma micro-ondes d'argon ont permis de montrer que les réactions

obéissaient à un schéma réactionnel de type radicalaire et d'établir un ordre de réactivité (AC8>ISO>MAC8). Des copolymères AC8/ISO ont également été synthétisés en utilisant la même méthode.¹⁴²

La polymérisation et le greffage d'AC8 en surface de tissus en polyacrylonitrile en vue de les rendre hydrophobes ont pu être obtenus en soumettant les tissus imprégnés d'une solution d'AC8 dans l'éther de pétrole en présence du photoamorceur DAROCUR 1173, à un plasma micro-ondes d'argon. Des taux de greffage allant jusque 4,75 % ont été signalés.¹⁴²

Une étude a été réalisée par *I. Errifai*¹⁴³ sur le greffage du polymère fluoré (polyAC8), formé à partir du 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodécyle acrylate (AC8), sur des plaques de PA6. L'évaluation des performances feu a été réalisée par le test du calorimètre à cône. Le pic RHR et les volumes de CO et CO₂ dégagés sont réduits de plus de 50 % par rapport à ce qui est obtenu à partir d'un PA6 non traité.

III.2.3 DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA

Une façon d'améliorer les propriétés ignifuges d'un polymère en déposant une couche mince sur sa surface grâce à la technique de polymérisation assistée par plasma froid a été étudiée^{144,145,146,147,148}. Le dépôt en phase vapeur assistée par plasma froid, connu dans la littérature anglo-saxonne sous le nom de *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) est l'un des procédés les plus employés pour le dépôt des couches minces. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma consiste à faire réagir chimiquement dans un plasma des espèces actives pour donner, au contact de la surface d'un substrat, un produit de réaction solide constituant le revêtement. Cette technique permet l'obtention de dépôts à des températures relativement basses (entre 20 °C et 350 °C) et les processus chimiques sont contrôlés par la cinétique des réactions. Elle peut être modélisée par une suite d'étapes élémentaires¹⁴⁹:

- Création d'espèces réactives dans une décharge (ionisation, dissociation...)
- Transport des espèces réactives de la source au substrat
- Adsorption des réactifs à la surface
- Réaction et croissance du film
- Désorption et évacuation des produits de réaction

Les dépôts obtenus par PECVD à partir d'organosilicés ont soit une structure inorganique de type SiO₂, soit une structure organique de type SiO_xC_yH_z selon la pression, la puissance ou la

proportion d'organosilicés utilisée¹⁵⁰. Ils présentent des propriétés intéressantes^{151,152} telles que :

- Un degré de réticulation élevé
- Une bonne stabilité thermique et chimique
- Une faible perméabilité à l'eau
- Une bonne adhérence au substrat

Ils sont utilisés en optique¹⁵³, en microélectronique^{154,155}, comme films d'emballage dans le secteur alimentaire^{156,157} et comme couches anti-corrosion¹⁵⁸. Ils sont également connus pour apporter une bonne stabilité thermique et pour améliorer l'hydrophobicité d'un substrat¹⁵⁹.

Dans le domaine de l'ignifugation, les travaux de *B. Schartel et al.*¹⁶⁰ sur le revêtement d'un PA66 par polymérisation de l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) assistée par plasma froid de décharge micro-onde ont conduit à une amélioration des performances feu du polymère. Le dépôt obtenu a permis de diminuer le pic de RHR de 18 % avec un temps d'ignition légèrement inférieur au PA66 non revêtu.

Plusieurs techniques de dépôt issues de la PECVD sont possibles selon la position du substrat par rapport à la décharge, c'est ainsi que les techniques mettant à profit les plasmas post-décharges ont été développées.

III.2.4 POLYMERISATION ASSISTEE PAR POST-DECHARGE

Lors du passage dans une décharge d'un gaz en écoulement, on distingue le plasma de décharge précédemment décrit et une zone de post-décharge majoritairement non ionique, qui peut, selon le gaz plasmagène, présenter des propriétés spécifiques intéressantes.

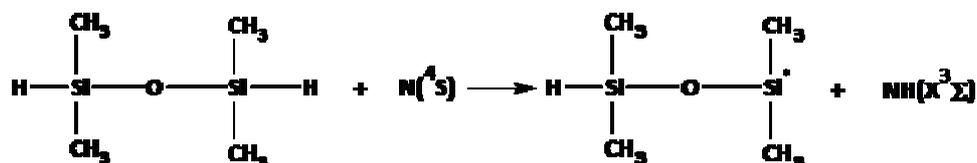
Il s'agit d'un réacteur dans lequel est introduit en post-décharge le substrat à traiter et, en amont de celui-ci, un monomère organosilicé suffisamment volatil pour passer en phase gaz sous faible pression. Son injection en aval de la décharge entraîne une réduction du nombre d'espèces réactives. La séparation dans ce procédé des zones de décharge et de dépôt permet un meilleur contrôle des propriétés du dépôt^{161,162}. La zone de post-décharge n'est, à priori, pas exempte d'électrons et de photons UV. Par contre, la post-décharge lointaine est un milieu réactif exempt de particules chargées et de photons UV, qui demeure riche en atomes, radicaux libres et molécules dans différents états d'excitation à longue durée de vie. Dans ce cas, le substrat n'est donc pas endommagé. Ce type de traitement ne peut exister

que pour certains gaz, par exemple hydrogène, azote, oxygène ou mélange azote/oxygène dont les espèces actives vont réagir chimiquement sur les chaînes macromoléculaires du polymère pour conduire à la formation de liaisons covalentes (C-O, C-N...) caractéristiques du gaz de traitement.

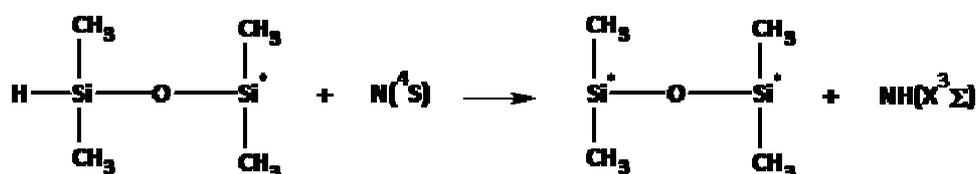
La polymérisation assistée par plasma post-décharge des composés organosilicés est une technique prometteuse pour créer des films minces à base de polysiloxane. *Callebert et al.*¹⁶³ ont introduit dans une post-décharge lointaine d'azote soit le TMDSO seul, soit le mélange TMDSO/O₂. L'addition de l'oxygène au TMDS pendant le procédé de polymérisation favorise la formation de dépôts thermiquement plus stables. Le dépôt est dense et est composé de particules ayant une structure de croissance en « choux-fleurs » dont la taille augmente lorsque le débit d'oxygène est plus important¹⁶⁴.

Les résultats de l'étude spectroscopique en phase gaz, les analyses spectroscopiques infrarouge et Raman du film ainsi que la détermination de la vitesse de croissance permettent de proposer un mécanisme en trois étapes : une étape d'initiation, une étape de propagation et une étape de terminaison²⁰³.

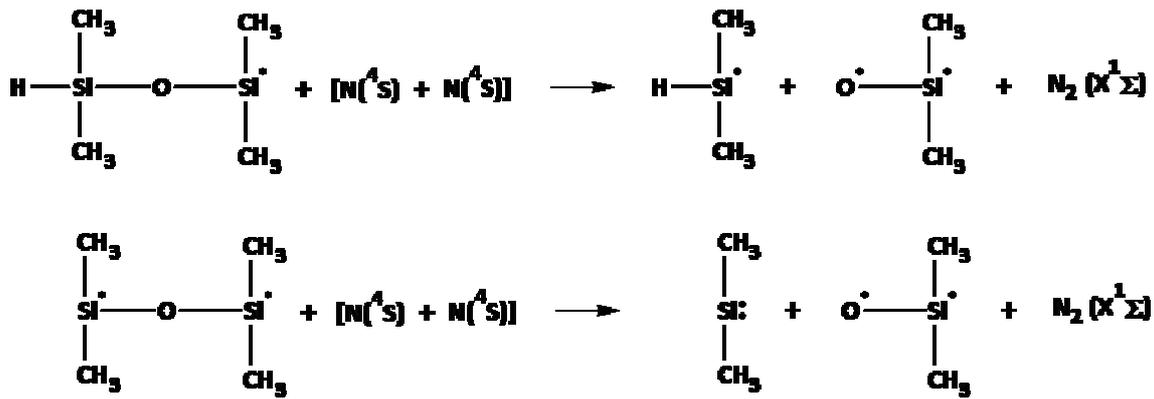
La première étape consiste en l'élimination d'un atome d'hydrogène labile capté par un atome d'azote pour former un monoradical.



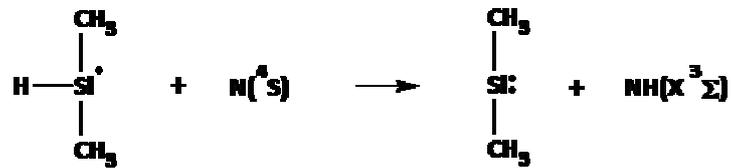
Cette réaction peut être suivie par l'élimination d'un deuxième hydrogène menant à la formation d'un diradical.



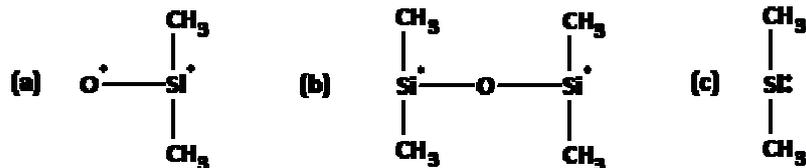
Le monoradical ou le diradical peuvent se fragmenter par collision avec deux atomes d'azote. Cette fragmentation peut être renforcée par l'effet inductif des groupes méthyl.



Le radical $\text{H}-\text{Si}^{\cdot}(\text{CH}_3)_2$ peut réagir avec un atome d'azote par élimination d'un atome d'hydrogène suivant la réaction :



Les principaux radicaux provenant de la dégradation du monomère sont :



Le radical (a) ou sa forme isomérique, le dimethylsilanone $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{O}$, qui est le principal produit de dissociation du TMDSO¹⁶⁵, est très réactif dans un processus de polymérisation et peut s'insérer dans des liaisons chimiques.

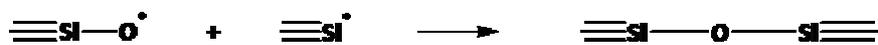
En présence d'oxygène, la structure du dépôt de type polysiloxane indique la présence de groupes méthyl et silanol. Les atomes d'oxygène, très réactifs, sont en compétition avec les atomes et les molécules d'azote dans les étapes d'initiation et d'élimination de méthyl. Dans les étapes d'initiation, l'élimination d'hydrogène par l'oxygène donne $-\text{OH}$ et H_2O .

- *Etape de propagation*

L'oxygène peut réagir rapidement avec les radicaux (a), (b) et (c) comme suit :



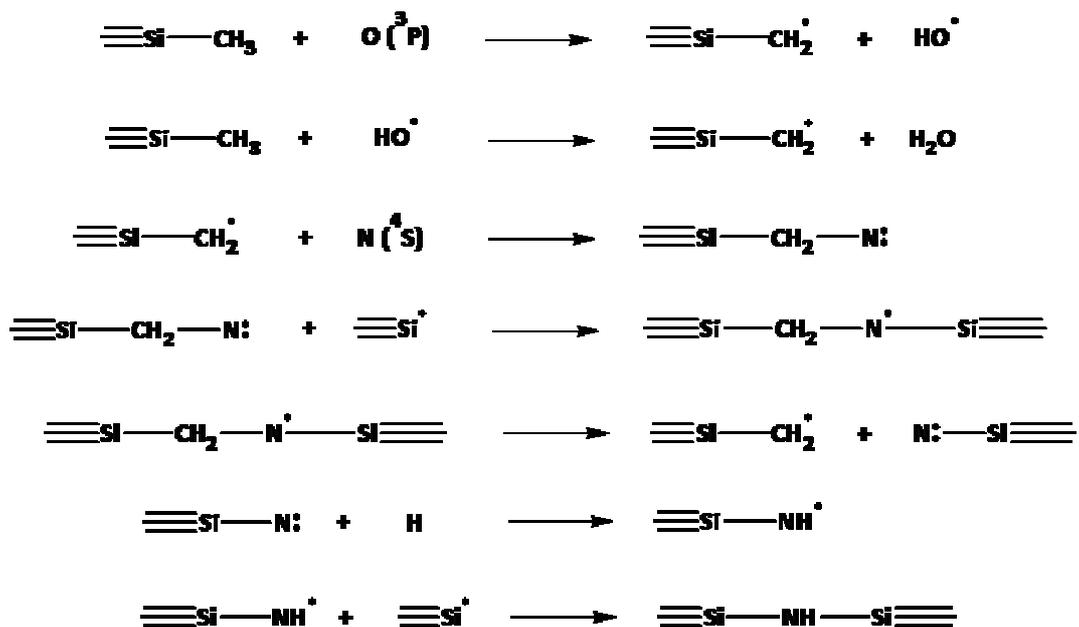
- *Etape de terminaison*



En présence d'oxygène, les radicaux étant plus longs, la vitesse de croissance des dépôts est plus élevée.

- *Fixation d'azote*

Les spectres IRTF révèlent la présence d'azote dans une structure silazane $\equiv\text{Si-NH-Si}\equiv$ lorsque le débit de TMDSO est supérieur ou égal à celui d'oxygène non nul. Cette fixation d'azote a donc besoin d'intermédiaires oxygène pour avoir lieu. L'intermédiaire le plus probable est le groupe hydroxyl $\cdot\text{OH}$, comme le montrent les réactions suivantes¹⁶⁶ :



Quelques travaux ont été réalisés sur l'amélioration des performances feu des polyamides aliphatiques par traitement plasma froid. Différents exemples peuvent être cités ci-dessous. L'amélioration du comportement au feu des PA6 et PA6 contenant 2 % d'argile par polymérisation du 1,1,3,3-Tétraméthylsiloxane (TMDSO) mélangé à de l'oxygène dans une post-décharge lointaine d'azote a été étudiée par A. Quéde¹⁶⁷. L'augmentation de la valeur de LOI est plus marquée pour le PA6 nano revêtu (119 %) que pour le PA6 revêtu (25 %). Selon les résultats déterminés au calorimètre à cône, si l'efficacité d'un revêtement dépend de sa nature et de son adhérence au polymère, elle est également fonction de la nature du polymère. En effet, sur le PA6 et sur le PA6 nano, les pourcentages de diminution par rapport au PA6 des pics de RHR sont respectivement de 21 % et 90 %.

Les résultats les plus significatifs ont été obtenus avec le PA6 contenant 2 % d'argile. En effet, la valeur de son LOI augmente de 130 %, celle de son pic de puissance calorifique

dégagée par unité de surface ou RHR est diminuée de 41 % et celle de son énergie calorifique totale émise par l'échantillon ou THE est réduite de 33 %.

Par comparaison aux techniques faisant appel à l'incorporation d'agents retardateurs de flamme, le dépôt d'un polymère retardateur de flamme à la surface du matériau apparaît comme une méthode simple et efficace permettant d'améliorer le comportement au feu de ce dernier tout en préservant ses propriétés physiques et mécaniques. C'est donc une des voies qui a été choisie en vue d'améliorer le comportement au feu du PA66. Parmi les différentes techniques permettant d'obtenir un tel revêtement, nous avons opté pour la polymérisation assistée par plasma froid post-décharge. L'utilisation d'un revêtement organosilicé a été choisi car celui-ci a l'avantage de présenter une haute stabilité thermique et ne contient pas de composés néfastes pour l'environnement dans les produits de combustion, ces derniers étant constitués par des matériaux de type silice.¹⁶⁸

Parmi les différentes techniques d'amélioration du comportement au feu des polymères passées en revue dans ce chapitre, l'incorporation d'agents retardateurs de flamme, de type azotés et/ou phosphorés ainsi que la modification de surface par un revêtement organosilicé ou par un revêtement intumescent (type vernis ou peinture) ont été retenus pour ce travail. Enfin, la combinaison du retardateur de flamme choisi avec la modification de la surface du polymère sera examinée. Cette étude sera réalisée sur le polyamide 6,6 chargé à 25 % en fibres de verre.

CHAPITRE II

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I	MATERIAUX	64
I.1	LE POLYMERE	64
I.2	LES ADDITIFS	64
I.3	TRAITEMENT DE SURFACE	65
II	TRAITEMENT EN MASSE : FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE	67
II.1	MISE EN ŒUVRE PAR EXTRUSION	67
II.2	MISE EN FORME DES MATERIAUX	70
III	TRAITEMENT DE SURFACE : PROCEDURE DE DEPÔT	72
III.1	DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET CONDITIONS DE DEPOT PAR PLASMA FROID POST-DECHARGE.....	72
III.2	PROCEDURE ET CONDITIONS DE DEPOT D'UN REVETEMENT INTUMESCENT	74
IV	REACTION AU FEU ET RESISTANCE AU FEU DES MATERIAUX	75
IV.1	REACTION AU FEU	75
IV.2	ANALYSES THERMIQUES	80
V	ANALYSE CHIMIQUE	83
V.1	INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF).....	83
V.2	RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A L'ETAT SOLIDE (RMN).....	83
V.3	FLUORESCENCE X.....	85
V.4	ANALYSE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE.....	86
V.5	MICROSCOPIE	87
VI	CARACTERISATION DE SURFACE	88
VI.1	PROFILOMETRIE	88
VI.2	JAUGE DE CONTROLE DE L'ÉPAISSEUR D'UN ENDUIT.....	89
VI.3	LA MOUILLABILITE	90
VI.4	L'ADHESION	91
VII	PROPRIETES MECANIQUES.....	92

I MATERIAUX

I.1 LE POLYMERE

Le polymère utilisé dans cette étude est un polyamide 6,6 commercial fourni par la société Rhodia sous forme de granulés, d'éprouvettes et de plaques. Ce PA66 possède une densité de 1,14 et est fortement hydrophile (absorption de 2,5 % à 50 % d'humidité relative et saturation à 8 %) ¹⁶⁹. Son étuvage est donc indispensable avant son introduction dans l'extrudeuse (ou dans la presse à injecter) car la présence d'eau combinée aux contraintes thermiques et mécaniques peut entraîner son hydrolyse. Le PA66 a également été chargé à 25 % en fibre de verre de type 983.

I.2 LES ADDITIFS

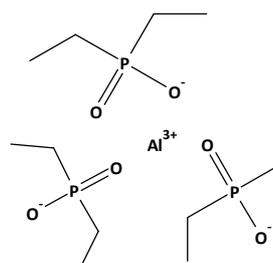
Le choix des systèmes ignifugeants étudiés s'est porté principalement sur deux familles, les phosphates de mélamine : le polyphosphate de mélamine (Mélapur 200 noté MP200) fourni par Ciba, le pyrophosphate de mélamine (Buditec 311) fourni par Budenheim et le phosphinate d'aluminium (OP1230) fourni par Clariant. Des mélanges tels que l'OP1311 (OP1230+MP200 dans le rapport 2/1) et l'OP1312 (OP1311 + borate de zinc de type FB500 de l'US Borax) ont également été fournis par Clariant. Le système pris pour référence est le cyanurate de mélamine (Buditec 314) fourni par Budenheim.

Le Tableau 3 présente un récapitulatif des additifs utilisés.

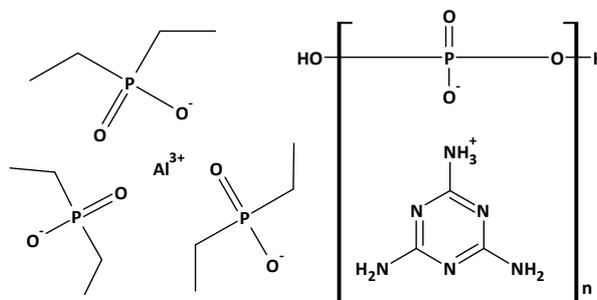
Tableau 3. Formules des additifs retard au feu utilisés

Retardateur de flamme	Formules chimiques
MP200	

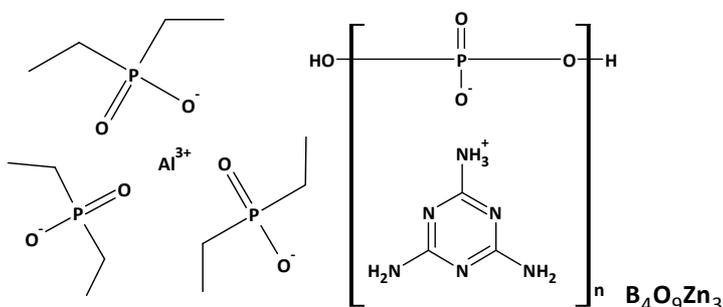
OP1230



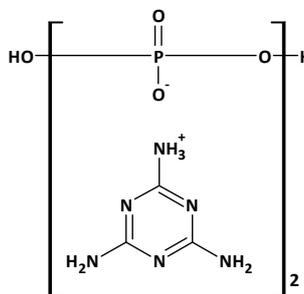
OP1311



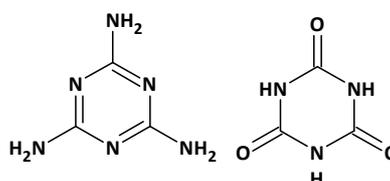
OP1312



Budit 311



Budit 314



I.3 TRAITEMENT DE SURFACE

I.3.1 LE MONOMERE

Le monomère utilisé pour le traitement par plasma froid est le 1,1,3,3-tétraméthylsiloxane (TMDSO) fourni par Sigma Aldrich (Figure 29). Ce monomère est intrinsèquement stable et

ne se décompose pas thermiquement sous atmosphère inerte, il est insoluble dans l'eau et soluble dans quelques solvants organiques.

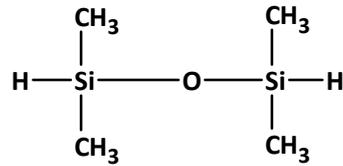


Figure 29. Formule chimique du TMDSO

I.3.2 LES REVÊTEMENTS INTUMESCENTS

Le revêtement intumescent utilisé dans notre étude est un vernis à base aqueuse commercialisé par la société Rustifrance sous le nom de Pyroplast HW. Deux autres revêtements ont été utilisés : une peinture aqueuse fournie par Nullifire et un vernis à base solvant délivré par Comus.

Les principales caractéristiques de ces produits sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Types et caractéristiques des revêtements intumescents

Revêtement	Caractéristiques
NULLIFIRE S607HB (Nullifire)	- Peinture
	- Base aqueuse
	- Couleur : blanc
	- Aspect : mat
A650P (SEPV – Comus)	- Densité : 1.39
	- Vernis
	- Base solvantée
	- Couleur : translucide ambrée
PYROPLAST HW (Rustifrance)	- Aspect : mat
	- Densité : 1.1
	- Vernis
	- Base aqueuse
	- Couleur : incolore
	- Aspect : mat
	- Densité : 1.2
	- Sans dérivé halogéné

II TRAITEMENT EN MASSE : FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE

II.1 MISE EN ŒUVRE PAR EXTRUSION

L'extrusion a été choisie comme moyen de mise en œuvre pour permettre la fabrication des matériaux en grande quantité. Les proportions d'additifs utilisées pour ces formulations ont été choisies sur la base de l'expérience des producteurs de matières premières en cherchant le meilleur compromis entre la facilité de mise en œuvre, les propriétés feu et les propriétés mécaniques. Le procédé d'extrusion consiste à utiliser deux sources d'énergie, la température et/ou le cisaillement dans le but de fabriquer en continu des produits finis ou des semi-produits, ou à transformer des matériaux, au sein d'un système vis/fourreau. Une extrudeuse peut être divisée en trois parties :

- Une zone où les matériaux sont introduits puis fondus,
- Une zone de travail mécanique ou de plastification où les constituants sont mélangés et homogénéisés,
- Une zone où le mélange est mis sous pression de manière à franchir la filière en sortie.

Deux types d'extrudeuse ont été utilisés pour réaliser nos travaux. Dans le cadre d'essais préliminaires pour la sélection du système retard au feu à utiliser, les premières formulations ont été mises en œuvre au CREPIM à Bruay la Buissonnière puis mises en forme par thermo-moulage par compression. Une fois l'ignifugeant le mieux adapté choisi, les formulations suivantes ont été réalisées à l'aide de l'extrudeuse utilisée par notre partenaire industriel RHODIA à Ceriano Laghetto en Italie puis mises en forme par injection afin de garder un procédé comparatif avec les autres formulations réalisées par Rhodia.

II.1.1 EXTRUDEUSE D'ESSAIS PRELIMINAIRES

La mise en œuvre des formulations est réalisée à l'aide d'une extrudeuse baxis corotative Brabender®. La régulation de la température est assurée par sept zones indépendantes entre l'alimentation principale et la filière annulaire (colliers chauffants, circuits de refroidissement hydrauliques), et est contrôlée par une armoire de commande. Elle comprend également quatre zones d'alimentation et une zone de dégazage. Les gammes de vitesse varient entre 0 et 200 tr/min et le couple maximal admissible est de 180 Nm. L'extrudeuse est équipée de deux trémies doseuses K-TRON®, une volumétrique pour les granulés et une pondérale pour les poudres. (Figure 30)

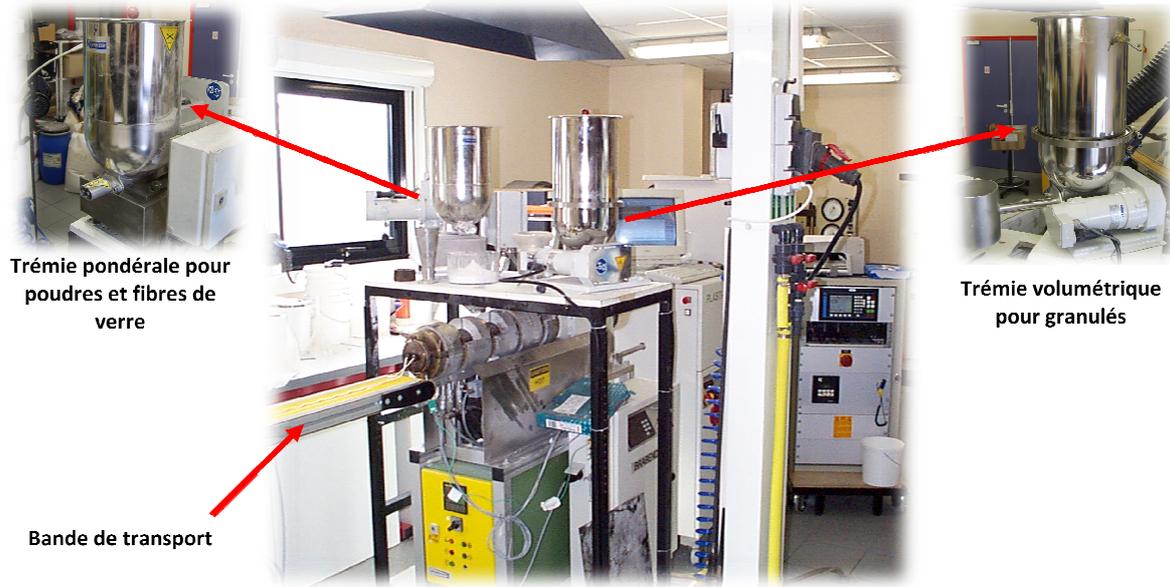


Figure 30. Ensemble du dispositif d'extrusion Brabender®

Un profil standard de vis et de température, optimisé lors d'études effectuées par Rhodia a été adapté à notre extrudeuse pour tous les essais réalisés (Figure 31 et Tableau 5).

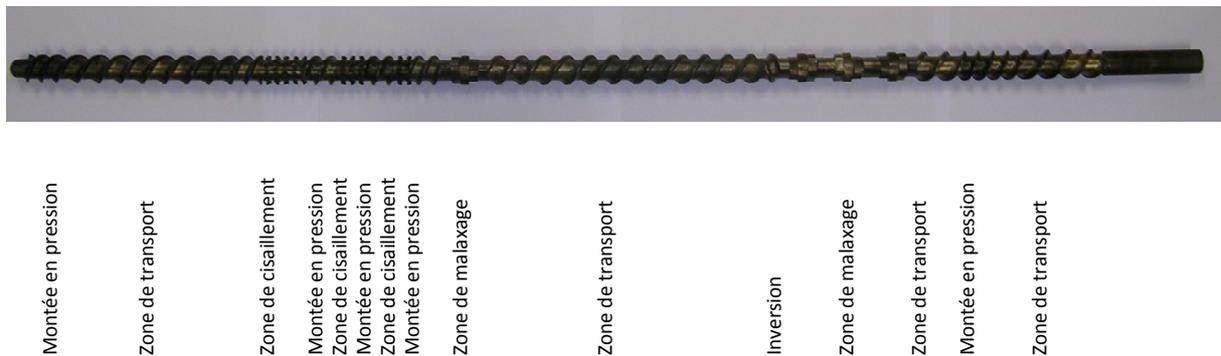


Figure 31. Profil de vis

Tableau 5. Températures des différentes zones de l'extrudeuse

Zone	1	2	3	4	5	6	7	Matière
Température (°C)	265	270	270	270	275	280	300	270

Les granulés de PA66, préalablement étuvés, sont introduits au niveau de l'alimentation principale par une trémie pondérale de façon à être plastifiés lorsque les retardateurs de flamme seront ajoutés au niveau de l'alimentation secondaire à l'aide d'une trémie volumétrique. La matière est ensuite homogénéisée par compression / malaxage puis comprimée avant le passage dans la filière annulaire. Pour toutes ces formulations, la vitesse

de rotation des vis de l'extrudeuse est fixée à 100 rpm. Le jonc obtenu est véhiculé par une bande de transport Brabender® et refroidi par un flux d'air avant d'être découpé par un granulateur Brabender® (Figure 32). Les granulés sont ensuite utilisés pour former des plaques par thermo-moulage et compression.



Figure 32. Granulateur Brabender®

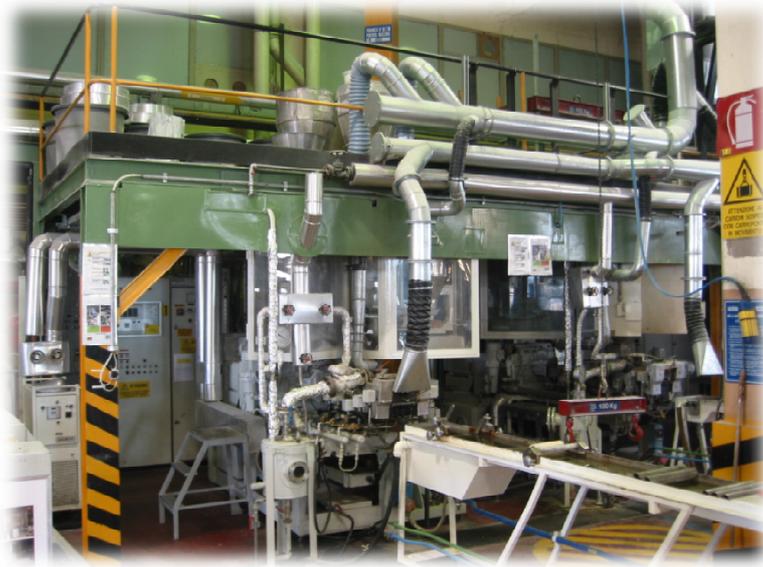
II.1.2 EXTRUDEUSE PILOTE

La mise en œuvre des formulations est réalisée chez Rhodia, en utilisant une extrudeuse baxis co-rotative ZSK 40 (Figure 33) équipée de trois doseurs volumétriques ainsi que d'une zone de dégazage. La régulation de la température est assurée par cinq zones indépendantes (Tableau 6) entre l'alimentation principale et la filière annulaire et est contrôlée par une armoire de commande. Le jonc extrudé passe ensuite par un bain de refroidissement à eau avant d'être découpé par un granulateur.

La matrice PA66, préalablement étuvée, est introduite sous forme de granulés en zone d'alimentation principale puis les ignifugeants et les fibres de verre sont ajoutés à l'aide de deux autres trémies au niveau d'une alimentation secondaire. Après homogénéisation et dégazage (0,9 bar), le jonc extrudé est granulé puis mis en forme par thermo injection. Pour toutes ces formulations, la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse est fixée à 250 rpm et le débit d'alimentation à 35 kg/h.

Tableau 6. Températures des différentes zone de l'extrudeuse

Zone	1	2	3	4	5
Température (°C)	265	260	270	270	280

**Figure 33.** Ensemble du dispositif d'extrusion

II.2 MISE EN FORME DES MATERIAUX

II.2.1 MISE EN FORME PAR THERMO-MOULAGE ET COMPRESSION

Les échantillons refroidis et granulés en sortie de l'extrudeuse du laboratoire sont ensuite moulés sous forme de plaques aux dimensions ($100 \times 100 \times 3 \text{ mm}^3$ et $100 \times 100 \times 1,6 \text{ mm}^3$) avec une presse Daragon (Figure 34) à une température de 280 °C et sous une pression de 10 kN pendant 3 minutes puis 40 kN pendant 2 minutes. Le refroidissement se fait à l'aide d'une circulation d'eau.

**Figure 34.** Presse hydraulique

II.2.2 MISE EN FORME PAR INJECTION

Des plaques et des éprouvettes sont fabriquées par injection moulage à l'aide d'une presse DEMAG (Figure 35), à partir des granulés obtenus après extrusion. Les caractéristiques principales de la presse à injecter utilisée sont répertoriées dans le Tableau 7.

Tableau 7. Caractéristiques principales de la presse à injecter

Donnée	Unité	Valeur
Force de fermeture	Tonnes	80
Diamètre de vis	mm	25
Masse maximale injectable	cm ³	61
Pression maximale d'injection	bars	2400
Puissance du moteur de la pompe	bars hydraulique	158

Les températures des vis sont comprises entre 260 °C et 280 °C. La pression d'injection est de 500 – 700 bars. Le temps de refroidissement est fixé à 5 s, la température du moule variant de 70 °C à 90 °C.



Figure 35. Presse à injecter

III TRAITEMENT DE SURFACE : PROCEDURE DE DEPÔT

III.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET CONDITIONS DE DEPOT PAR PLASMA FROID POST-DECHARGE

III.1.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental (Figure 36) est composé de plusieurs éléments : un tube à décharge, un générateur, un coupleur micro-onde, une pompe primaire, une enceinte réactionnelle et des régulateurs de débit massique.

Le tube à décharge, en quartz, a un diamètre de 30 mm et une longueur de 600 mm.

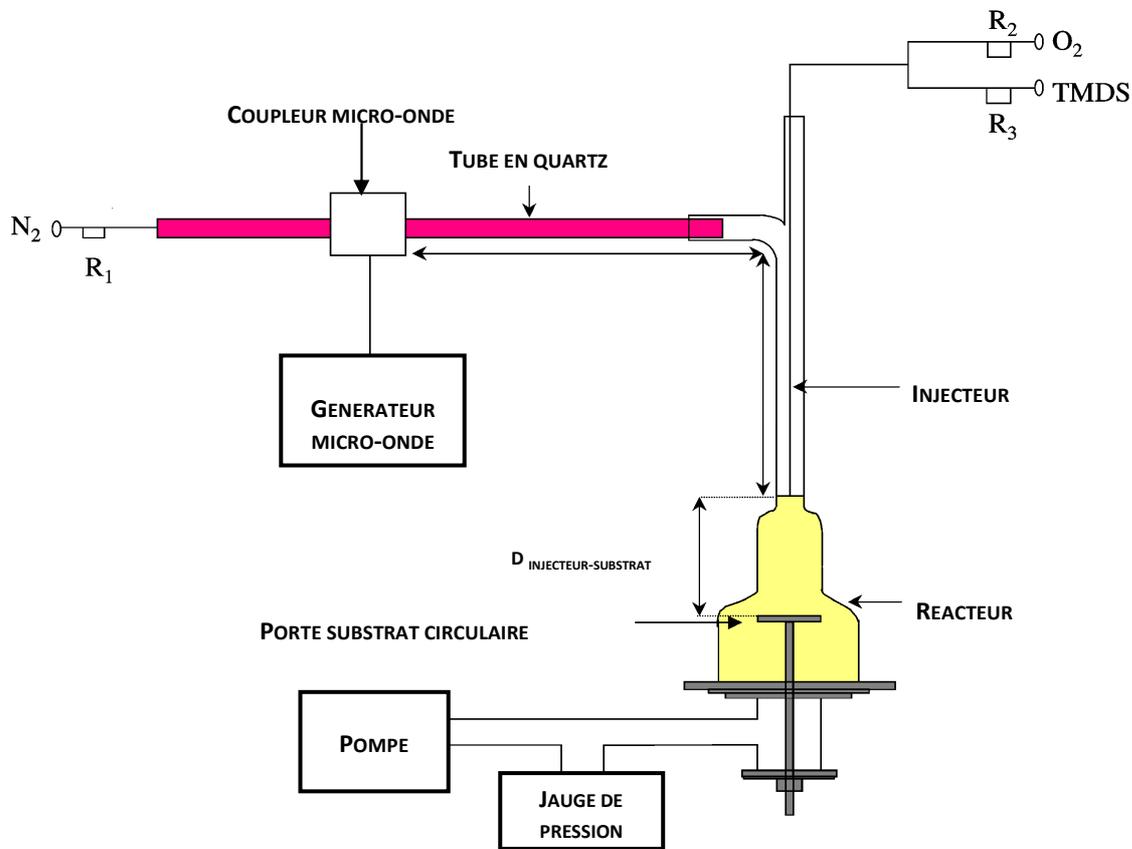


Figure 36. Schéma du dispositif expérimental du plasma post-décharge

Le générateur micro-onde, par l'intermédiaire d'un coupleur coaxial fonctionnant à la fréquence de 2,45 GHz, crée le plasma de décharge. Ce générateur délivre une puissance maximale de 1200 watts.

La pompe primaire Pfeiffer Vacuum de débit nominal $144 \text{ m}^3/\text{h}$ est boostée par un roots Pfeiffer Vacuum de débit nominal $344 \text{ m}^3/\text{h}$ et permet d'extraire le gaz contenant les espèces excitées de la zone de décharge vers la zone de post-décharge lointaine. Elle est

protégée par un filtre placé en amont de la zone d'aspiration. Le gaz plasmagène est l'azote, son débit est maintenu constant grâce à un régulateur de débit massique MKS (débit maximum : 4500 Nml/min).

Les gaz réactifs - le monomère TMDSO et l'oxygène - sont introduits dans l'enceinte réactionnelle en pyrex (hauteur 600 mm et diamètre 300 mm) au moyen d'un injecteur tubulaire coaxial en pyrex. L'extrémité de l'injecteur est située à 200 ou 250 mm du substrat et à 650 mm de la décharge. Le porte-substrat circulaire, en aluminium, a un diamètre de 150 mm. L'oxygène et le TMDSO ont leurs débit maintenus constants grâce à des régulateurs de débit massique MKS (débit maximum : 150 NmL/min pour l'oxygène et 15 NmL/min pour le TMDSO).

La pression à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle est mesurée à l'aide d'une jauge de type Pirani.

III.1.2 PROCEDURE ET CONDITIONS DE DEPOT

La procédure de dépôt se déroule en deux étapes : un prétraitement et une étape de dépôt. Le substrat plan est placé horizontalement sur le porte-substrat dans l'enceinte réactionnelle. Lorsque la pression résiduelle atteint $2 \cdot 10^{-2}$ torr, un prétraitement est réalisé par un plasma d'azote pendant une durée fixée de 5 min à 10 min. Le débit d'azote est égal à 2500 NmL/min ou 4500 NmL/min, la puissance du générateur micro-onde est de 800 watts ou 1000 watts.

Après cette première étape, destinée à préparer la surface pour une meilleure adhérence du dépôt, le mélange TMDSO/O₂ est introduit dans le réacteur. Sa réaction avec la post-décharge d'azote conduit à la formation d'un cône de couleur violette et blanchâtre. Le débit du TMDSO est égal à 7 NmL/min ou 15 NmL/min et celui de l'oxygène est de 75 NmL/min ou 150 NmL/min. Le débit d'azote et la puissance du générateur sont les mêmes que lors du prétraitement. La durée de l'étape de dépôt est fixée à 20 min ou à 40 min.

Une fois l'étape de dépôt terminée, l'admission des gaz est supprimée et le réacteur est ramené à la pression atmosphérique. Le substrat revêtu est alors sorti de l'enceinte réactionnelle et stocké à l'air ambiant.

III.2 PROCEDURE ET CONDITIONS DE DEPOT D'UN REVETEMENT INTUMESCENT

Le flammage (Figure 37) consiste à exposer la surface d'un matériau (la plupart du temps un polymère) à une flamme oxydante créée lors de la combustion d'un hydrocarbure. L'oxydation thermique qui en résulte permet l'introduction de fonctions polaires dans les molécules de la surface du matériau. Cela a pour effet d'augmenter l'énergie de surface donc la mouillabilité et de créer des fonctions chimiques en surface. Ce traitement permet également de brûler les contaminations résiduelles telles que les huiles et les graisses pour lesquelles le dégraissage serait inefficace. Le flammage est un procédé simple à mettre en œuvre, il est appliqué industriellement à des matériaux suffisamment épais et avec des géométries relativement simples.

Ce procédé a pour avantage de limiter l'utilisation de produits chimiques, il est assez peu coûteux et simple à mettre en œuvre.

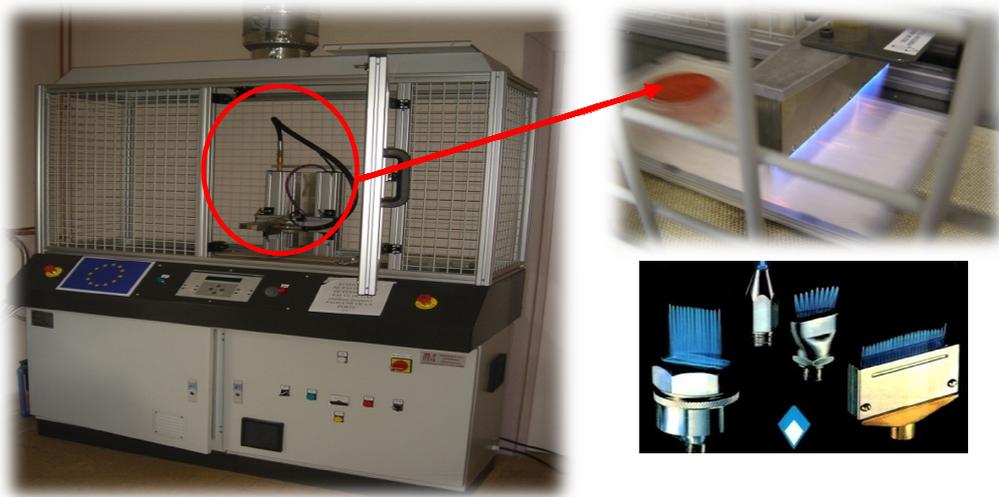


Figure 37. Dispositif expérimental du procédé de flammage

Afin d'optimiser le traitement, plusieurs paramètres peuvent être modifiés tels que la distance de l'échantillon à la base de la flamme, le nombre de passages sous la flamme et la vitesse de l'échantillon sous la flamme. La nature du gaz peut également être un paramètre supplémentaire (air/propane ou air/méthane).

La procédure de dépôt se déroule en deux étapes : un prétraitement par flammage et une étape de dépôt.

Le substrat est préalablement traité par flammage afin d'augmenter la qualité d'adhésion du revêtement intumescent (peinture ou vernis) sur le polymère lors de l'étape suivante. Les paramètres de flammage optimisés lors d'études précédentes sont une distance entre la flamme et la surface de 8,8 cm, une vitesse du banc de flammage de 200 mm/s, trois passages de l'échantillon devant la flamme et l'utilisation du méthane comme gaz de combustion.

IV REACTION AU FEU ET RESISTANCE AU FEU DES MATERIAUX

IV.1 REACTION AU FEU

En ce qui concerne les risques du feu, la meilleure méthode pour tester des matériaux consiste à reproduire exactement les conditions d'un feu réel. Dans la plupart des cas, ce n'est pas possible. Pour des raisons pratiques, les essais sont donc exécutés en simulant de la manière la plus juste possible les effets réels d'un incendie.

IV.1.1 UL-94

Les essais d'inflammabilité de matériaux tels que les polymères – entre autres – sont réalisés selon la norme standard UL-94 (Underwriter's Laboratories) (norme ISO 1210 ou ASTM D3801)¹⁷⁰ sur cinq éprouvettes, en fonction d'une classification bien distincte de leur degré de combustibilité. Les classes les plus courantes sont HB, V-2, V-1 et V-0.

Dans le cadre de ce test de combustion vertical, la plaque test, de dimensions 125 mm x 13 mm, subit une inflammation dans sa partie inférieure durant 10 s. A l'extinction de la flamme, le brûleur est à nouveau mis en position pour 10 s. Les relevés de durée de la persistance de la flamme et de l'incandescence sont notés afin d'obtenir une vue d'ensemble. D'autres observations sont également notées, notamment l'inflammation éventuelle d'un coton placé sous l'échantillon testé par la chute de parties du matériau enflammé. (Figure 38)

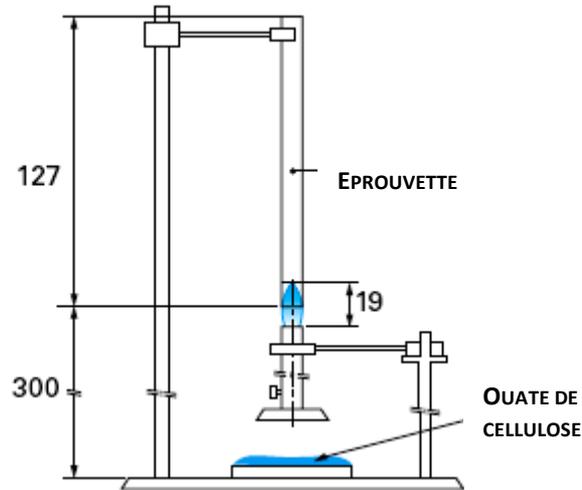


Figure 38. Test UL94 vertical

L'étendue de la classification selon la norme UL-94 V passe de la classe V-2 à la meilleure, soit la classe V-0. Si un des spécimens testé n'atteint pas les critères requis, cinq autres échantillons doivent à nouveau être testés. Pour les classements V-0 et V-1, les projections sont autorisées mais ne doivent pas entraîner l'inflammation du coton situé sous le spécimen. Pour la classification V-2, l'inflammation du coton est admise. (Tableau 8)

Tableau 8. Classification du test UL-94 vertical

Classification UL94	V-0	V-1	V-2	Non classé
Durée de persistance de flamme après la 1 ^{ère} application	< 10 s	< 30 s	< 30 s	/
Durée totale de combustion pour 5 échantillons	< 50 s	< 250 s	< 250 s	/
Flamme ou incandescence jusqu'au point d'attache	Non	Non	Non	Oui
Inflammation du coton par des particules enflammées	Non	Non	Oui	/
Durée de persistance et d'incandescence de flamme après la 2 ^{ème} application	< 30 s	< 60 s	< 60 s	/

IV.1.2 FIL INCANDESCENT

Le GWFI, *Glow Wire Flammability Index* (norme IEC 60695-2-12)¹⁷¹, consiste à simuler un choc thermique et à évaluer les risques d'ignition et la facilité d'extinction. La méthode

(Figure 39) consiste à appliquer l'extrémité d'un fil chauffant à une température donnée (550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C, 960 °C) pendant 30 s sur une éprouvette de 50 mm x 50 mm avec une force donnée (0,8 N à 1,2 N) et à mesurer le temps d'extinction des flammes après retrait du fil. Le produit est caractérisé par la température pour laquelle l'éprouvette s'éteint d'elle-même en moins de 30 s après retrait du fil incandescent.

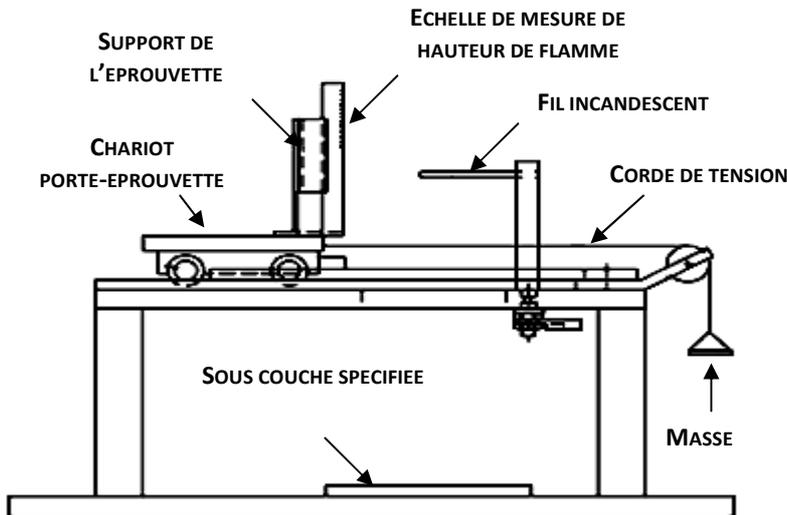


Figure 39. Appareillage du fil incandescent

Durant l'essai, différents paramètres doivent être notés :

- la durée (t_i) depuis le début de l'application de l'extrémité du fil incandescent jusqu'à l'instant où l'éprouvette d'essai ou la sous-couche spécifiée prend feu,
- la durée (t_e) depuis le début de l'application de l'extrémité du fil incandescent jusqu'à l'instant où les flammes s'éteignent, pendant ou après la période d'application,
- la hauteur maximale de n'importe quelle flamme sans toutefois prendre en considération le début de l'inflammation, qui peut produire une flamme haute pendant environ 1 s,
- si l'éprouvette réussit l'essai parce que la plus grosse partie enflammée est emmenée avec le fil incandescent,
- toute inflammation de la sous-couche placée sous le spécimen.

Le GWIT, *Glow Wire Ignitability Test* (norme IEC 60695-2-13)¹⁷², correspond à la température supérieure de 25 K à la température maximale de l'extrémité du fil incandescent qui ne provoque pas d'allumage de l'éprouvette d'essai, d'une épaisseur donnée, durant trois

essais consécutifs. Le fil incandescent est alors porté électriquement à une température d'essai.

- Si l'allumage se produit pendant le temps d'application du fil, il faut répéter l'essai avec une nouvelle éprouvette à une température de 50 K inférieure à celle de l'essai précédent.
- Si aucun allumage ne se produit durant le temps d'application du fil, il faut répéter l'essai avec une nouvelle éprouvette à une température de 50 K supérieure à celle de l'essai précédent.
- Répéter l'essai chaque fois avec une nouvelle éprouvette et réduire les intervalles de température à 25 K dans la phase finale pour déterminer la température d'essai maximale qui ne provoque pas d'allumage durant trois essais consécutifs.

L'éprouvette d'essai doit être observée pendant l'application du fil incandescent. Le temps d'allumage (t_i), c'est à dire la durée entre le début de l'application de l'extrémité du fil et le temps où l'éprouvette d'essai s'allume, doit être noté.

IV.1.3 INDICE LIMITE D'OXYGENE (LOI)

Le principe consiste à déterminer la concentration d'oxygène dans un mélange azote-oxygène, qui permet de maintenir la combustion d'une matière pendant une durée donnée ou sur une longueur donnée. Ce test est réalisé selon la norme ISO 4589-1¹⁷³. L'allumage s'effectue grâce à une flamme de gaz. Comme pour l'UL94, l'épaisseur de l'éprouvette joue un rôle important dans les résultats. Le mélange de gaz, effectué en amont d'une cheminée d'essai (colonne de verre) est véhiculé à la base de celle-ci. La vitesse d'écoulement du gaz le long de l'éprouvette (4 ± 1 cm/s) permet, avec le diamètre intérieur de la colonne, de déterminer les valeurs maximale et minimale entre lesquelles le débit de gaz devra se situer. Un essai d'inflammation est réalisé à l'air libre, de façon à choisir une concentration d'oxygène de départ, plus élevée ou moins élevée que celle de l'air (21 %O₂).

Après la purge de la colonne pendant 30 s, le sommet de l'éprouvette (de longueur : 70 à 150 mm, de largeur : $6,5 \pm 0,5$ mm et d'épaisseur : $3 \pm 0,5$ mm) est enflammé à l'aide du dispositif normalisé. Deux cas sont à considérer :

- L'échantillon brûle pendant 3 min ou sur une distance supérieure à 50 mm ; la concentration d'oxygène est trop élevée et doit être réduite ;
- L'échantillon brûle moins de 3 min ou sur moins de 50 mm ; la concentration est trop faible et doit être augmentée.

On recommence l'opération jusqu'à ce que l'on ait déterminé la concentration minimale qui permet à l'échantillon de brûler pendant 3 min ou sur 50 mm.

L'indice d'oxygène est déterminé grâce à l'expression suivante : $OI = \frac{100 \cdot f_{O_2}}{f_{O_2} + f_{N_2}}$

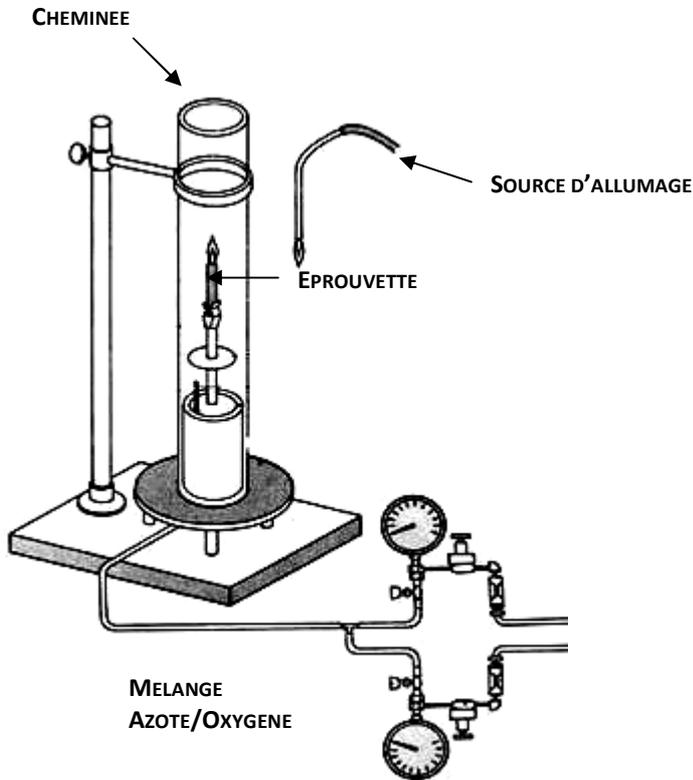


Figure 40. Dispositif du LOI

IV.1.4 LE CALORIMETRE A CONE

Le cône calorimètre (Figure 41) est un appareil permettant d'accéder à l'évolution de la quantité de chaleur dégagée par la combustion de l'échantillon, à l'inflammabilité, à la perte de masse, à l'opacité des fumées et aux taux de CO/CO₂ dégagés durant l'essai.

Les essais sont menés sur des échantillons de dimensions (100 x 100 x 3 mm³) conformément à la norme ASTM E 1354¹⁷⁴. L'échantillon est placé de façon horizontale et est soumis à un niveau contrôlé d'irradiance. Le test est effectué en milieu ouvert, en présence d'extracteurs. Les échantillons sont soumis, à l'air ambiant, à un flux de chaleur émis par un cône tronqué (flux de chaleur compris entre 0 et 100 kW/m²) de manière à ne pas perturber la flamme. Le débit calorifique est évalué suivant le principe de la calorimétrie par consommation d'oxygène. Différents analyseurs couplés à ce système permettent

l'évaluation de la perte de masse, de l'opacité des fumées (coefficient d'extinction k) et des taux de CO et CO₂, durant la combustion (analyseurs infrarouges). Le temps d'ignition est également mesuré par ce test.

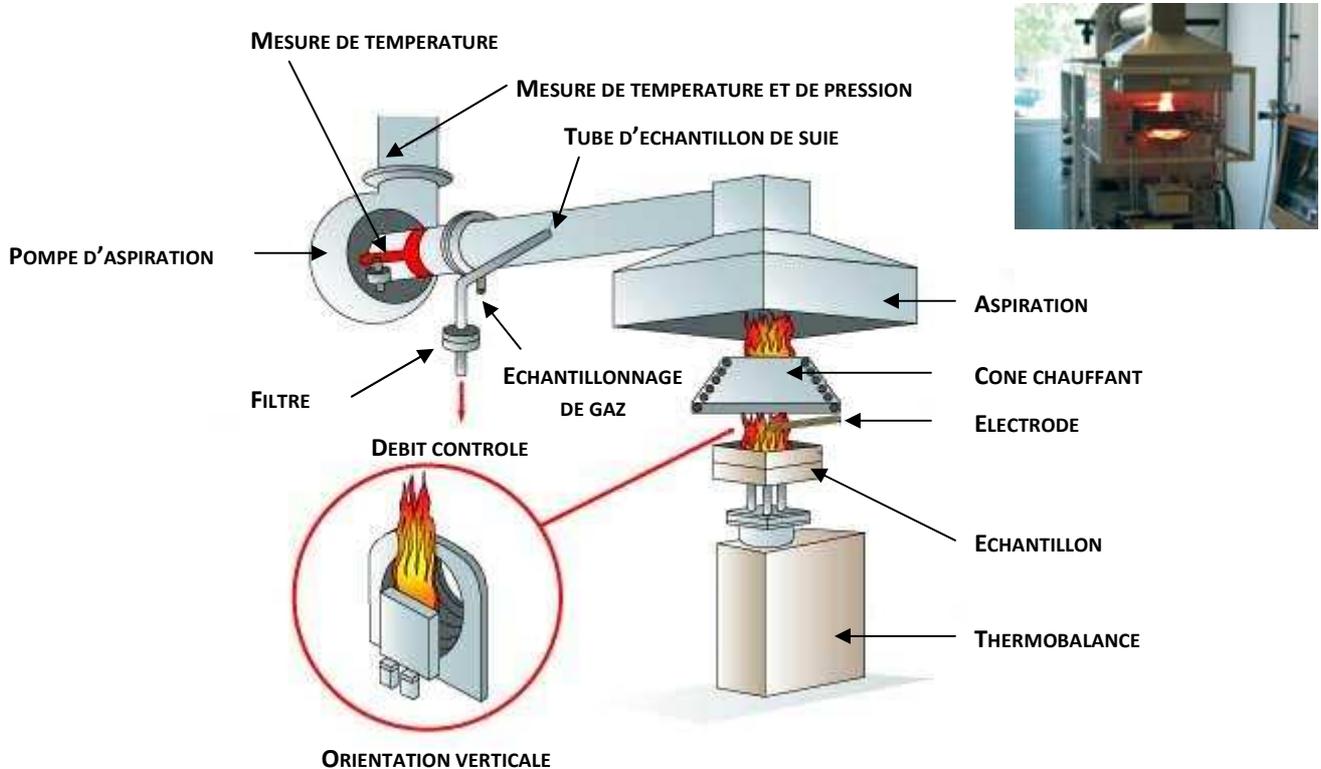


Figure 41. Le calorimètre à cône

IV.2 ANALYSES THERMIQUES

IV.2.1 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

Les stabilités thermiques des matériaux sont évaluées en utilisant une thermo-balance de chez TA Instruments (Figure 42). Les analyses sont réalisées avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min, de 20 °C à 800 °C, sous flux d'air synthétique (Air Liquide) de 100 mL/min de débit. Les échantillons, d'une masse de l'ordre de 12 mg, sont placés dans des creusets ouverts en alumine.



Figure 42. ATG couplée DSC Q600 (TA Instruments)

Il est possible de tracer la courbe de différence des masses résiduelles d'une formulation en fonction de la température. Celle-ci représente la différence entre la courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) expérimentale de la formulation considérée et l'ATG dite « théorique » calculée à partir des ATG des différents constituants du mélange pondérées par leurs concentrations en considérant que la dégradation de chaque composant est indépendante de celles des autres composants. Elle est calculée de la façon suivante :

$\Delta(M(T))$: différence de masse résiduelle : $\Delta(M(T)) = M_{\text{exp}}(T) - M_{\text{theo}}(T)$, avec :

$M_{\text{poly}}(T)$: valeur de la masse résiduelle du polymère enregistrée à la température T,

$M_{\text{add}}(T)$: valeur de la masse résiduelle de l'additif enregistrée à T,

$M_{\text{exp}}(T)$: valeur de la masse résiduelle du matériau FR enregistrée à T,

$M_{\text{theo}}(T)$: valeur de la masse résiduelle du matériau calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de la matrice polymère et de l'additif enregistrées à la température T et pondérées par leurs concentrations :

$$M_{\text{theo}}(T) = (1-x) \times M_{\text{poly}}(T) + x \times M_{\text{add}}(T)$$

Avec x : taux de charge (%) en additifs.

La courbe de différence des masses résiduelles permet de mettre en évidence l'éventuelle existence d'interactions entre les différents constituants d'une formulation.

IV.2.2 EVOLUTION DE LA STRUCTURE PROTECTRICE FORMEE LORS D'ESSAIS AU CALORIMETRE A CONE

Les matériaux, extrudés puis injectés moulés, sont placés dans les conditions de l'essai au calorimètre à cône. Un flux de chaleur de 50 kW/m^2 est appliqué sur des échantillons de dimensions $100 \times 100 \times 3 \text{ mm}^3$.

La manipulation est interrompue à des moments caractéristiques de la formation et de la dégradation de la structure protectrice comme le montre la Figure 43. Cinq échantillons sont ainsi préparés. Un échantillon est collecté juste avant l'ignition, un second juste après l'ignition, un troisième au maximum du pic de dégradation, un quatrième juste avant extinction et finalement le résidu obtenu à la fin de l'essai. Lors de l'arrêt de l'expérience, l'échantillon est retiré, les flammes sont éteintes et l'échantillon est refroidi à l'air ambiant. Les espèces formées peuvent donc évoluer lors du refroidissement.

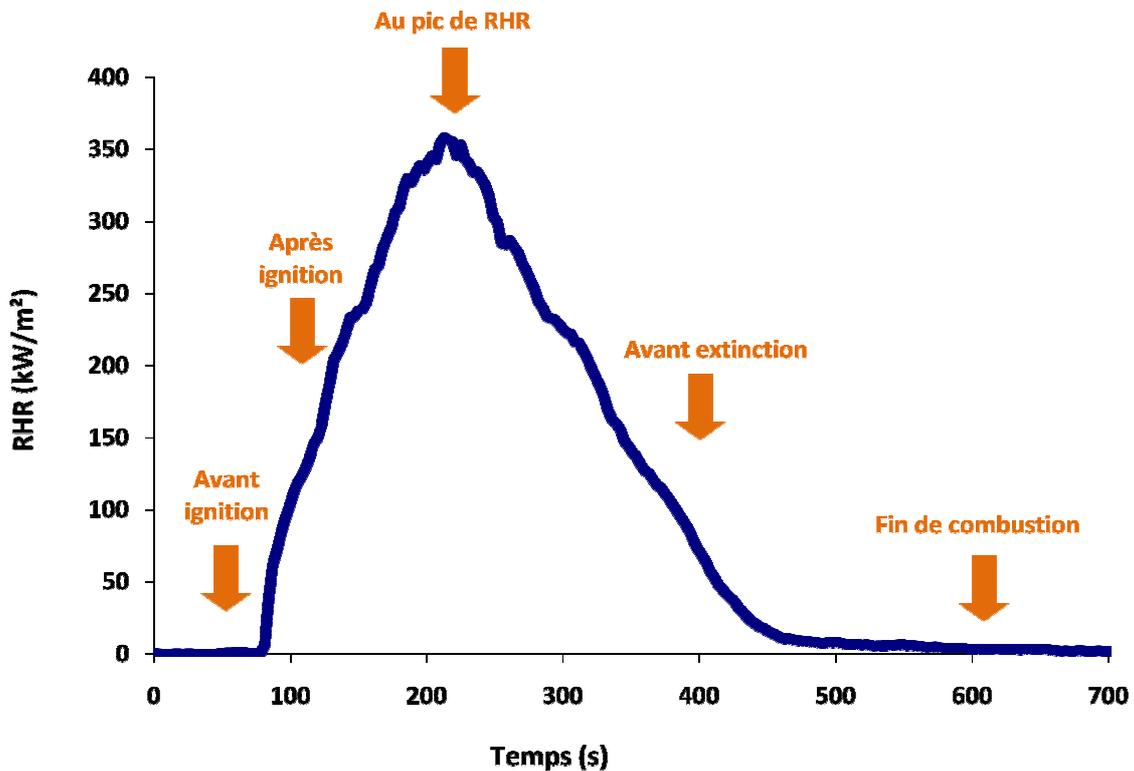


Figure 43. Exemple de courbe RHR en fonction du temps pour le PA66 – 25 % FV

Dans la littérature, d'autres protocoles sont décrits pour faire ce type d'expérience. Il peut notamment être choisi, lors de l'arrêt de la manipulation, de tremper l'échantillon dans un bain d'azote liquide, ce qui présente l'avantage de bloquer l'évolution des espèces. Notre étude comparative a pour but de mettre en évidence une évolution des espèces, ce protocole est donc approprié.

Les différentes couches de la structure sont recueillies séparément et broyées manuellement.

L'analyse chimique des résidus se fait par ATR-IRTF et par RMN du solide ^{31}P et ^{13}C . Le mode opératoire pour analyser les poudres est décrit ci-après.

V ANALYSE CHIMIQUE

V.1 INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)

Les spectres IR sont enregistrés dans la gamme spectrale $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre Nicolet Impact de type 400D (Figure 44) piloté par le logiciel OMNIC. Les analyses sont réalisées avec un module ATR mono-réflexion (Dura SamplIR II, SensIR, cristal diamant).

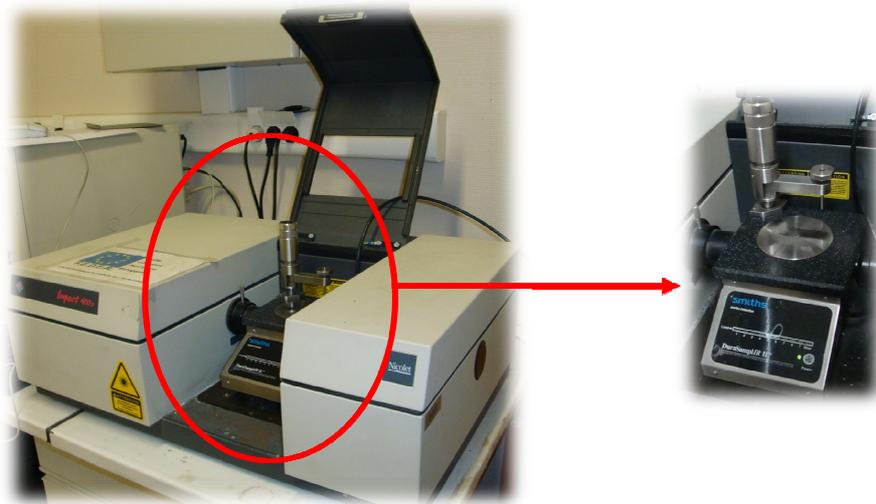


Figure 44. Spectromètre Nicolet 400D

Afin de minimiser le signal correspondant au bruit, les spectres présentés sont le résultat de l'accumulation de 64 scans réalisés avec une résolution de 4 cm^{-1} .

V.2 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A L'ETAT SOLIDE (RMN)

La RMN à l'état solide s'avère être un outil particulièrement efficace pour mettre en évidence les changements d'environnement chimique d'un noyau particulier.

Les mesures en RMN ^{31}P sont réalisées sur un spectromètre Bruker Avance II 400 avec une sonde 4 mm opérant à 12,5 kHz avec et sans polarisation croisée. Pour les expériences sans polarisation croisée, un délai entre chaque impulsion de 120 s est choisi à cause des temps de relaxation relativement longs de nos composés phosphorés. Lorsque la polarisation croisée est utilisée, le délai entre chaque impulsion est égal à 5 s, car le temps de relaxation des protons est court (de l'ordre de la seconde). Les spectres résultent de l'accumulation de 16 à 128 scans sans polarisation croisée selon les échantillons analysés alors que les spectres avec polarisation croisée sont le résultat de 128 à 8192 scans. Le nombre de scans d'un échantillon à l'autre varie car les spectres des échantillons traités à hautes températures nécessitent plus d'accumulation pour obtenir un bon rapport signal/bruit. La référence utilisée pour la mesure des déplacements chimiques est H_3PO_4 à 85 % en solution aqueuse.

Les mesures en RMN ^{13}C sont réalisées avec le même spectromètre que précédemment avec une sonde de 4 mm avec polarisation croisée ^1H - ^{13}C et découplage dipolaire avec MAS (vitesse de rotation 10 kHz). Un délai de 120 s est accordé entre chaque impulsion pour permettre la relaxation des protons. Le nombre de scans est fixé entre 256 et 1024 selon les échantillons analysés. La référence utilisée pour la mesure des déplacements chimiques est le tétraméthylsilane (TMS).

Les mesures en RMN ^{29}Si sont effectuées sur le même spectromètre que précédemment avec une sonde de 7 mm et une vitesse de rotation de 4 kHz. Le spectre résulte de l'accumulation de 256 scans avec un temps de recyclage de 900 s.

Le déplacement chimique du silicium est déterminé par la nature chimique de ses voisins, à savoir, le nombre de ponts siloxane (Si-O) attachés à un atome de silicium. Les structures M, D, T et Q forment la nomenclature généralement utilisée correspondant respectivement à un, deux, trois et quatre ponts Si-O. Elle permet également de suivre les réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes de silicium ($\text{Si}(\text{OR})_4$). Par exemple, la structure de type T possède seulement un groupe Si-R' et trois ponts siloxane peuvent être différenciés comme les groupes Si-O-Si et Si-O-R. Selon la nomenclature donnée par *Glasser et Wilkes*^{175,176,177,178,179} (M^i , D^i , T^i et Q^i , où i correspond au nombre de groupe -O-Si lié à l'atome de Si), T^i correspond à $\text{R}'\text{-Si}(\text{-O-Si})_i\text{-OR}_{(3-i)}$. Ainsi, quatre types de structure T peuvent être présentés (T^0 , T^1 , T^2 et T^3)¹⁷⁹ comme le montre la Figure 45.

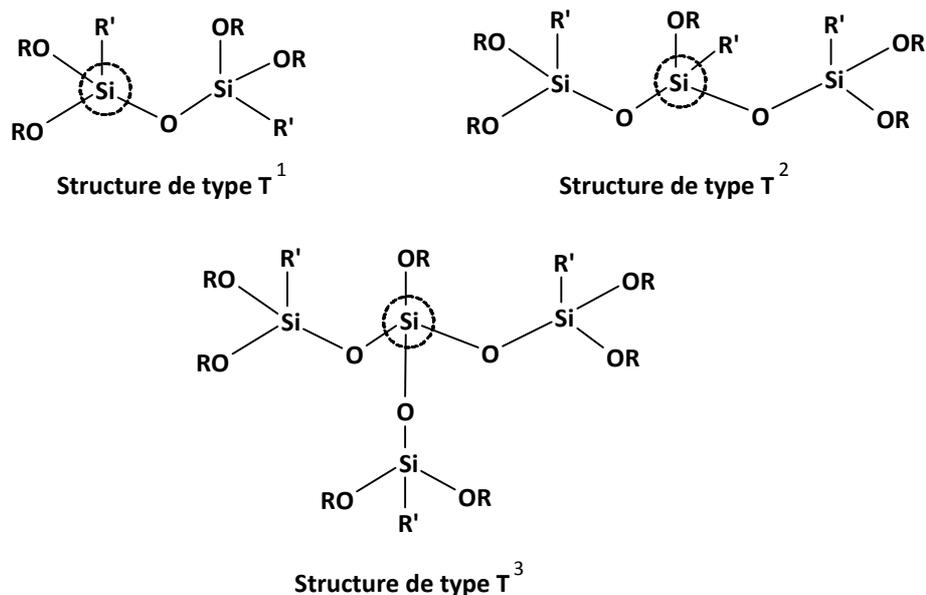


Figure 45. Présentation schématique des structure Tⁱ

Les mesures en RMN ²⁷Al sont effectuées un spectromètre Bruker Avance II 800 avec une sonde 4 mm opérant à 12,5 kHz. Le spectre résulte de l'accumulation de 256 scans avec un temps de recyclage de 900 s.

V.3 FLUORESCENCE X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique permettant l'analyse élémentaire, c'est-à-dire permettant de connaître la quantité des atomes présents dans l'échantillon. Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X). Cette technique permet d'effectuer des mesures pour une grande variété d'échantillons : minéraux, métaux, huiles, polymères, eau, verre... Cependant, elle ne peut pas mesurer les éléments légers : la mesure de l'hydrogène, du lithium et du béryllium est impossible, celle du bore, du carbone, de l'oxygène, de l'azote et du fluor est délicate.

Globalement, l'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon «entre en résonance» et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres - c'est la fluorescence. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X fluorescents, on voit des pics caractéristiques des éléments présents, et la hauteur des pics permet de déterminer leur quantité.

V.4 ANALYSE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE

La microsonde électronique (en anglais *Electron Probe MicroAnalyser EPMA*) représentée sur la Figure 46 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 sur une poire d' $1\ \mu\text{m}^3$ 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).

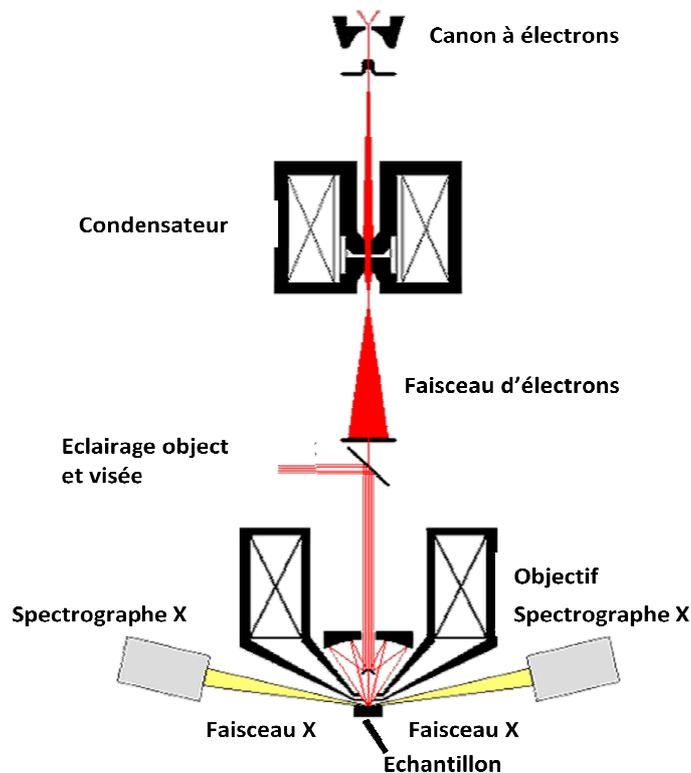


Figure 46. Schéma de la microsonde

Lors de l'analyse par microsonde électronique, les éléments du matériaux sont excités par des électrons envoyés avec une tension accélératrice de 20 kV et un courant de 20 nA. 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, plusieurs cristaux de diffraction permettant de balayer une grande gamme d'éléments chimiques ont été utilisés. Il s'agit du Fluorure de Lithium (LiF), du pentaerythritol (PET), du Phtalate Acide de Thallium (TAP) et enfin d'une multicouche appelé PC2 qui est constitué d'empilements Nickel/Carbone (Ni/C).

Une microsonde électronique (EPMA) de type Cameca SX100 a été utilisée pour l'imagerie en microscopie électronique à balayage (Figure 47).



Figure 47. Dispositif expérimental de la microsonde électronique de type Cameca SX100

V.5 MICROSCOPIE

V.5.1 MICROSCOPIE OPTIQUE

Le microscope optique (Figure 48) est un instrument d'une grande adaptabilité, utilisable à la fois en lumière transmise dans le domaine de la biologie et en lumière réfléchi dans celui de la recherche métallurgique par exemple. La lumière, provenant de la lampe, qui correspond à la lumière réfléchi, traverse l'échantillon avant d'être transmise aux oculaires.

La polarisation du faisceau lumineux est réalisée en intercalant un prisme nicol polariseur sur le faisceau incident et un nicol analyseur sur le faisceau réfléchi. De plus en plus, les nicols sont remplacés par des filtres polarisants de moindre efficacité, mais beaucoup moins chers.



Figure 48. Microscope Optique

La microscopie optique a été utilisée afin d'observer les substrats revêtus après le test d'adhérence

V.5.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Des analyses de surface ont été réalisées en utilisant un Microscope Electronique à Balayage (MEB) Hitachi S4700 (Figure 49) fonctionnant à 6 kV et 15 mA. Différents grossissements ont été utilisés pour caractériser les échantillons.



Figure 49. Microscope Electronique à Balayage Hitachi S4700

VI CARACTERISATION DE SURFACE

VI.1 PROFILOMETRIE

Un profilomètre Alphastep (Figure 50), situé à l'Institut d'Electronique et de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Villeneuve d'Ascq, est utilisé pour les mesures d'épaisseur des dépôts effectués sur des substrats de PA66. L'épaisseur est exprimée avec une précision de l'ordre de $\pm 10^{-5}$ mm. Une « marche » est réalisée au moyen d'un ruban adhésif placé sur une moitié de la surface du substrat avant le début du processus de dépôt, puis retiré à la fin de ce dernier. La différence d'épaisseur entre le substrat recouvert de dépôt et le substrat vierge correspond donc à l'épaisseur.

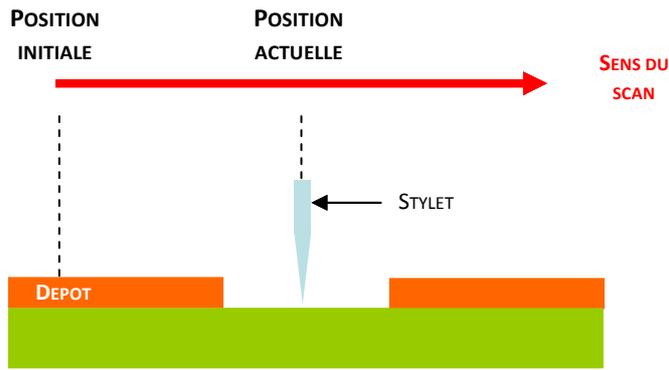


Figure 50. Profilomètre Alphastep

VI.2 JAUGE DE CONTROLE DE L'ÉPAISSEUR D'UN ENDUIT

La jauge Elcometer 141 (Figure 51) est un instrument portable et simple d'emploi pour la mesure rapide d'épaisseurs de revêtements. La mesure destructive de l'épaisseur est souvent la seule méthode garantie pour tester certains revêtements appliqués sur certains substrats selon les normes ASTM D 4138, BS EN 3900-CS-5B et ISO 2808-5B.



Figure 51. Jauge de contrôle de l'épaisseur d'un enduit

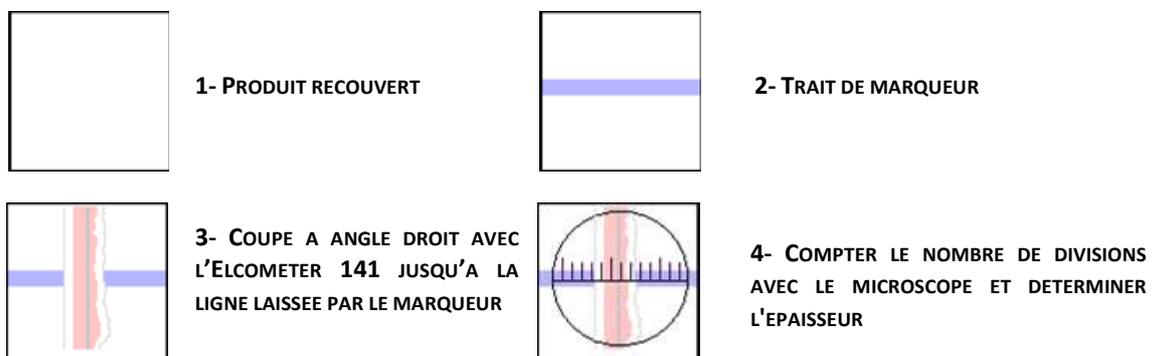
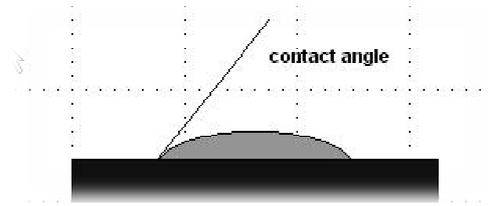


Figure 52. Protocole de mesure de l'épaisseur

VI.3 LA MOUILLABILITE

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide.



La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre de surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface du solide est appelé angle de contact (θ). Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.

En pratique, les mesures d'angle de contact sont réalisées en mode statique à l'aide d'un appareil *Digidrop* (GBX) présenté sur la Figure 53 (a). L'échantillon est placé sur un porte échantillon mobile à température contrôlée. Le solvant de mesure est introduit dans une aiguille placée dans un compartiment surmonté d'une vis micrométrique (cf. zoom sur la Figure 53 (a)) qui permet un réglage précis du volume de la goutte. Une image de la surface de l'échantillon et de la goutte formée est obtenue grâce à une caméra intégrée à l'appareil et reliée à un ordinateur via une carte d'acquisition vidéo.

Après formation et réglage de la goutte, le plateau mobile est déplacé manuellement jusqu'à la mise en contact de la goutte avec la surface du substrat. Une photographie de la goutte déposée est prise 10 s après mise en contact.

La mesure de l'angle de goutte est basée sur la position géométrique de trois points A, B et C représentés sur la Figure 53 (b). Pour ce faire, le logiciel *Windrop⁺⁺* (GBX) met à notre disposition quatre modes de calcul différents. Avec le « mode manuel 1 », les trois points A, B et C sont fixés manuellement. Avec le « mode manuel 2 », nous fixons le point A, puis le point B, obligatoirement sur la même ligne de base, et enfin le point C au sommet de la goutte. Avec le « mode semi-automatique », l'utilisateur fixe uniquement le point A ; le

logiciel détectant automatiquement les deux autres points. Avec le mode automatique, c'est le logiciel qui fixe les trois points.

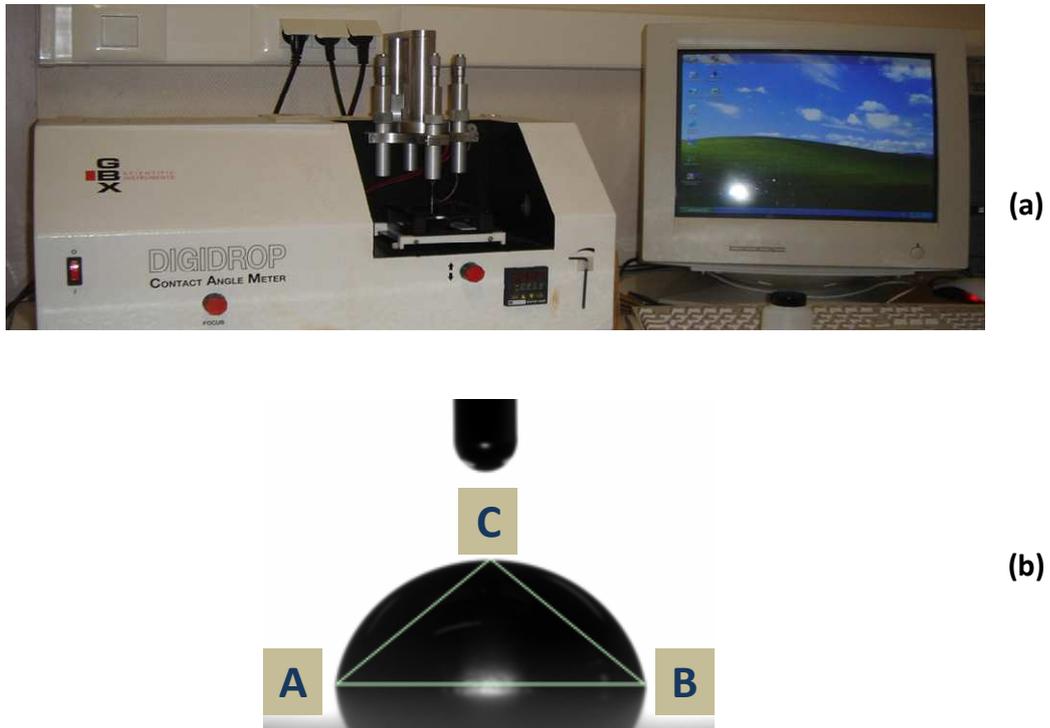


Figure 53. Appareillage de mesure d'angle de contact

VI.4 L'ADHESION

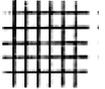
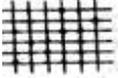
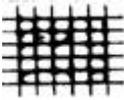
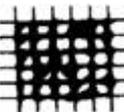
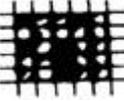
Le principe du test d'adhésion (Figure 54) est de couper un quadrillage sur le matériau revêtu et d'appliquer un adhésif puis de le retirer avant de vérifier l'état de surface du matériau.



Figure 54. Cutter de test de quadrillage Elcometer® 107

Ce test qui fournit une appréciation qualitative de l'adhérence consiste à rayer la surface du substrat à l'aide d'un cutter à six ou onze dents distantes d'un millimètre de manière à tracer un quadrillage de 25 ou 100 carrés (selon le nombre de dents du cutter) de 1 mm^2 . On lui applique ensuite un morceau d'adhésif normalisé que l'on retire au bout de $90 \pm 30 \text{ s}$. L'inspection de la surface quadrillée après retrait de l'adhésif permet de classer les propriétés adhésives du substrat en fonction de la quantité de revêtement arraché (Tableau 9). Les essais sont réalisés dans le respect de la norme ASTM D 3359-02 « Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test ».

Tableau 9. Classification de l'adhésion d'un revêtement

Classe	Description	Surface
5B	Les bords des incisions sont parfaitement lisses ; aucun carré du quadrillage ne s'est détaché	
4B	Détachement de petites écailles du revêtement aux intersections des incisions, qui affecte environ 5 % de la partie quadrillée.	
3B	Le revêtement s'est détaché le long des bords et/ou aux intersections des incisions, et affecte nettement plus de 5 % jusqu'à environ 15 % de la partie quadrillée	
2B	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en partie ou en totalité en larges bandes et/ou s'est détaché en partie ou en totalité en divers endroits des quadrillages. Une surface quadrillée représentant nettement plus de 15 % jusqu'à environ 35 %, est affectée.	
1B	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en larges bandes et/ou quelques carrés se sont détachés en partie ou en totalité. Une surface représentant nettement plus de 35 % jusqu'à environ 65 %, est affectée.	
0B	Tous les degrés d'écaillage qui ne peuvent être classés selon la classification 4	

VII PROPRIETES MECANIQUES

Les essais mécaniques sont des expériences utilisées dans le but de caractériser les lois de comportements des matériaux. La loi de comportement établit une relation entre les contraintes (pression = force/surface) et les déformations (allongement unitaire sans dimensions).

L'essai de flexion par choc sur éprouvette entaillée Charpy a pour but de mesurer la résistance d'un matériau à la rupture brutale. Il est fréquemment appelé essai de résilience Charpy ou même essai Charpy. Cet essai est destiné à mesurer l'énergie nécessaire pour rompre en une seule fois une éprouvette préalablement entaillée. On utilise un mouton-pendule (Figure 55) muni à son extrémité d'un couteau qui permet de développer une énergie donnée au moment du choc. Cette énergie est classiquement, dans le cas de la norme européenne, de 300 joules.

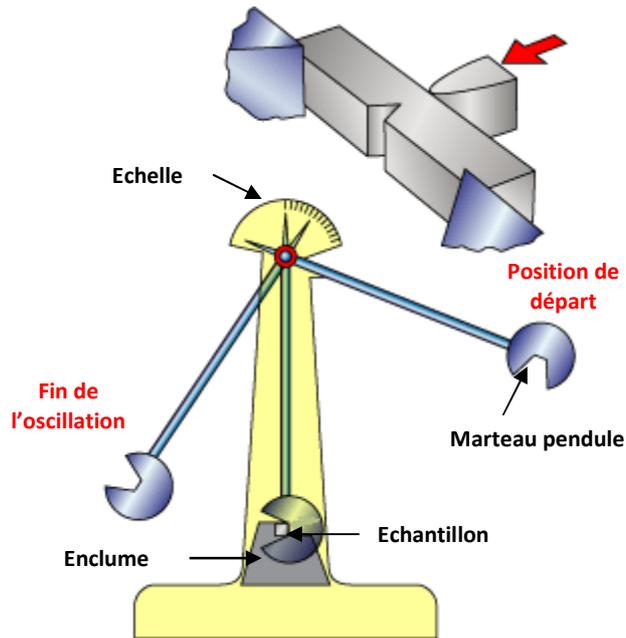


Figure 55. Schéma du test Charpy

L'énergie absorbée est obtenue en comparant la différence d'énergie potentielle entre le départ du pendule et la fin de l'essai. La machine est munie d'un index permettant de connaître la hauteur du pendule au départ ainsi que la position la plus haute que le pendule atteindra après la rupture de l'éprouvette.

L'énergie obtenue (en négligeant les frottements) est égale à :

$$K = m \cdot g \cdot h - m \cdot g \cdot h'$$

m : Masse du mouton-pendule

g : Accélération de la pesanteur (environ $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)

h : Hauteur du mouton-pendule à sa position de départ

h' : Hauteur du mouton-pendule à sa position d'arrivée

La graduation de la machine permet généralement d'obtenir directement une valeur en joule.

CHAPITRE III

REACTION AU FEU ET ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU POLYAMIDE 6,6 – INTERACTION

I	SELECTION DU RETARDATEUR DE FLAMMES	95
I.1	ETUDE DU PA66 ET DU PA66 – 25% FV.....	95
I.2	PERFORMANCES FEU DES FORMULATIONS IGNIFUGES	105
I.3	INFLUENCE DU TAUX D’OP1230 SUR LES PERFORMANCES FEU	107
II	ETUDE ET COMPREHENSION DES MECANISMES D’IGNIFUGATION DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 – INTERACTIONS AVEC L’OP1230	112
II.1	ETUDE DE L’OP1230	112
II.2	INTERACTION ENTRE LES ADDITIFS	116

Le comportement au feu des matériaux est généralement classé en deux catégories : la réaction au feu et la résistance au feu. La réaction au feu s'intéresse à la contribution potentielle d'un matériau par rapport à l'incendie et à ses interactions avec l'environnement. Cependant, il faut noter que la forme du matériau et sa surface peuvent influencer de façon importante sa contribution à l'incendie. La résistance au feu, quant à elle, caractérise le temps durant lequel un élément peut assurer sa fonction au cours d'un incendie. Dans le cadre de ces travaux, seuls les aspects concernant la réaction au feu ont été considérés.

Ce chapitre a pour but d'évaluer la réaction au feu de formulations à base de PA66 chargées à 25 % en fibres de verre, ignifugées en incorporant des retardateurs de flamme dans le polymère. Les additifs seuls seront étudiés puis la formulation contenant l'additif sélectionné sera étudiée afin de définir le mécanisme d'ignifugation.

I SELECTION DU RETARDATEUR DE FLAMMES

Différents types d'additifs retard au feu, généralement utilisés dans les formulations à base de PA66, ont été testés dans le but de sélectionner le(s) système(s) le(s) plus efficace(s). Comme décrit précédemment, ces additifs peuvent être regroupés en deux familles :

- Les phosphinates d'aluminium (OP1230, OP1311 (OP1230 + MP200) et OP1312 (OP1230 + MP200 + borate de zinc)
- Les phosphates de mélamine (MP200 (polyphosphate de mélamine) et Budit 311 (pyrophosphate de mélamine)

Et le cyanurate de mélamine (Budit 314) qui est utilisé en tant que référence.

I.1 ETUDE DU PA66 ET DU PA66 – 25 % FV

I.1.1 LE PA66

I.1.1.1 DEGRADATION THERMIQUE DU PA66

Cette partie s'intéresse à la dégradation thermique du PA66. L'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) a été utilisée dans des conditions thermo-oxydantes à 10 °C/min afin de définir les différentes étapes de dégradation.

La dégradation thermo-oxydante du PA66 représentée sur la Figure 56 par sa courbes ATG est un processus en deux étapes. L'étape majeure de décomposition du PA66 a lieu entre 284 °C et 470 °C avec une vitesse de dégradation maximale à 413 °C. Le matériau carboné produit se décompose complètement au dessus de 500 °C pour former un résidu stable. La dégradation thermo-oxydante du PA66 est complète à 600 °C.

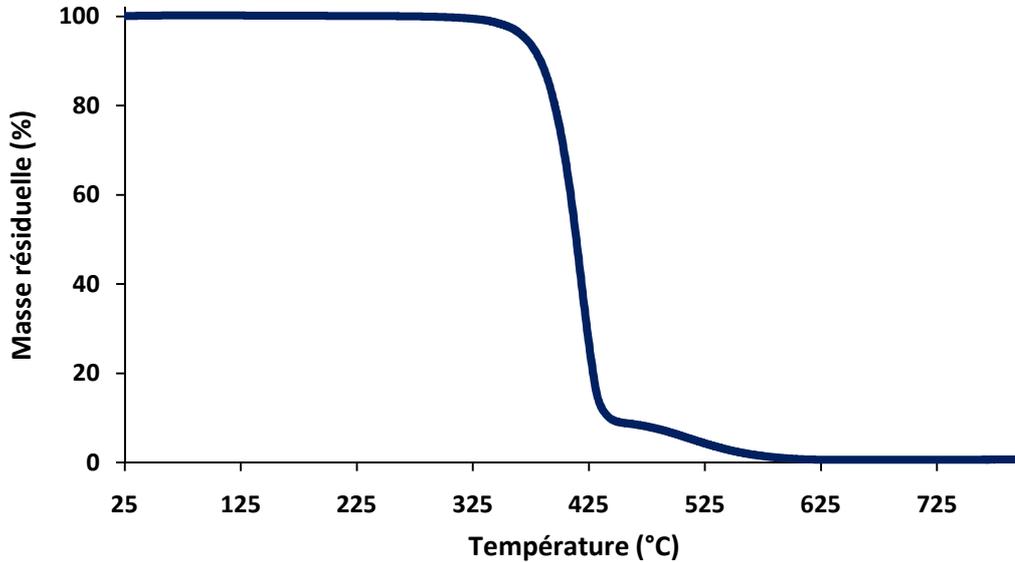


Figure 56. Courbes ATG du PA66 et du PA66 – 25 % FV sous air à 10 °C/min

De nombreux mécanismes¹⁰³ ont été évoqués lors des études antérieures réalisées sur la dégradation thermique du PA66. De nombreux produits de dégradation ont été identifiés : monoxyde de carbone, eau, ammoniac, cyclopentanone, dinitriles. Des dérivés de la cyclopentanone, des bases de Schiff, des lactames, des hydrocarbures, de l'hydrogène et de l'acide cyanhydrique ont également été détectés en moindres proportions et attribués à des processus secondaires de dégradation. Des mécanismes aussi bien moléculaires que radicalaires ont été admis.

Ainsi, *MacKerron et Gordon*¹⁸⁰, proposent, comme réaction de dégradation primaire, la scission des liaisons carbone-carbone dans la chaîne principale suivie d'un transfert d'hydrogène (Figure 57).

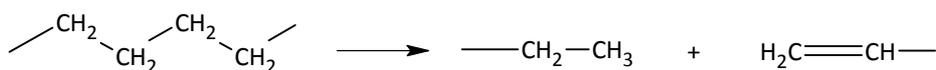


Figure 57. Scission moléculaire des liaisons carbone – carbone selon MacKerron

*Ballisteri*¹⁸¹ propose comme réaction primaire de scission, la rupture de la liaison peptide qui, suivie d'une réaction de transfert d'hydrogène, conduit à la formation de cyclopentanone, selon le mécanisme proposé sur la Figure 58.

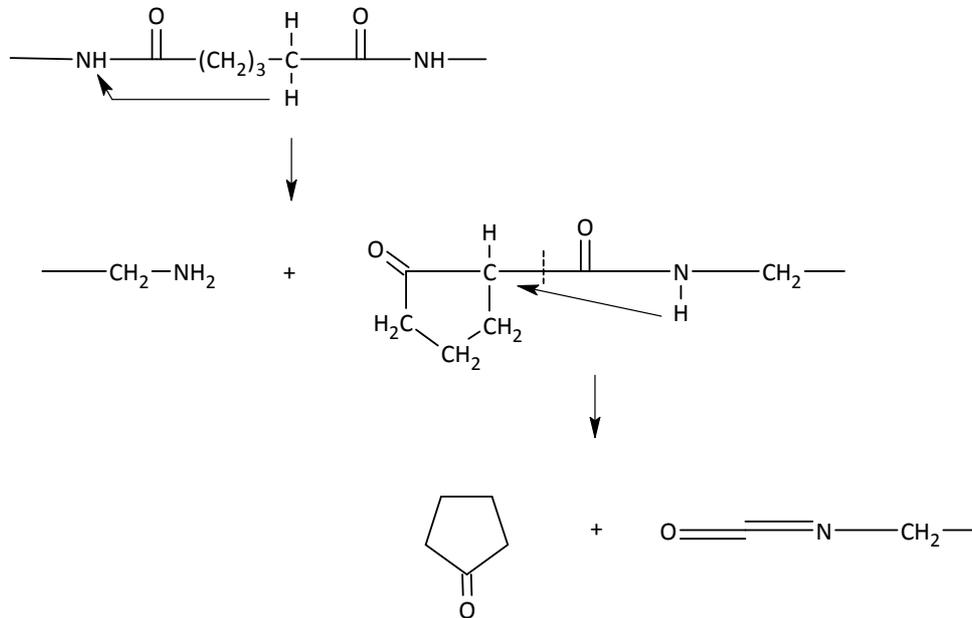


Figure 58. Formation moléculaire de cyclopentanone selon Ballisteri

Un mécanisme par cis-élimination avec clivage de liaison N-alkylamide est évoqué par *Ohtani, Lüderwald ou Conway*^{182,183,184,185}. (Figure 59)

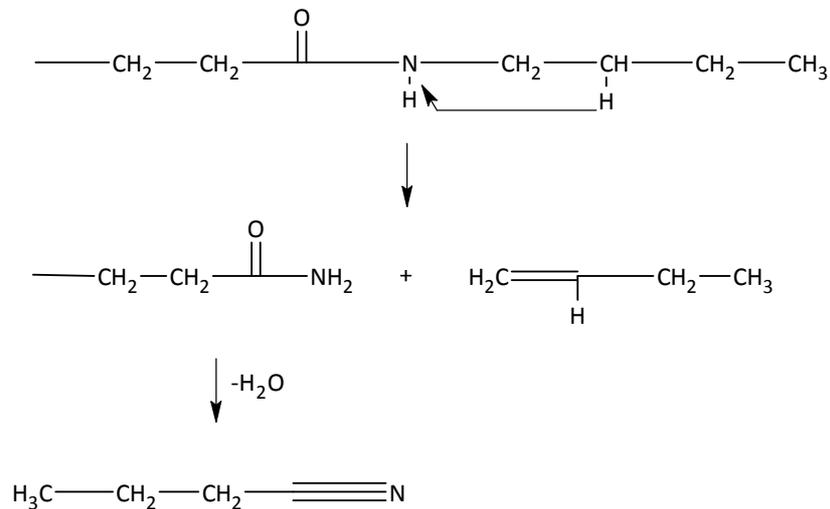


Figure 59. Formation moléculaire de nitriles selon Levchik¹⁰³

De nombreux auteurs mettent en avant, quant à eux, un mécanisme radicalaire de dégradation. Ils proposent le clivage homolytique de la liaison peptide et des liaisons adjacentes. Ainsi la présence de cyclopentanone dans les produits de décomposition du

I.1.1.2 ANALYSE IRTF DU PA66

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse simple et rapide qui permet d'obtenir un nombre d'informations importantes quant aux fonctions présentes dans la structure du PA66.

Le spectre IRTF (Figure 61) présente les bandes d'absorption caractéristiques du PA66. Les bandes d'absorption d'élongation $\nu(\text{N-H})$ des liaisons N-H des amides se situent à 3289 cm^{-1} et 3086 cm^{-1} , les bandes d'absorption $\nu(\text{C-H})$ et $\delta(\text{C-H})$ des liaisons C-H sont présentes à 2932 cm^{-1} , 2858 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} et 1363 cm^{-1} . La bande d'absorption d'élongation $\nu(\text{C=O})$ des liaisons C=O des amides est localisée à 1634 cm^{-1} et la bande d'absorption d'élongation $\nu(\text{N-H})$ des amides se situe à 1535 cm^{-1} . Les bandes d'absorption $\nu(\text{C-N})$ sont comprises entre 1100 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} . Le Tableau 10 reprend l'attribution des bandes d'absorption du spectre.

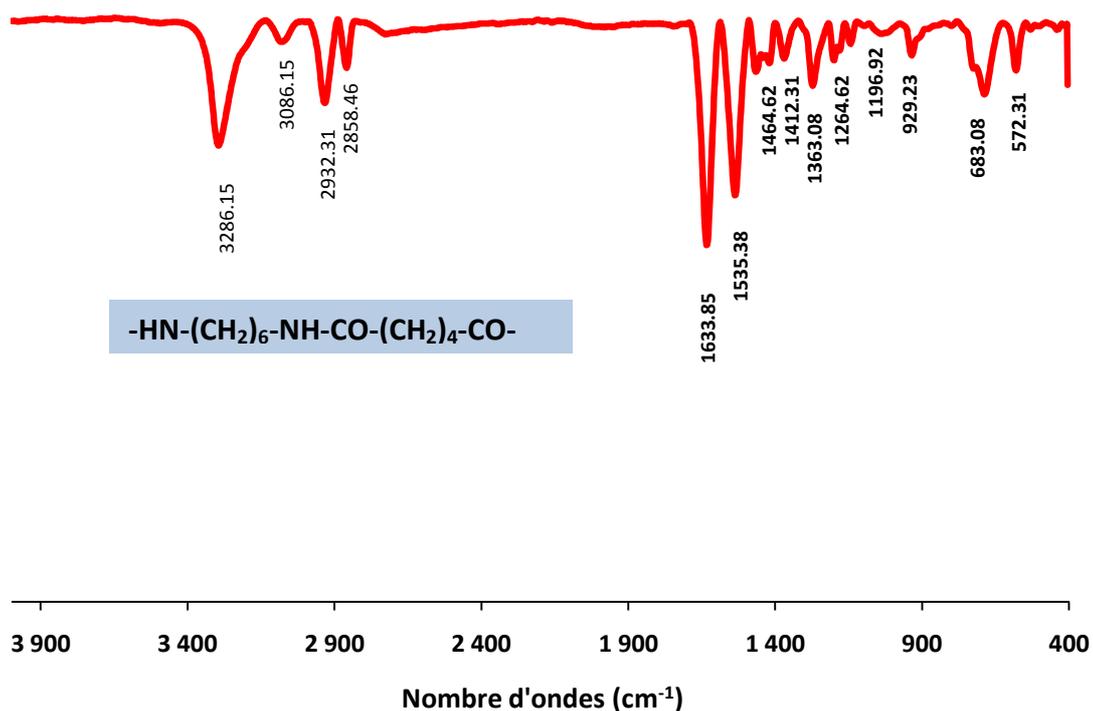


Figure 61. Spectre IRTF du PA66

Tableau 10. Attribution des bandes d'absorption IRTF caractéristiques du PA66

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3289	$\nu(\text{N-H})$
3086	$\nu(\text{N-H})$
2932	$\nu(\text{C-H})$
2858	$\nu(\text{C-H})$
1634	$\nu(\text{C=O})$ des amides
1535	$\nu(\text{N-H})$ des amides
1464	$\nu(\text{C-H})$
1412	$\delta(\text{C-H})$
1363	$\delta(\text{C-H})$
1264	$\delta(\text{C-N})$
1197	$\delta(\text{C-N})$

1.1.1.3 ANALYSE RMN ¹³C DU PA66

L'analyse RMN du solide constitue un bon complément à l'analyse IRTF puisqu'elle va permettre de caractériser plus précisément les atomes d'un même constituant présent dans la structure. La RMN ¹³C, en particulier, est un outil puissant de caractérisation de la matière carbonée. Elle s'avère donc très utile dans l'étude des processus de carbonisation.

La Figure 62 présente le spectre RMN ¹³C du PA66 à température ambiante. Le pic à 175 ppm correspond aux fonctions carbonyles du PA66 et le massif de pics entre 20 ppm et 50 ppm représente les carbones aliphatiques du polymère.

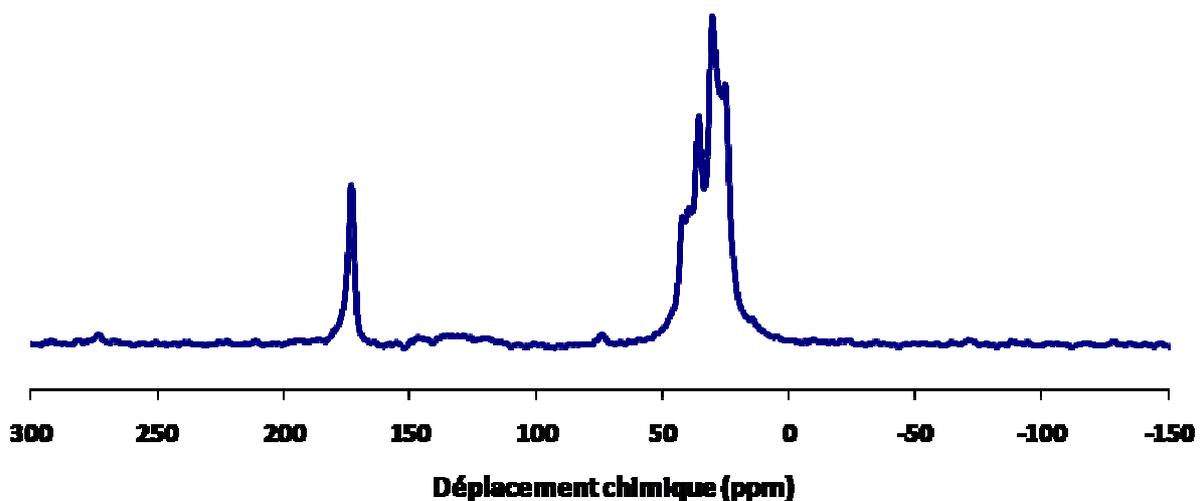


Figure 62. Spectre RMN ¹³C du PA66

I.1.2 LE PA66 – 25 % FV

Le PA66 vierge possédant des propriétés mécaniques insuffisantes, des fibres de verre sont généralement ajoutées, de l'ordre de 25 % à 30 %.

La courbe ATG des fibres de verre représentée sur la Figure 63 montre que les fibres de verre ne se dégradent pas. Aucune évolution n'est observée entre 25 °C et 800 °C, la masse résiduelle reste à 100 %.

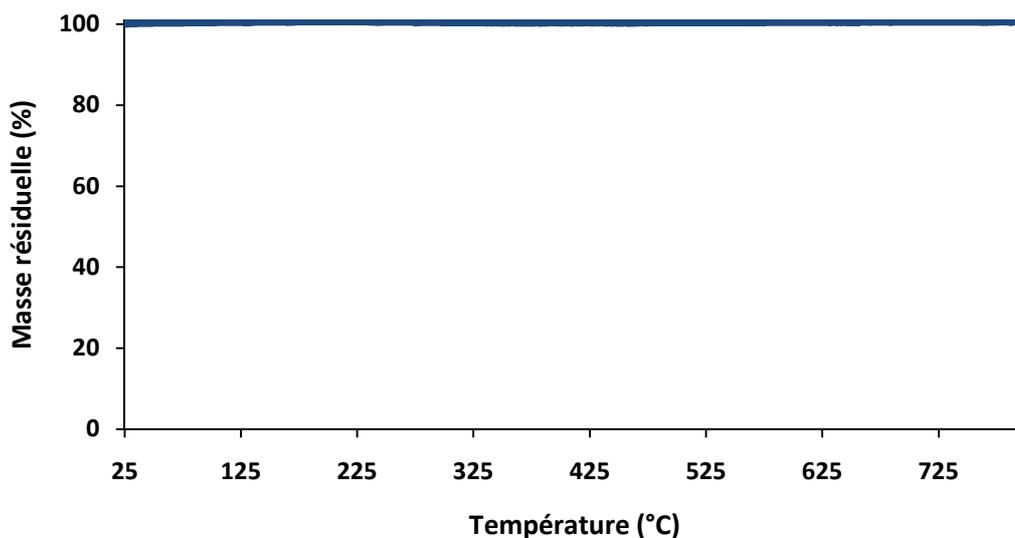


Figure 63. Courbe ATG des fibres de verre sous air à 10 °C/min

I.1.2.1 DEGRADATION THERMIQUE DE LA FORMULATION PA66 – 25% FV

Cette partie s'intéresse à la dégradation thermique du PA66 – 25 % FV. Afin de mettre en évidence les différentes étapes de dégradation, l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) a été utilisée dans des conditions thermo-oxydantes à 10 °C/min. Les comparaisons entre les courbes ATG (masse résiduelle en fonction de la température) et la courbe de différence de masse permettent de définir les zones de température dans lesquelles le polymère est stabilisé ou déstabilisé par la présence d'additifs.

La dégradation thermo-oxydante du PA66 – 25 % FV, représentée sur la Figure 64 par sa courbes ATG est un processus en deux étapes.

L'étape majeure de décomposition du PA66 a lieu entre 337 °C et 472 °C avec une vitesse de dégradation maximale à 424 °C. La dégradation du PA66 – 25 % FV est complète à 525 °C et un résidu de 25 % est obtenu. Ce résidu est assimilable au pourcentage de fibres de verre présent dans la formulation. L'introduction de fibres de verre n'induit pas de modification de

la stabilité thermique sous air du polymère. Seul un léger déplacement de l'étape majeure de dégradation est observé (413 °C à 424 °C).

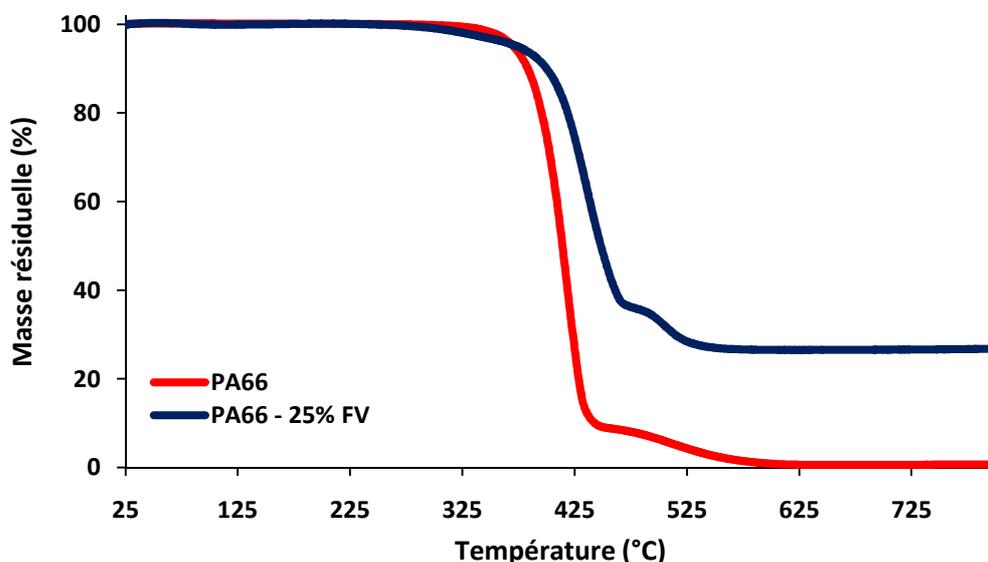


Figure 64. Courbes ATG du PA66 et du PA66 – 25 % FV sous air à 10 °C/min

La superposition des courbes expérimentale et théorique (Figure 65) révèle une faible stabilisation thermique suivie d'une légère déstabilisation thermique induite par la présence de fibres de verre dans le PA66. En effet, les fibres de verre ont un léger effet stabilisant pour une température comprise entre 340 °C et 400 °C (différence de masse de 3 %). Au dessus de cette température, les fibres de verre déstabilisent légèrement le PA66 (différence de masse de -5 %).

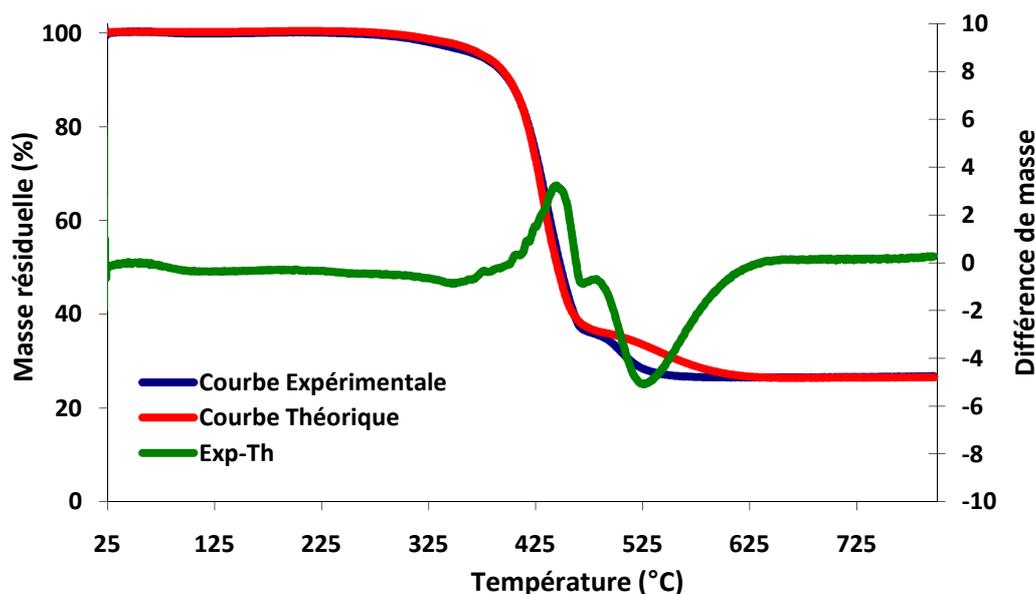


Figure 65. Courbes ATG expérimentale et théorique et différence de masse du PA66 – 25 % FV sous air à 10 °C / min

Cependant, l'existence d'interaction entre les fibres de verre et les systèmes retardateurs de flamme a été mise en évidence dans plusieurs études^{104,191,192,193}. Il est manifeste que la présence de fibres de verre dans les systèmes retardateurs de flamme affecte leurs propriétés feu.

Le PA66 non chargé s'enflamme facilement et la flamme se propage rapidement, conduisant au fluage du polymère et à la chute de gouttes enflammées lors du test UL-94. L'échantillon brûle entièrement : le matériau est non classé (NC).

Les courbes indiquant l'évolution du débit calorifique des formulations en fonction du temps sont tracées sur la Figure 66 pour le PA66 seul et le PA66 chargé à 25 % en fibres de verre.

Quels que soient les échantillons, une couche carbonée attribuable à la carbonisation du polymère se développe à la surface du matériau. La courbe du RHR du PA66 ne présente qu'un seul pic mais peut être décomposée en deux étapes. Initialement, lorsque le RHR est nul, le matériau se décompose en gaz de pyrolyse dont la concentration augmente jusqu'à une valeur limite correspondant à l'inflammation de ces gaz. C'est l'ignition du matériau. Le RHR croît alors de façon significative, atteint une valeur maximale puis décroît fortement et s'annule.

Il est intéressant de noter que la combinaison du PA66 avec 25 % de fibres de verre diminue de manière significative le pic de débit calorifique. Cette modification du comportement au feu peut être interprétée comme résultant de la formation d'une barrière protectrice due à la présence des fibres de verre et à un dégagement moins important de combustible. La courbe de débit calorifique peut être décomposée en deux étapes. Vers 120 s, le matériau s'est suffisamment dégradé pour libérer des gaz inflammables en quantité telle que leur mélange avec l'air est enflammé. La combustion commence avec la libération d'un fort débit calorifique pour atteindre un RHR maximum (510 kW/m²) vers 210 s. Au-delà de ce temps, la quasi-totalité du polymère a été consommée, les gaz combustibles se raréfient jusqu'à combustion de l'ensemble du polymère.

Une étude menée par A. Casu¹⁹¹ a montré que les fibres de verre seraient responsables de la diminution du temps d'ignition lors de la combustion au calorimètre de cône du PBT (PolyButylène Téréphtalate). Cependant, l'effet des fibres de verre dépend du modèle de combustion. Par exemple, quand les fibres sont accumulées sur le dessus du matériau

comme dans le cas de l'essai au calorimètre de cône, celles-ci fournissent un bouclier thermique au polymère, abaissant le taux de dégagement de chaleur.

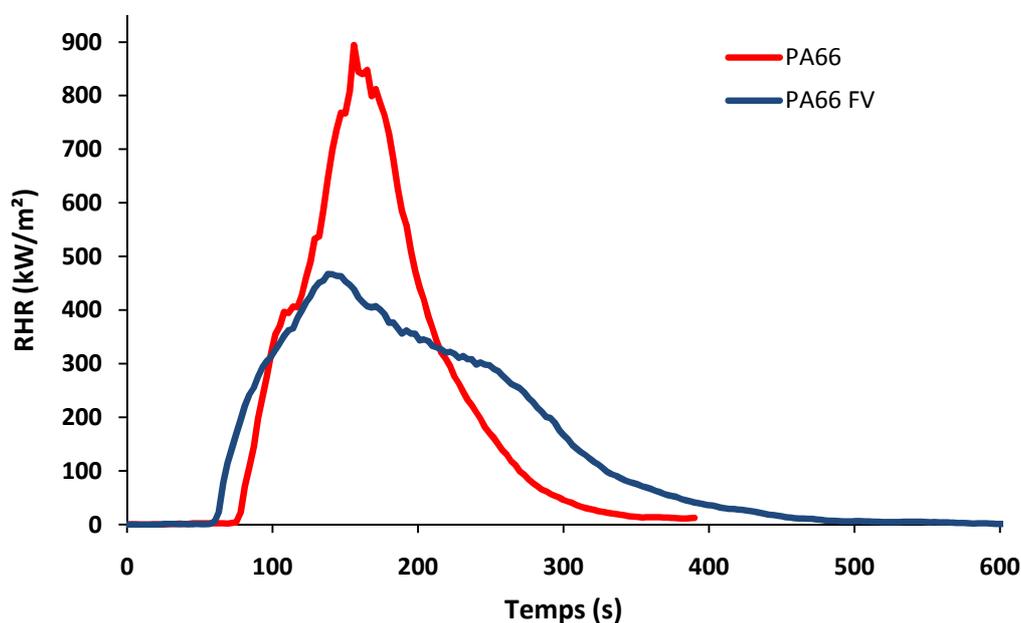


Figure 66. Courbes de RHR en fonction du temps pour les échantillons de PA66 et PA66 – 25 % FV non revêtus à 50 kW/m² sans ignition forcée (distance entre l'échantillon et l'irradiance de 25 mm)

*F. Dabrowski*¹⁰⁴ a mis en évidence l'influence des fibres de verre sur les propriétés feu du PA66 ignifugé par du MP200 et du Budit 311. En effet, l'incorporation de fibres de verre dans une matrice PA66 contenant 25 % de MP200 permet l'obtention d'un LOI de 39 % au lieu de 34 % ainsi qu'une classification V-0 au test UL-94. Dans une même formulation contenant 30 % de Budit 311 au lieu de 25 % de MP200, une amélioration du LOI est obtenue (48 % au lieu de 39 %). Dans les conditions du calorimètre à cône, *F. Dabrowski*¹⁰⁴ a montré que la substitution du PA66 par des fibres de verre induisait une perte de stabilité et une diminution du caractère isolant de la couche intumescence. Une contribution des fibres de verre aux propriétés physico-chimiques de la structure intumescence a donc été proposée. Il peut être envisagé qu'elles jouent un rôle physique en limitant le gonflement et cette contribution pourrait également mettre en jeu une réactivité chimique des fibres de verre.

De plus, il a déjà été montré par *W.S. Jou*¹⁹², dans le système retardateur de flamme PA66/Phosphore rouge, qu'une augmentation du taux de charge en fibres de verre, à taux de charge constant en additif retardateur de flamme, entraîne une augmentation du LOI du matériau. Cette amélioration des propriétés feu a été reliée au caractère inflammable des fibres de verre.

Tableau 12. Performances feu obtenues pour les formulations PA66 – 25 % FV – 18 % d'additifs ignifugeants

Additif	Sans	OP1230	MP200	Budit 311	Budit 314	OP1230/ Budit 311	OP1230/ MP 200	OP1312
LOI	21 – 22	46 – 47	29 – 30	31 – 32	25 – 26	30 – 31	38 – 39	33 – 34
UL94	NC	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
GWFI	-	Validé	Validé	Validé	Validé	Validé	Validé	Validé

L'ajout d'agents retardateurs de flamme permet d'atteindre le meilleur classement (V-0) avec la plupart des ignifugeants, mis à part le MP200. Toutes les formulations sont validées à 960 °C au test au fil incandescent (GWFI). Le comportement des matériaux en fonction du type d'agents retardateurs de flamme évalué grâce au test UL-94 et au test GWFI est très explicite mais ne permet pas de définir l'ignifugeant le plus efficace. Le test LOI est donc nécessaire afin de discriminer les formulations présentant les moins bonnes propriétés feu. Quel que soit le système ignifugeant, les valeurs d'indice limite d'oxygène augmentent par rapport au PA66 pur. Les valeurs optimales pour le PA66 sont obtenues pour les formulations contenant l'OP1230.

De plus, la présence de fibres de verre dans les systèmes retardateurs de flamme affecte les propriétés feu en termes de LOI. L'introduction de renforts dans les formulations induit une augmentation ou une diminution du LOI selon le type d'ignifugeant. La formulation contenant le Budit 314 présente un LOI nettement inférieur (26 %) par rapport à la même formulation exempte de fibres de verre (41 %), cet additif perd son efficacité en présence de fibres de verre. Son utilisation dans des matrices renforcées est donc impossible.

En outre, la présence de fibres de verre dans les systèmes avec de l'OP1230 seul ou en mélange (OP1230/Budit 311, OP1230/MP200 et OP1312) induit une augmentation du LOI alors que les formulations avec le MP200 seul et le Budit 311 seul ont un LOI identique avec et sans fibres de verre. Ceci montre que les fibres de verre ne peuvent pas être considérées comme inertes et exercent une influence sur les propriétés feu des formulations selon le type de retardateur de flamme utilisé. *F. Dabrowski*¹⁰⁴ a également mis en évidence l'influence des fibres de verre sur les propriétés feu du PA66 ignifugé par du MP200 et du Budit 311.

Cette étude nous a permis d'évaluer le comportement au feu de différentes formulations suivant divers critères : inflammabilité du matériau et résistance à la flamme. Elle montre que l'additif OP1230 présente les meilleures performances feu. Il permet une augmentation de la résistance à la flamme. Au vu des résultats, les formulations à base d'OP1230, avec ou sans fibres de verre seront donc utilisées pour l'étude de la dégradation thermique et pour la suite de notre travail.

Dans la partie suivante, nous allons donc nous intéresser à l'influence du taux de charge en OP1230 sur les performances au feu afin de déterminer le taux de charge optimal de cet additif.

I.3 INFLUENCE DU TAUX D'OP1230 SUR LES PERFORMANCES FEU

L'évaluation des performances feu des systèmes PA66 – 25 % FV – retardateur de flamme a fait l'objet de la première partie de ce chapitre. Un intérêt particulier a été porté à l'étude de systèmes PA66 – 25 % FV – OP1230, l'OP1230 étant le retardateur de flamme sélectionné. Les performances feu des matériaux sont évaluées en fonction du taux de charge en OP1230, entre 5 % et 23 %. Les matériaux sont mis en œuvre par extrusion puis mis en forme par injection chez Rhodia. La mise en œuvre et la mise en forme des formulations ont été décrites dans le chapitre II. Des différences sont notées dans les performances feu avec ce changement de mise en œuvre et de mise en forme sans doute dues à la taille des fibres de verre plus grandes.

La Figure 67 présente les valeurs d'indice limite d'oxygène ainsi que le classement UL-94 obtenus pour les formulations PA66 – 25 % FV – OP1230 avec différents taux de charge en OP1230, pour des éprouvettes d'épaisseur 0,8 mm et 1,6 mm.

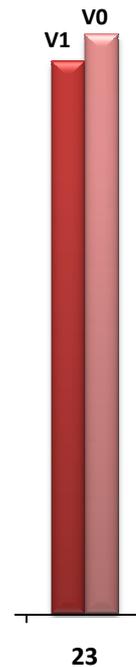


Figure 67. LOI et classement UL-94 en fonction du pourcentage massique d'OP1230 dans la formulation PA66 – 25 % FV

Quelle que soit l'épaisseur, le même comportement au feu est observé, les valeurs de LOI obtenues pour les plaques de 0,8 mm d'épaisseur sont très proches de celles obtenues pour 1,6 mm d'épaisseur (environ 1 % d'écart).

D'après le test LOI, un ajout d'OP1230 dans des proportions comprises entre 5 % et 23 % massique permet d'améliorer de manière significative les propriétés du matériau par rapport au LOI du PA66 – 25 % FV pur. Plus la quantité d'OP1230 augmente plus le LOI est élevé. Entre 5 % et 10 % massique d'OP1230, une nette augmentation du LOI est observée, la valeur de LOI varie de 27 % à 35 % alors qu'à partir d'un taux de charge de 10 %, l'augmentation du LOI est plus faible (en moyenne 4 % pour 2 % de charge supplémentaire).

L'observation des échantillons après les essais est également très intéressante. La Figure 68 montre les éprouvettes après le test du LOI aux pourcentages d'oxygène limite, c'est-à-dire à celui qui correspond au LOI et celui qui lui est directement supérieur (LOI+1). A la valeur de concentration d'oxygène correspondant au LOI, la combustion s'arrête rapidement après l'inflammation et l'échantillon ne brûle que sur une hauteur de 1 ou 2 cm.

Lorsque la concentration d'oxygène correspond à LOI+1, le matériau se dégrade vite, produisant un résidu carboné qui présente peu de résistance mécanique. On peut également noter qu'il n'y a pas d'intumescence mais une carbonisation superficielle.

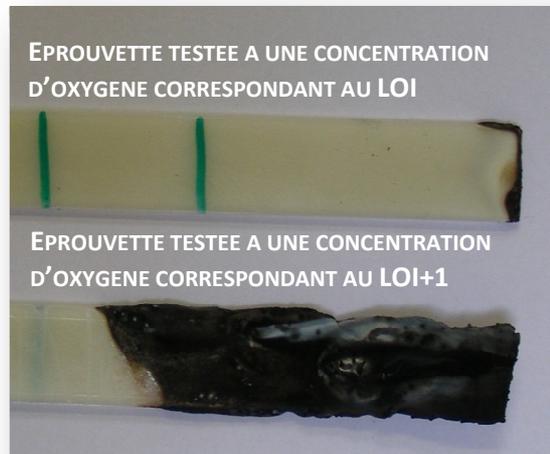


Figure 68. Echantillons après le test du LOI

Le mode d'extinction du PA66 vierge est le fluage. La présence de fibres de verre entraîne une modification du mode d'extinction, une couche charbonnée fragile se forme pendant la combustion du PA66 – 25 % FV. L'incorporation d'additifs retardateurs de flamme en plus des fibres de verre conduit pendant la combustion du matériau au développement d'une couche charbonnée plus résistante.

Le comportement au feu des matériaux en fonction du taux de charge, évalué grâce au test UL-94, est très explicite. Le PA66 – 25 % FV non chargé en additifs retard au feu s'enflamme facilement et la flamme se propage. L'échantillon prend feu entièrement, il est donc non classé (NC). La présence de fibres de verre permet le maintien de la phase polymère fondu et du matériau carboné superficiel mais pas suffisamment pour obtenir un classement V-0. Lors de l'ajout de 8 % massique d'OP1230, le comportement au feu est amélioré, ce qui entraîne un classement V-1. En augmentant le taux d'OP1230, le temps de combustion diminue progressivement. Le classement V-0 n'est atteint qu'à partir d'un taux de charge de 23 %.

La Figure 69 présente les courbes de RHR pour les formulations PA66 – 25 % FV chargées de 0 à 23 % en OP1230, sous une irradiance de 50 kW/m² sans ignition forcée. Le RHR constitue l'un des paramètres clé de quantification du risque d'incendie puisqu'il représente la quantité de chaleur émise par le matériau pouvant être cédée au milieu environnant.

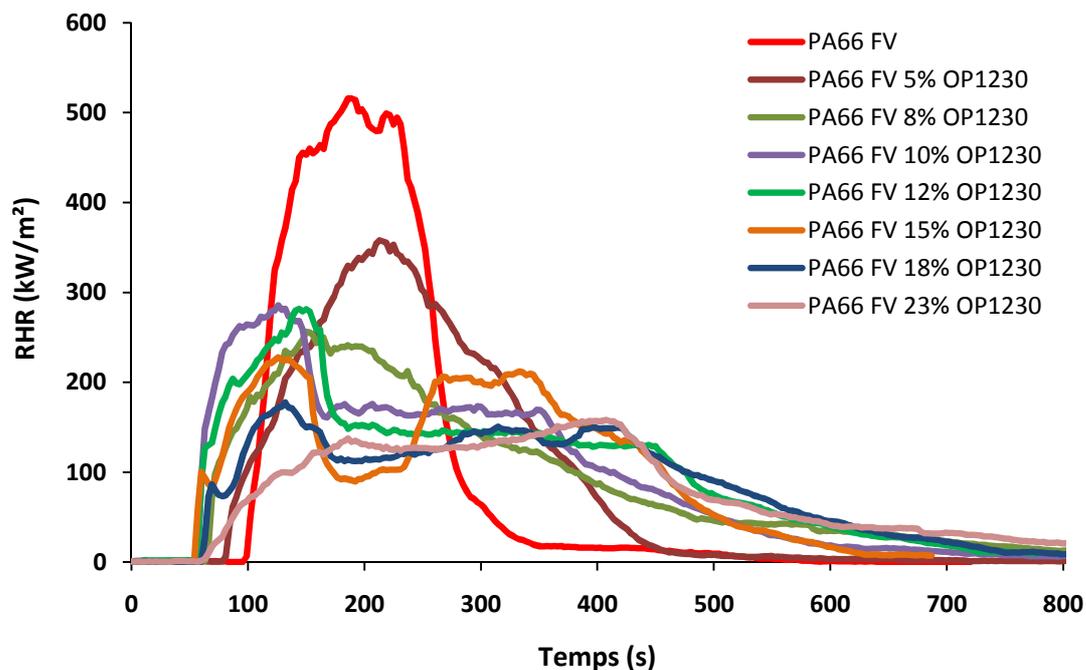


Figure 69. Evolution du RHR en fonction du temps pour les formulations à taux d'OP1230 variable

Toutes les formulations à base d'OP1230 s'enflamment entre 40 s et 60 s, c'est à dire avec un temps d'ignition inférieur à celui obtenu pour le polymère non chargé (100 s). Suite à cette inflammation, une structure charbonnée peu expansée se forme en surface des matériaux. L'analyse des données du Tableau 13 montre que la structure multicellulaire formée s'avère particulièrement efficace puisqu'elle provoque un abaissement du RHR de 30 % à 70 % par rapport au PA66 - 25 % FV non ignifugé. L'augmentation du taux de charge s'accompagne donc d'une augmentation des performances évaluées en termes de pic de débit calorifique comme l'avait déjà montré les tests LOI et UL-94.

Tableau 13. Evolution du RHR_{max} en fonction du taux d'OP1230

% OP1230	RHR_{max} (kW/m ²)	Réduction du RHR_{max} (%)
0	515	-
5	354	30
8	256	50
10	286	44
12	282	45
15	231	55
18	178	65
23	156	70

Cependant, en présence d'OP1230, le comportement au feu des matériaux est différent selon le taux de charge en additif. Entre 5 % et 8 %, l'allure de la courbe de RHR en fonction du temps est identique à celle obtenue pour le PA66 – 25 % FV mais le débit calorifique diminue respectivement de 30 % et de 50 %. A partir de 10 % d'OP1230 deux pics de RHR sont observés. Ces deux pics sont caractéristiques du comportement d'une action en phase condensée¹⁹⁴. Le premier pic est souvent associé au développement d'une structure protectrice qui va ralentir les transferts de chaleur et/ou de matière entre le matériau et la flamme. Le second pic est attribuable à la dégradation de cette structure protectrice qui perd son efficacité, ce qui se manifeste par une augmentation du débit calorifique.

Comme l'illustre la Figure 70, plus le taux d'OP1230 augmente, moins le gonflement du matériau dégradé est important, plus le gonflement s'apparente à la formation d'une croûte en surface. En effet, la diminution du gonflement est à corrélérer dans notre cas à la formation d'une structure plus dense qui est plus efficace pour limiter les transferts de matière et de chaleur.

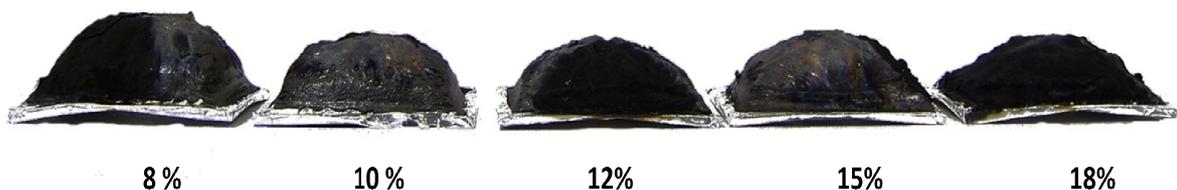


Figure 70. Résidus obtenus après les tests au calorimètre à cône

L'étude considérant les performances « retard au feu » en fonction du taux de charge pour les formulations PA66 – 25 % FV – OP1230 a montré une forte augmentation de l'efficacité des additifs lorsque le taux de charge passe de 5 % à 23 %. Elle montre que l'augmentation du taux d'OP1230 induit à la fois une augmentation de la résistance à la flamme et une forte diminution du risque de propagation du feu puisque le flux de chaleur émis par l'échantillon est réduit de plus de 70 % pour un taux d'OP1230 égal à 23 %. Plus le taux d'OP1230 augmente plus la couche expansée formée est dense.

Le reste de l'étude sera donc consacré aux formulations : PA66 – 25 % FV comme référence et PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230. Cette formulation présente pour un taux de charge faible des performances feu relativement correctes. Une explication plus précise du choix de cette formulation sera apportée dans le chapitre suivant.

II ETUDE ET COMPREHENSION DES MECANISMES D'IGNIFUGATION DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 – INTERACTIONS AVEC L'OP1230

La connaissance du processus de dégradation thermique d'un matériau, intimement liée au processus chimique de dégradation et à son comportement au feu, est essentielle lorsque l'on souhaite étudier les propriétés feu de celui-ci. Selon l'étape de combustion à laquelle on se place, la dégradation peut être thermo-oxydante ou pyrolytique. Lors de la phase d'échauffement, ce sont les phénomènes de thermo-oxydation qui prédominent. Dans les conditions de flamme, il y a déplétion en oxygène et la pyrolyse est de ce fait prépondérante. Dès lors que la concentration en oxygène est supérieure à celle des gaz combustibles, les réactions d'oxydation redeviennent prédominantes, comme par exemple au moment de l'extinction, la thermo-oxydation est favorisée. De plus, l'introduction dans le polymère d'additifs peut également modifier le processus de dégradation. Dans ce paragraphe, l'étude de la dégradation thermique de la matrice PA66 chargée ou non en fibres de verre et des différents additifs retardateurs de flamme est réalisée dans les conditions thermo-oxydantes.

II.1 ETUDE DE L'OP1230

II.1.1.1 DEGRADATION THERMIQUE DE L'OP1230

La dégradation de l'OP1230 se déroule entre 310 °C et 440 °C pour mener à un résidu stable de 45 %. (Figure 71)

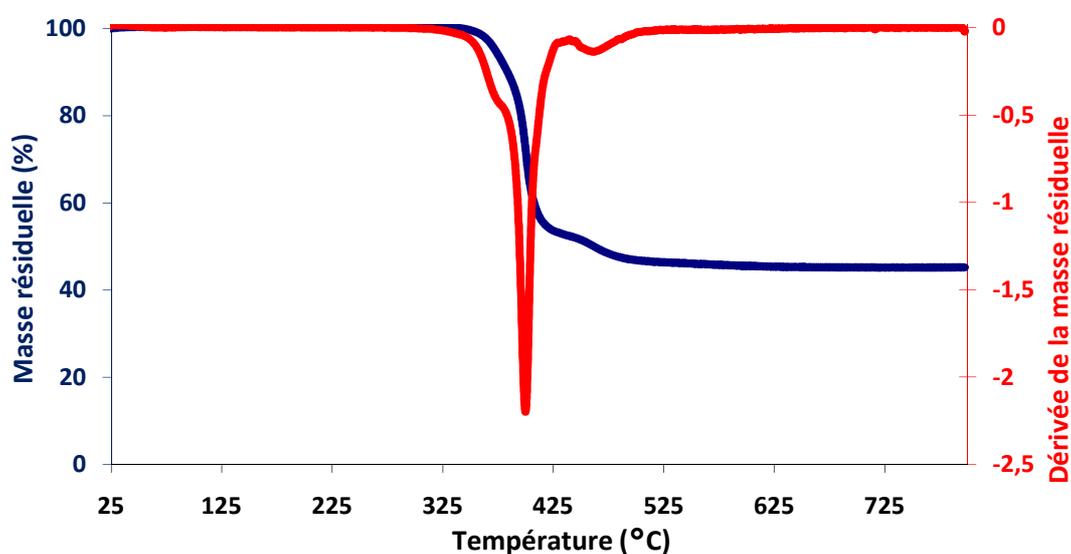


Figure 71. Courbes ATG et DTG du phosphinate d'aluminium à 10 °C/min sous air

Des études antérieures ont été réalisées par *F. Samyn* sur la dégradation de l'OP1230. Celle-ci conduit à la formation d'une petite quantité de char, d'aluminophosphonate $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P}(\text{O})(\text{O}^-)_2)_3$ peu cristallin constitué d'aluminium octaédrique et d'unités phosphonate ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P}(\text{O})(\text{O}^-)_2$). Cet aluminophosphonate se dégrade ensuite en formant un phosphonate d'aluminium intermédiaire avec l'aluminium penta-coordonné puis en aluminophosphate AlPO_4 (alternance d'unités AlO_6 et PO_4). En fin de dégradation, il ne reste que de l'aluminophosphate cristallisé et du char. Ce mécanisme peut être schématisé sur la Figure 72.

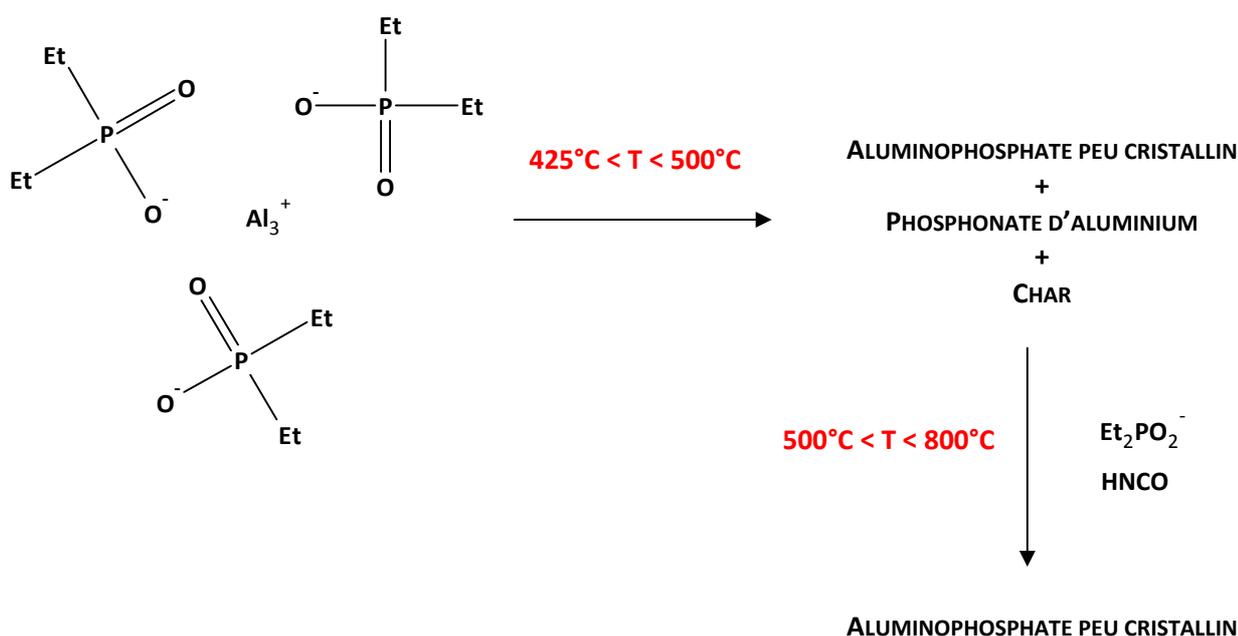


Figure 72. Représentation schématique de la dégradation de l'OP1230

II.1.1.2 ANALYSE IRTF DE L'OP1230

Le Tableau 14 et la Figure 73 présente l'attribution des principales bandes d'absorption de l'OP1230. Le spectre IRTF de l'OP1230 montre des bandes d'absorption caractéristiques des liaisons phosphorées des phosphinates ($1266, 1220, 1145, 1066, 971, 775, 752 \text{ cm}^{-1}$) et de leurs groupements alkyles ($2935, 2858, 1446, 1398 \text{ cm}^{-1}$).

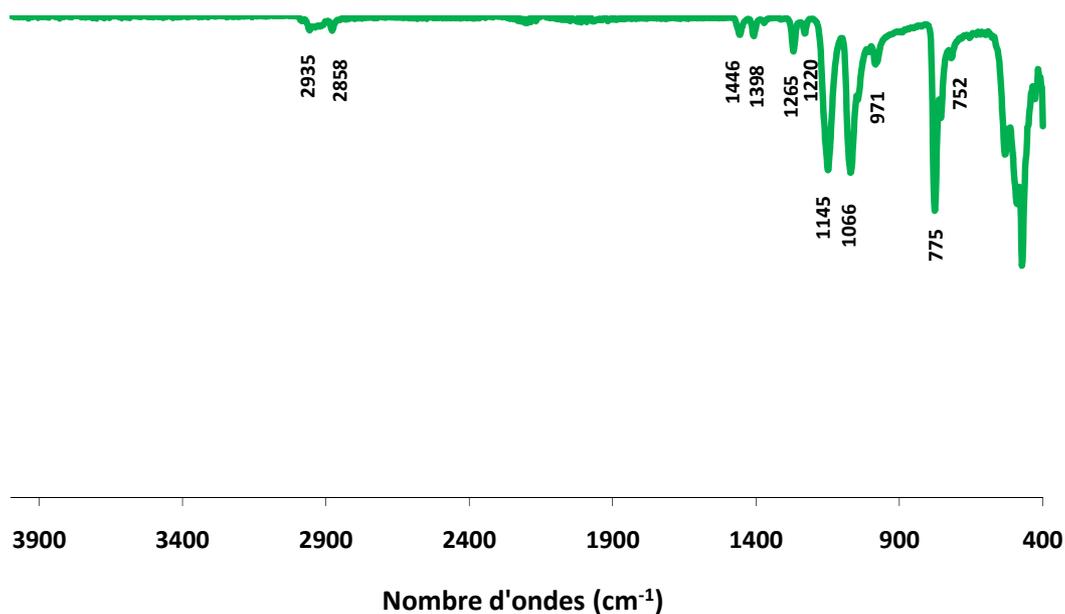


Figure 73. Spectre IRTF de l'OP1230

Tableau 14. Attribution des bandes d'absorption IRTF caractéristiques de l'OP1230

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
2935	Elongation asymétrique CH ₃
2858	Elongation symétrique CH ₃
1446	Cisaillement CH ₂
1398	Déformation symétrique CH ₃
1265	P-éthyl
1220	P=O
1145	P-O Phosphate
1066	P-O Phosphate
971	P-O-P
775	Phosphate
752	P-C

II.1.1.3 ANALYSES RMN DE L'OP1230

La Figure 74 présente l'évolution du spectre RMN ²⁷Al de l'OP1230 à température ambiante. Ce spectre ne présente qu'un seul site (bande présentant une faible largeur à mi-hauteur) situé à -12 ppm qui est attribuable à des cations Al³⁺ présentant une géométrie octaédrique et possédant des atomes de phosphore dans leur seconde sphère de coordination¹⁹⁵.

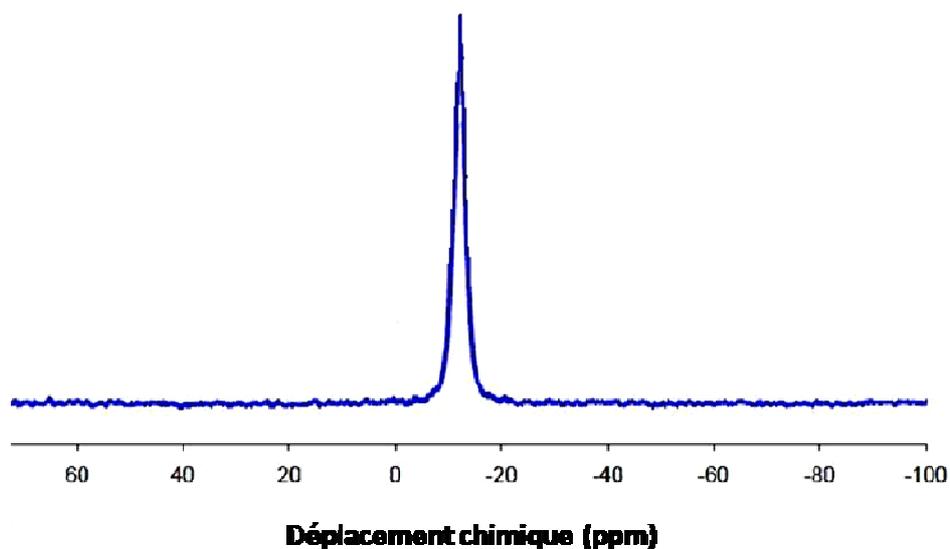


Figure 74. Spectre RMN ^{27}Al de l'OP1230 à température ambiante

Le spectre obtenu en RMN ^{31}P (Figure 75) vient compléter l'analyse par la RMN ^{27}Al . Le spectre se compose d'un massif de deux pics entre 38 ppm et 42 ppm. Ces pics sont caractéristiques de sites Q_0 de type phosphinates ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P(O)-O-}$).

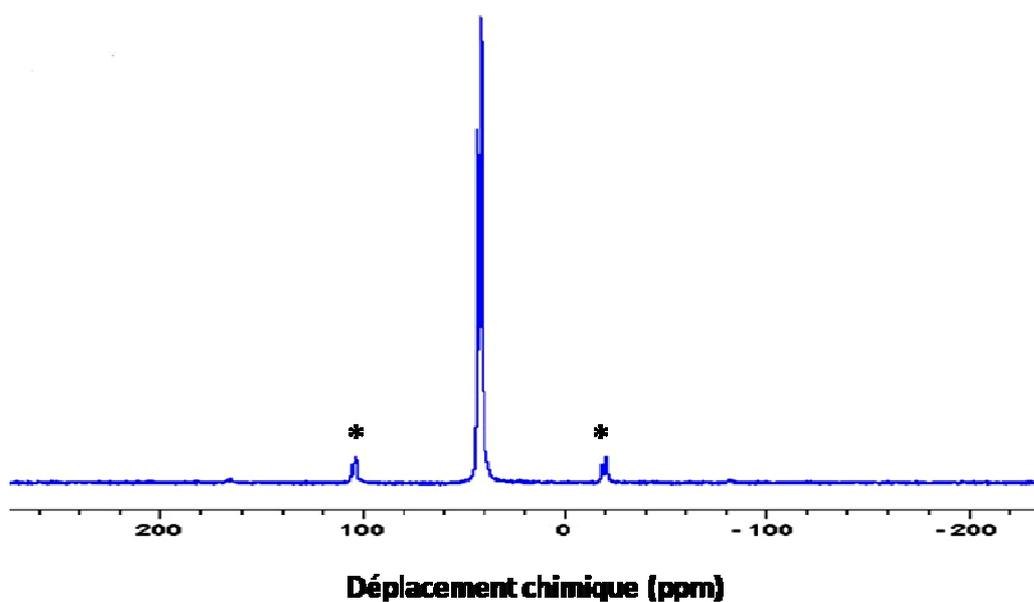


Figure 75. Spectre RMN ^{31}P de l'OP1230 à température ambiante (*= bandes de rotation)

En RMN ^{13}C (Figure 76), les pics détectés vers 8 ppm (CH_3) et 20 ppm (CH_2) correspondent aux carbones aliphatiques des phosphinates.

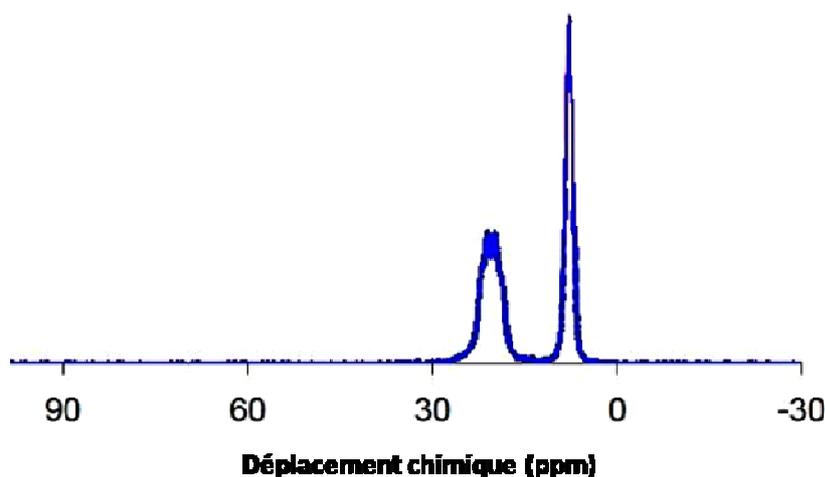


Figure 76. Spectre RMN ^{13}C de l'OP1230 à température ambiante

II.2 INTERACTION ENTRE LES ADDITIFS

II.2.1 EVOLUTION DE LA STRUCTURE POUR LA FORMULATION PA66 – 25 % FV DANS LES CONDITIONS PROCHES D'UN INCENDIE

Les échantillons sont exposés au flux de chaleur de 50 kW/m^2 au calorimètre à cône et la manipulation est interrompue à des moments caractéristiques de la formation et de la dégradation de la structure protectrice comme le montre la Figure 77. Cinq échantillons sont ainsi préparés.

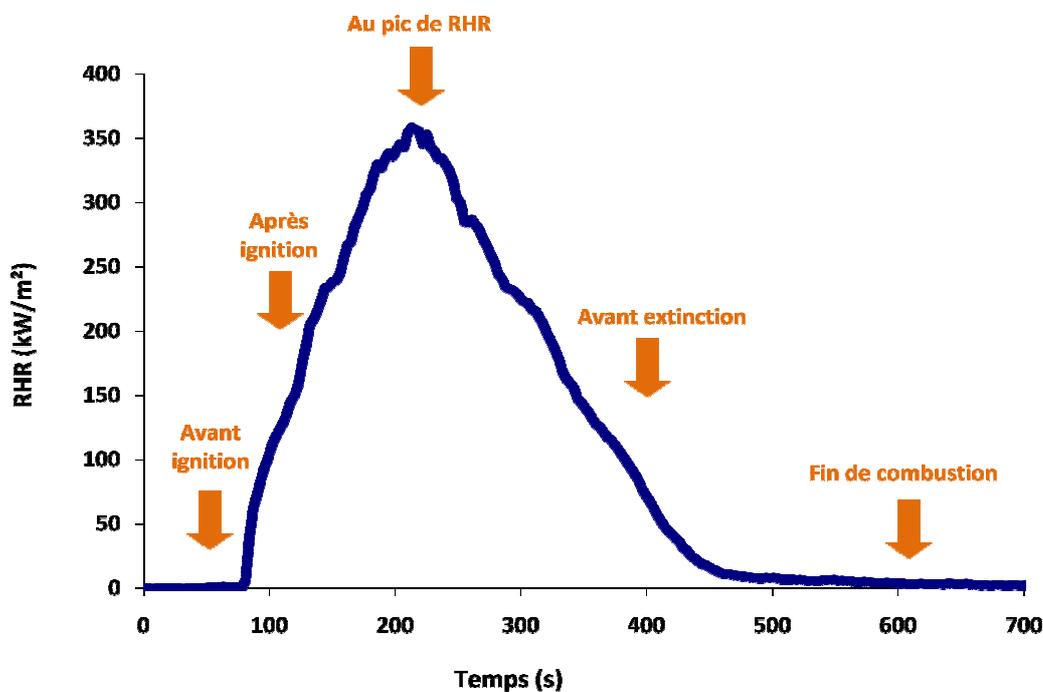
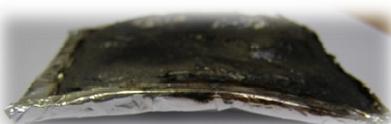
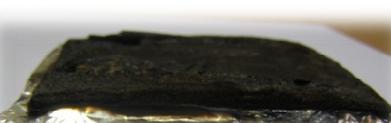
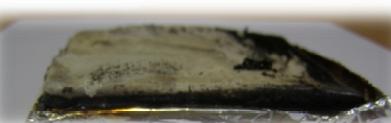


Figure 77. Exemple de courbe RHR en fonction du temps pour le PA66 – 25 % FV

Les photographies des échantillons de PA66 – 25 % FV exposés au flux de chaleur de 50 kW/m² pendant des durées variables sont regroupées dans le Tableau 15.

Tableau 15. Dégradation du PA66 – 25 % FV par calorimètre à cône

Avant ignition		
Après ignition		
Au pic de RHR		
Avant extinction		
Fin		

L'aspect des résidus évolue en fonction du temps d'exposition. Avant l'ignition, le matériau n'est pratiquement pas dégradé en surface. Après l'ignition, le résidu présente trois zones distinctes : la croûte formée en surface (fine pellicule expansée), la partie noire au dessous de la croûte et le matériau non dégradé. Au maximum du pic de RHR, le PA66 – 25 % FV conserve partiellement cette structure, la zone inférieure s'étant dégradée. Le résidu final de cette formulation est constitué d'une seule partie : un résidu blanchâtre.

Avant ignition, l'échantillon n'est composé que d'une seule partie, le polymère non dégradé. Le spectre IRTF (Figure 78) présente les bandes d'absorption caractéristiques du PA66. Les bandes d'absorption des liaisons N–H des amides se situent à 3289 cm^{-1} et 3086 cm^{-1} , les bandes d'absorption des liaisons C–H sont présentes à 2932 cm^{-1} , 2858 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} et 1363 cm^{-1} . La bande d'absorption des liaisons C=O des amides est localisée à 1634 cm^{-1} et la bande d'absorption des amides se situe à 1535 cm^{-1} .



Figure 78. Spectre IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV avant ignition

Après ignition, l'échantillon se compose de trois zones distinctes schématisées sur la Figure 79. Les différentes parties de la structure sont recueillies séparément, broyées manuellement et chaque zone est analysée par IRTF (Figure 80).

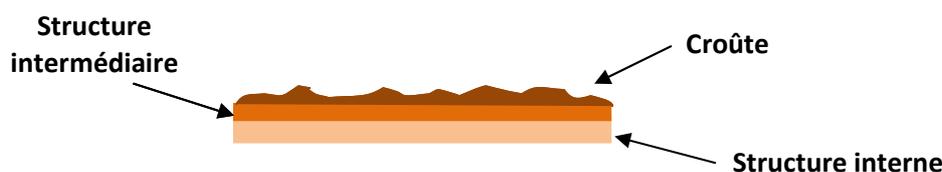


Figure 79. Schéma de la structure de l'échantillon formée après exposition au calorimètre à cône

La structure interne et la structure intermédiaire du matériau présentent les bandes d'absorption caractéristiques du PA66 – 25 % FV. Les bandes d'absorption attribuables à la fonction amide sont toujours présentes (3286 cm^{-1} , 3086 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} et 1535 cm^{-1}). La croûte formée en surface contient du polymère dégradé. Cette dégradation se voit notamment par la diminution de la bande d'absorption caractéristique des liaisons N–H (3289 cm^{-1} et 3086 cm^{-1}), ainsi que des signaux caractéristiques de la fonction amide (1634 cm^{-1} et 1535 cm^{-1}). Cependant, le spectre IRTF présente également de larges pics attribuables aux bandes d'absorption d'élongation $\nu(\text{Si-C})$ dues aux fibres de verre à 1393 cm^{-1} et 895 cm^{-1} .

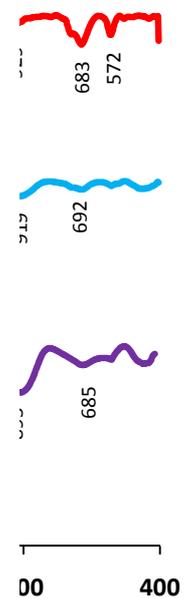


Figure 80. Spectres IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV après ignition

Au maximum du pic de débit calorifique (Figure 81), la croûte formée à la surface du matériau s'est dégradée de manière significative : les pics correspondants au PA66 ont disparus. Seules les bandes d'absorption $\nu(\text{Si-C})$ correspondants aux fibres de verre sont présentes à 1314 cm^{-1} et 908 cm^{-1} . La structure interne présente les pics caractéristiques du polymère mais l'intensité de ceux-ci est diminuée par rapport à la formulation non dégradée.

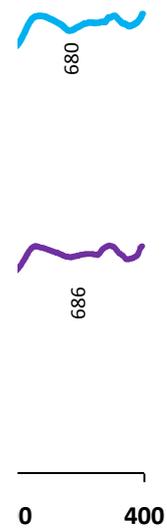


Figure 81. Spectres IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV au pic de RHR

L'échantillon recueilli avant extinction et en fin de combustion présente une seule partie correspondant au polymère totalement dégradé. Les spectres IRTF présentés sur les Figure 82 et Figure 83 montrent que le polymère est totalement dégradé. En effet, seules les bandes d'absorption $\nu(\text{Si-C})$ correspondants aux fibres de verre sont présentes à 1314 cm^{-1} et 908 cm^{-1} sont présentes.



Figure 82. Spectre IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV avant extinction

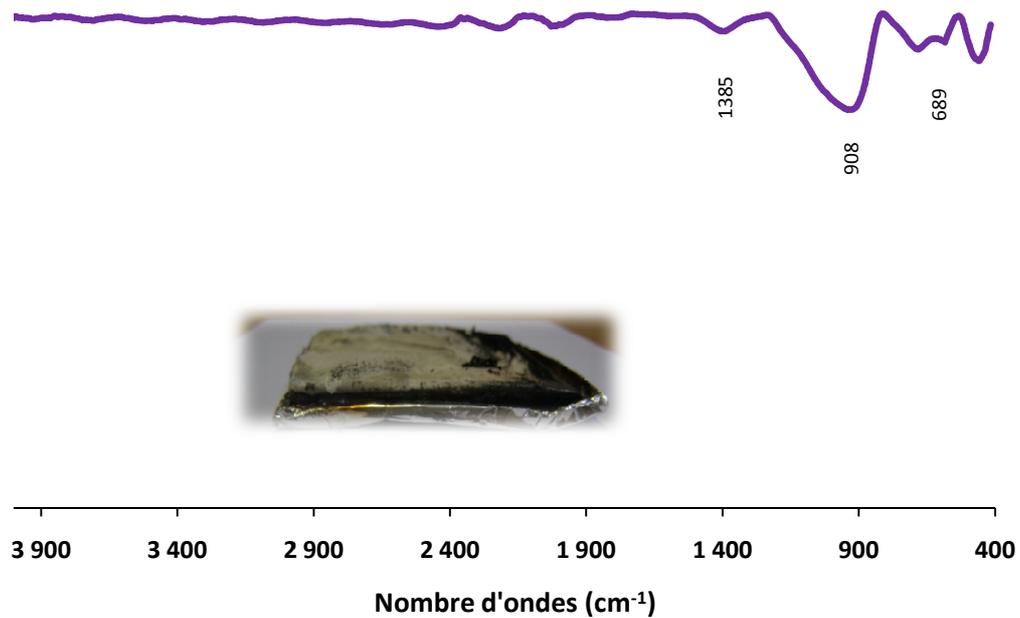


Figure 83. Spectre IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV en fin d'expérience

La Figure 84 présente les spectres RMN ^{13}C de la formulation PA66 – 25 % FV traitée au calorimètre à cône à différentes étapes définies précédemment.

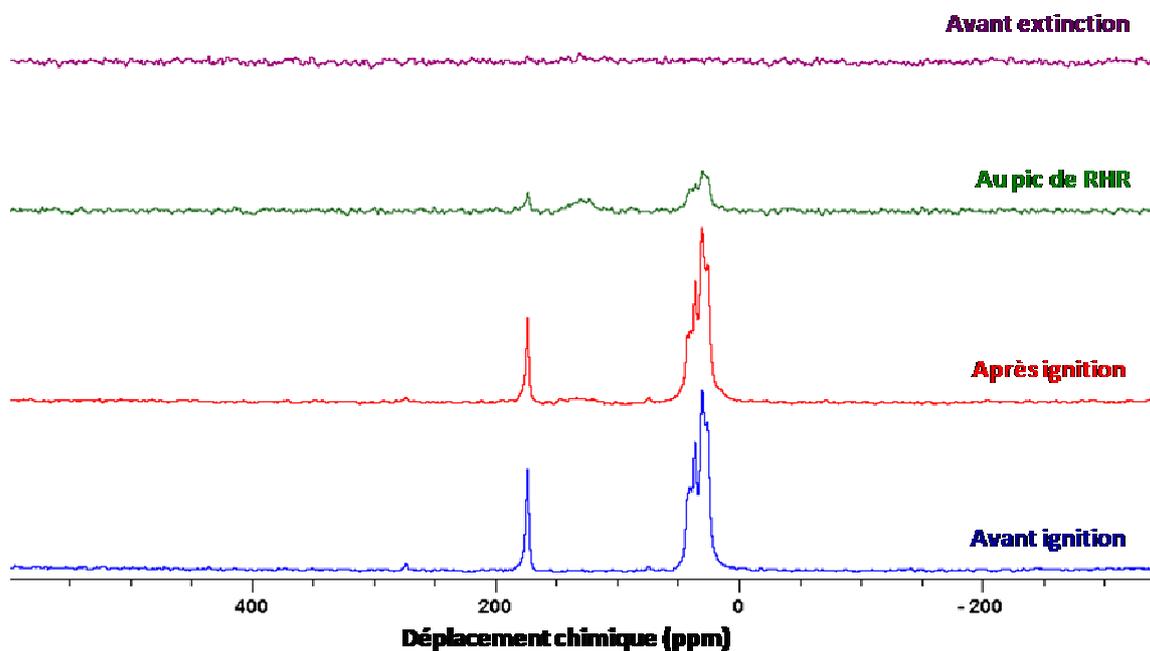


Figure 84. Spectres RMN CPMAS ^{13}C des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV

Le pic à 175 ppm correspond aux fonctions carbonyles du PA66 et le massif entre 20 ppm et 50 ppm représente les carbones aliphatiques du PA66. Avant et après ignition, peu de différences sont observées entre les spectres, mis à part l'apparition d'un signal peu intense

autour de 130 ppm révélant que la dégradation de la formulation a commencé. Ce pic correspond aux carbones aromatiques caractéristiques de la formation de la structure carbonnée.

La dégradation du PA66 – 25 % FV est observée de manière plus marquée au maximum du pic de RHR. L'intensité des pics attribuables aux carbones aliphatiques (entre 20 ppm et 50 ppm) et le pic des carbonyles (175 ppm) diminuent alors que le pic correspondant à la formation du char (130 ppm) gagne en intensité. Cependant, le maintien des bandes correspondant aux carbones aliphatiques est surprenant car, d'après l'IRTF, ils disparaissaient à partir de cette température. La technique RMN est plus sensible que l'infrarouge.

Avant extinction, aucun char n'est détecté alors que le résidu obtenu est noir. On peut donc supposer qu'il y a encore des carbones aromatiques qui ne sont plus détectés ni par IRTF (sensibilité insuffisante) ni par RMN. Cette perte du signal RMN ^{13}C a déjà été observée malgré la présence de carbone. Elle est généralement attribuée par la présence de radicaux libres piégés dans une structure carbonnée aromatique qui empêche la détection du carbone. *Ganapathy*¹⁹⁶ a, en effet, relié la disparition de ce signal à l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique des composés aromatiques. Cette relation ensuite été confirmée, dans d'autres systèmes FR, par la résonance paramagnétique électronique (RPE)^{197,198} Il n'est donc pas impossible qu'il y ait encore du char à cette température qui n'est plus détecté.

En conclusion, lorsqu'un échantillon de PA66 – 25 % FV est soumis à un flux de chaleur, l'échantillon va développer une croûte carbonnée noire à la surface du matériau avant l'inflammation. Elle est constituée de traces de polymère. La structure interne du matériau constituée de polymère intact se décompose peu à peu pour disparaître complètement. La structure de la croûte évolue également vers la formation de char. La carbonisation superficielle du PA66 – 25 % FV offre une protection très limitée à la surface de l'échantillon. En vue d'améliorer les performances feu, un retardateur de flamme a été ajouté à la formulation (5 % OP1230).

II.2.2 INTERACTION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230

II.2.2.1 DEGRADATION THERMIQUE DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230

La dégradation thermo-oxydante de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 et du PA66 – 25 % FV est représentée sur la Figure 85 par leurs courbes ATG.

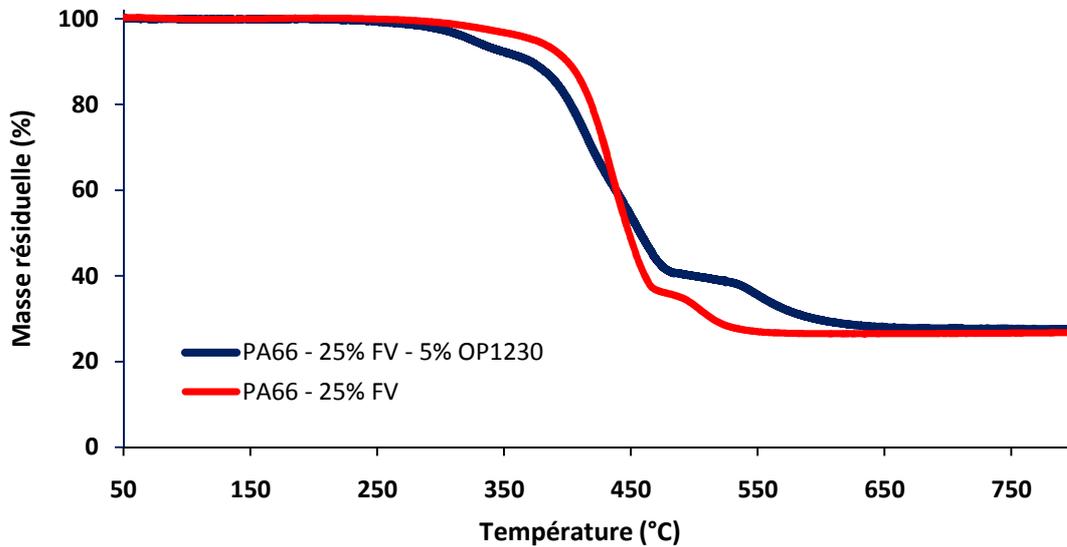


Figure 85. Courbes ATG du PA66 – 25 % FV et de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 à 10 °C/min sous air

La courbe DTG (Figure 86) montre que la décomposition thermique de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 est un processus en quatre étapes.

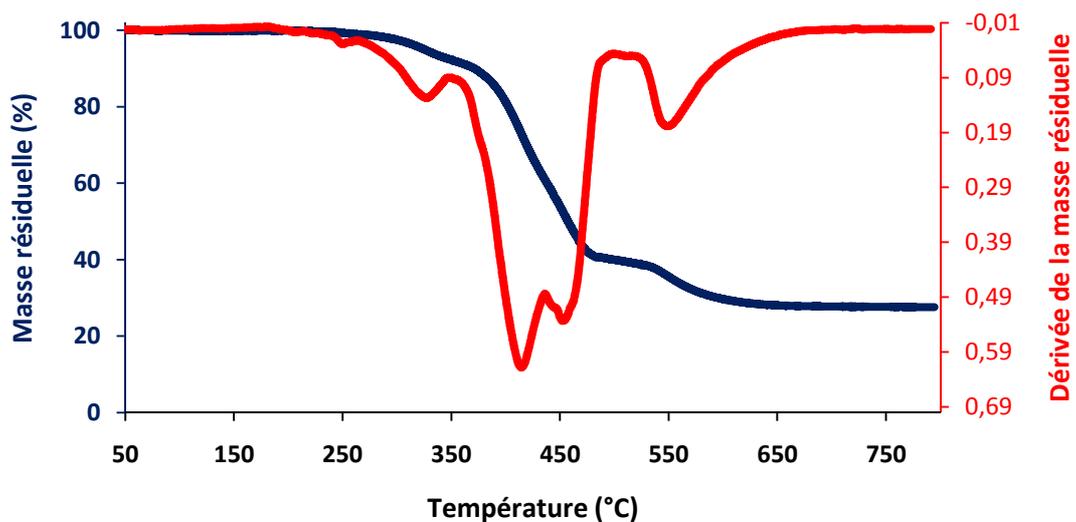


Figure 86. Courbes ATG et DTG à 10 °C/min sous air de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230

Une perte de masse relativement faible (environ 7 %) est observée entre 250 °C et 340 °C, avec un maximum de vitesse de perte de masse à 320 °C. Trois autres étapes de dégradation sont observées entre 340 °C et 430 °C, entre 430 °C et 500 °C et entre 500 °C et 685 °C, avec des maxima de la vitesse de perte de masse à 410 °C, 450 °C et 540 °C. Le matériau carboné produit se décompose complètement au dessus de 685 °C pour former un résidu stable de 27 %.

Selon *U. Braun*⁷⁹, le modèle de décomposition de la formulation PA66 – FV – OP1230 est représenté par le mécanisme schématisé sur la Figure 87. L'interaction avec le polymère est modérée, il agit en phase gaz comme inhibiteur de flamme.

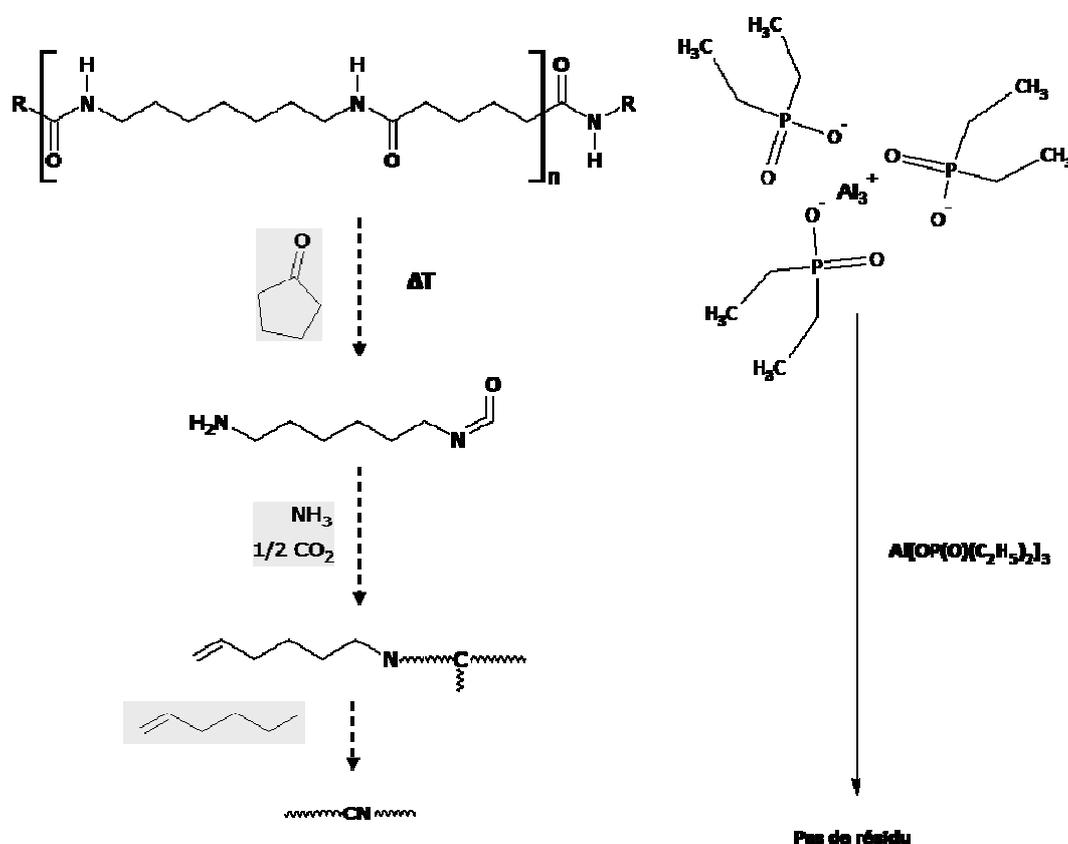


Figure 87. Modèle de décomposition du PA66 – FV – OP1230

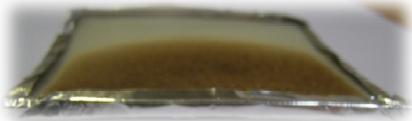
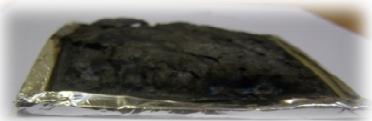
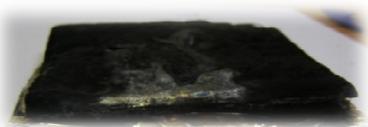
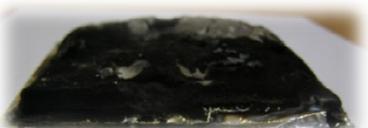
L'étude de la dégradation thermique du PA66 ainsi que la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 réalisée sous air a permis de définir les principales étapes de dégradation. L'ajout d'OP1230 au PA66 affecte la stabilité thermique des deux constituants. Tous deux se dégradent à plus basse température. La structure de la couche protectrice développée doit provoquer l'amélioration des performances feu caractérisées.

La partie suivante sera donc consacrée à la caractérisation de la structure qui se développe dans les conditions d'un feu d'un point de vue chimique et physique.

II.2.2.2 EVOLUTION DE LA STRUCTURE PROTECTRICE POUR LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 DANS LES CONDITIONS PROCHES D'UN INCENDIE

L'évolution de la structure qui se développe lors des principales étapes de dégradation de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 sous un flux de chaleur de 50 kW/m² peut être observée avec les photographies présentées dans le Tableau 16. Comme précédemment, une croûte se développe après inflammation de l'échantillon du matériau. Une couche noire recouvre le dessus de l'échantillon sous la croûte.

Tableau 16. Dégradation de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 par calorimètre à cône

Avant ignition		
Après ignition		
Au pic de RHR		
Avant extinction		
Fin		

Comme pour la formulation sans agent retardateur de flamme, le matériau est légèrement dégradé en surface. Le spectre IRTF avant ignition (Figure 88) montre la présence de polymère non dégradé et du phosphinate d'aluminium. En effet, les bandes d'absorption des groupements alkyles de l'OP1230 sont respectivement situées à 2920 cm^{-1} et 2854 cm^{-1} pour les bandes d'élongation asymétrique et symétrique des CH_3 , à 1368 cm^{-1} et 1410 cm^{-1} pour les bandes de déformation des CH_3 et à 1456 cm^{-1} pour la bande de cisaillement des CH_2 . Les bandes d'absorption localisées à 1266 cm^{-1} sont caractéristiques de la liaison P-éthyl, à 1070 cm^{-1} , de la liaison P-O et à 776 cm^{-1} de la fonction phosphinate. Les bandes d'absorption d'élongation $\nu(\text{N-H})$ des liaisons N-H des amides à 3290 cm^{-1} et 3072 cm^{-1} , la bande d'absorption d'élongation $\nu(\text{C=O})$ des liaisons C=O des amides à 1630 cm^{-1} et la bande d'absorption d'élongation $\nu(\text{N-H})$ des amides à 1529 cm^{-1} sont caractéristiques du PA66 et montrent qu'il n'est pas dégradé.

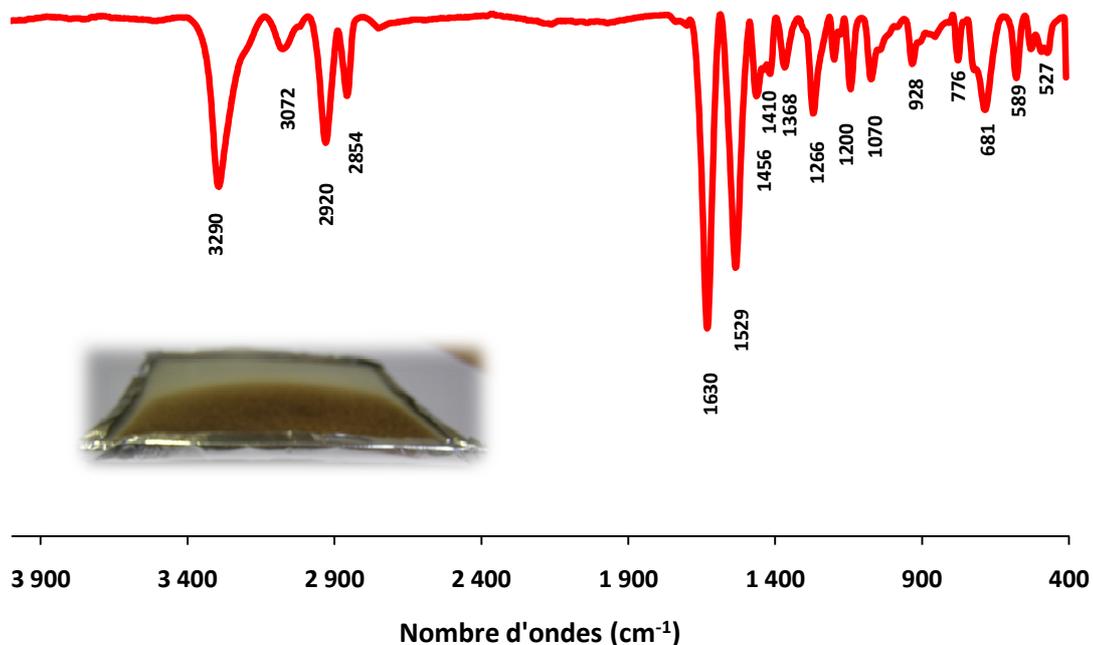


Figure 88. Spectre IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 avant ignition

Entre l'aspect de l'échantillon avant et après ignition, une différence sur la composition du matériau est observée : une croûte noire à la surface puis une zone noire un peu dégradée (structure intermédiaire) ainsi qu'une zone où le polymère ne semble pas être dégradé (structure interne). (Figure 89)

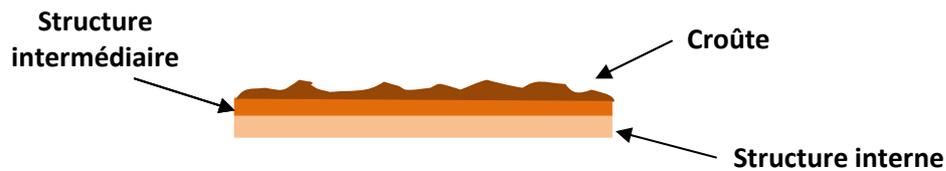


Figure 89. Schéma de la structure de l'échantillon formée après exposition au calorimètre à cône

La croûte formée à la surface de l'échantillon est caractérisée par la présence de polymère dégradé. La bande d'absorption caractéristique des liaisons N-H située à 3290 cm^{-1} et les bandes d'absorption caractéristique des liaisons C=O et N-H des amides à 1633 cm^{-1} et 1532 cm^{-1} ne sont plus visibles (Figure 90). En dessous de la croûte, la dégradation en surface est peu importante. Le spectre est identique à celui du polymère non dégradé. Les bandes d'absorption correspondent à celles du PA66 et de l'OP1230 (les liaisons N-H (3290 cm^{-1}), les liaisons C-H (2929 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} et 1366 cm^{-1}) et les amides (1634 cm^{-1} = amide I et 1532 cm^{-1} = amide II) ainsi que les fonctions phosphinates (1071 cm^{-1})). Le spectre IRTF de la structure interne est, quand à lui, identique au spectre obtenu avant ignition, les liaisons associées au polymère et à l'OP1230 sont présentes.

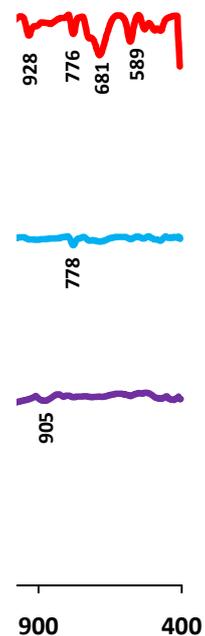


Figure 90. Spectres IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 après ignition

Au pic de RHR, seules deux parties sont observées, la croûte en surface et la structure interne en dessous. Le spectre IRTF de la croûte est mal défini, la composition de la croûte reste inchangée par rapport à celle de l'échantillon précédent. Le matériau qui constitue la surface sous la croûte présente des pics similaires à la structure interne lors de l'étape précédente. Les bandes d'absorption correspondent à celles du PA66 et de l'OP1230 (les liaisons C-H (2920 cm^{-1} , 2858 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} et 1366 cm^{-1}) et les amides (1643 cm^{-1} = amide I et 1523 cm^{-1} = amide II) ainsi que les fonctions phosphinates (1095 cm^{-1})) (Figure 91)

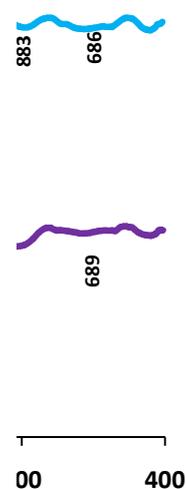


Figure 91. Spectres IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 au pic de RHR

La composition du matériau juste avant extinction et en fin de combustion (Figure 92 et Figure 93) est identique, tout le polymère serait décomposé, les signaux caractéristiques du PA66 sont soit absents ou non visibles par la spectroscopie infrarouge. Les espèces phosphorées ont, quant à elle évolué, il n'y a plus de pics caractéristiques des fonctions phosphinates. Cependant, des bandes d'absorption vers 1111 cm^{-1} apparaissent, celles-ci indiqueraient la formation d'aluminophosphates.



Figure 92. Spectre IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 avant extinction

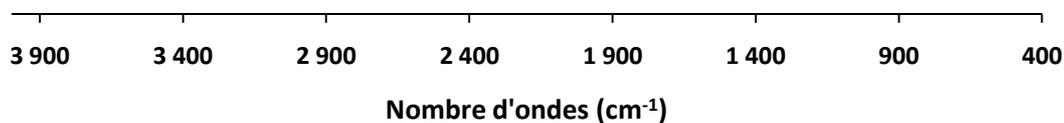
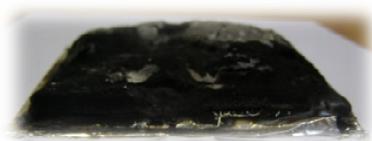
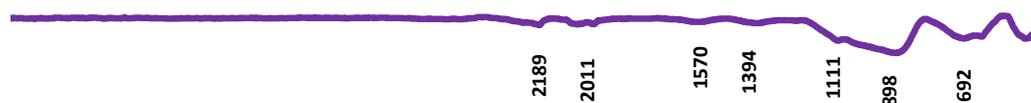


Figure 93. Spectre IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 en fin de combustion

La Figure 94 présente les spectres RMN ^{13}C de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 traitée aux temps caractéristiques de sa dégradation. On retrouve les pics caractéristiques du PA66, la fonction carbonyle (C=O) à 175 ppm et les carbones aliphatiques entre 20 ppm et 50 ppm ainsi que les pics correspondant aux aliphatiques de l'OP1230, les CH_3 vers 5 ppm et les CH_2 vers 20 ppm. Entre le spectre avant ignition et celui au pic de RHR, peu de

différences sont observées entre les spectres mis à part l'apparition d'un signal peu intense autour de 130 ppm correspondant aux carbones aromatiques de la structure carbonnée, révélant que la dégradation de la formulation a commencé. La dégradation de la formulation est complète juste avant extinction de l'échantillon. En effet, les carbones aliphatiques (entre 20 ppm et 50 ppm) disparaissent et le pic attribuable à la formation du char gagne en intensité (vers 130 ppm). Les groupements alkyles des phosphinates (5 ppm et 20 ppm) ne sont également plus détectés.

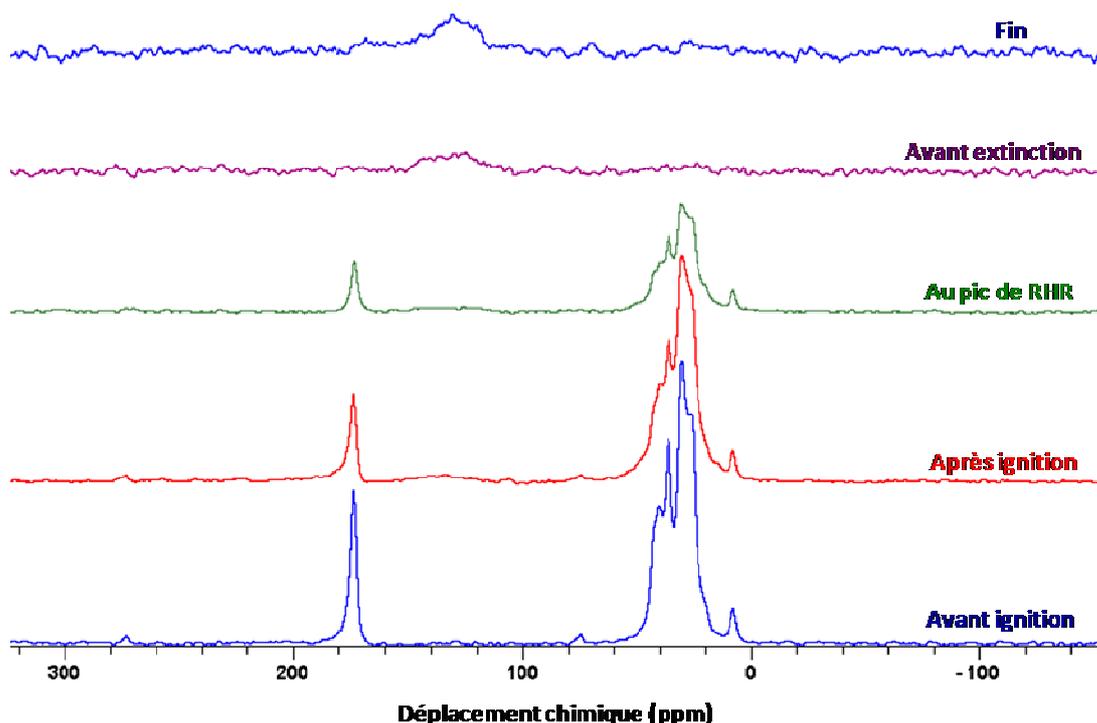


Figure 94. Spectres RMN CPMAS ^{13}C des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230

La Figure 95 présente le spectre RMN ^{31}P des résidus après traitement thermique. La dégradation des espèces phosphorées ne commence qu'avant extinction de l'échantillon avec l'apparition d'une bande de résonance vers -30 ppm qui correspondrait à la formation d'aluminophosphates et/ou de silicophosphates. Jusqu'à ce moment, le spectre se compose d'un massif de deux pics entre 38 ppm et 42 ppm. Ces pics sont caractéristiques de sites Q_0 de type phosphinates ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P(O)-O-}$).

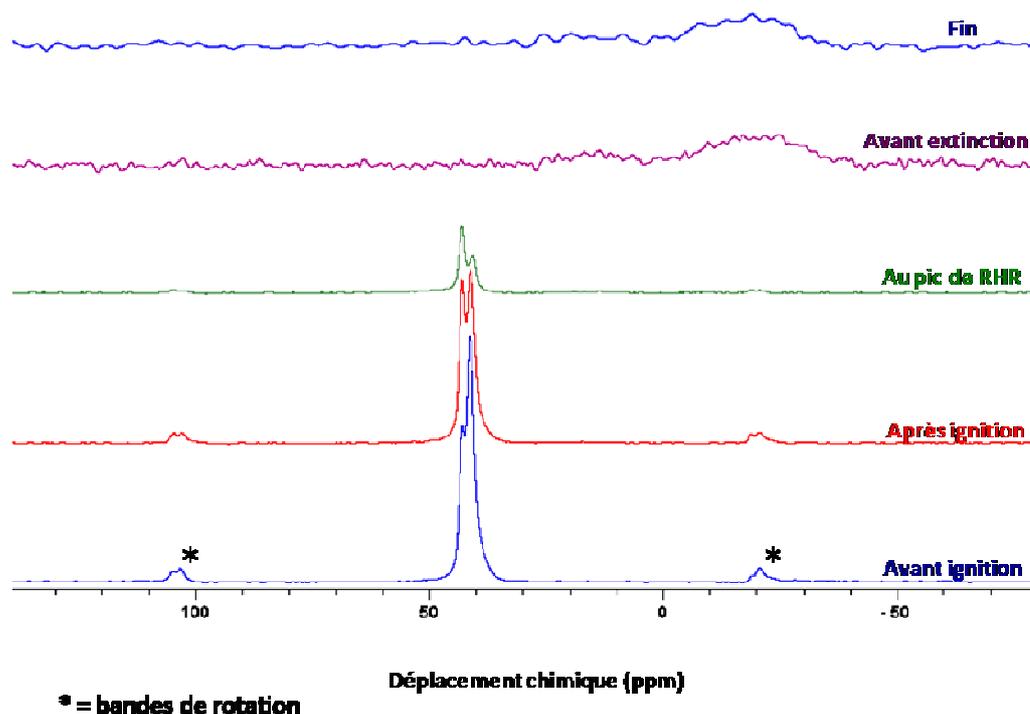


Figure 95. Spectres RMN CPMAS ^{31}P des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230

Les spectres obtenus en RMN ^{27}Al des résidus de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 viennent compléter l'analyse par la RMN ^{31}P (Figure 96 et Figure 97). Avant ignition, le spectre ne présente qu'un seul site (bande présentant une faible largeur à mi-hauteur) situé à -12 ppm qui est attribuable à des cations Al^{3+} présentant une géométrie octaédrique et possédant des atomes de phosphore dans leur seconde sphère de coordination¹⁹⁹. Les aluminiums octaédriques sont généralement détectés entre 0 ppm et 22 ppm dans les aluminates et les oxydes d'aluminium mais la présence de l'atome de phosphore provoque un déplacement vers les champs forts. Ceci est probablement dû au fait que l'atome de phosphore est plus électronégatif que celui de l'aluminium. Cette espèce reste stable jusqu'au pic de RHR dans le cas de la plaque et n'est plus détectée dans le char dès l'ignition. Elle se dégrade pour donner de nouvelles espèces. Dans le char, trois sites distincts à -16 ppm, 18 ppm et 58 ppm sont détectés. La largeur des bandes de ce spectre semble indiquer l'obtention d'un réseau amorphe proche de celui des verres. Le signal à -16 ppm correspond à la présence d'aluminium octaédrique (unité AlO_6) connecté par des ponts Al-O-P. L'attribution de la bande centrale vers 18 ppm est plus délicate. Elle peut être due également à des atomes d'aluminium octaédriques mais, dans ce cas ci, ces unités sont soit isolées soit partiellement connectées via des liaisons Al-O-Al et ont donc une seconde sphère de coordination de phosphore incomplète. Des atomes d'aluminium

pentaédrique ont également déjà été identifiés dans cette gamme de déplacements chimiques. Le dernier signal apparaissant vers 58 ppm est caractéristique de la formation d'unité AlO_4 dans une structure alumine. En fin de combustion, les unités AlO_4 sont principalement détectées.

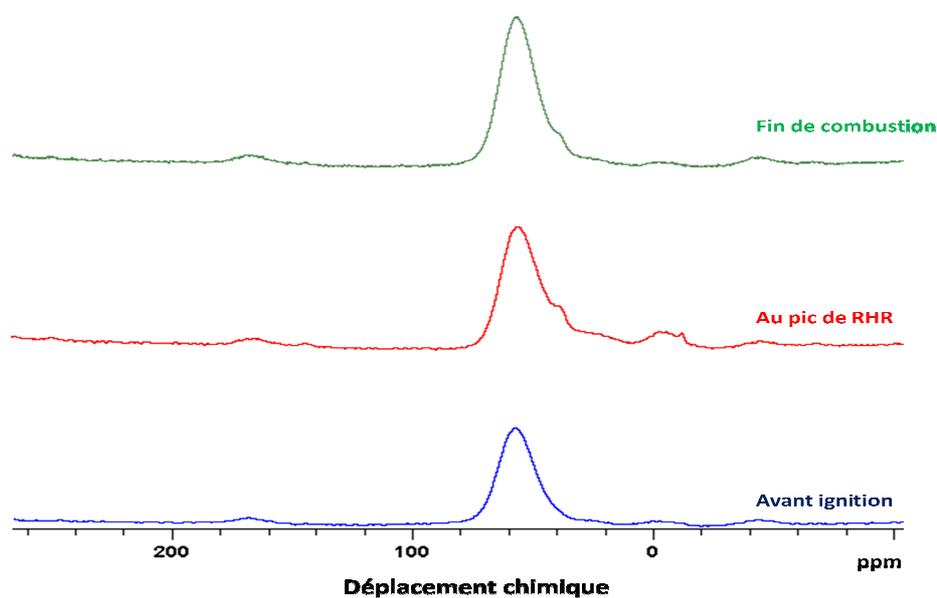


Figure 96. Spectres RMN CPMAS ^{27}Al des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 (char)

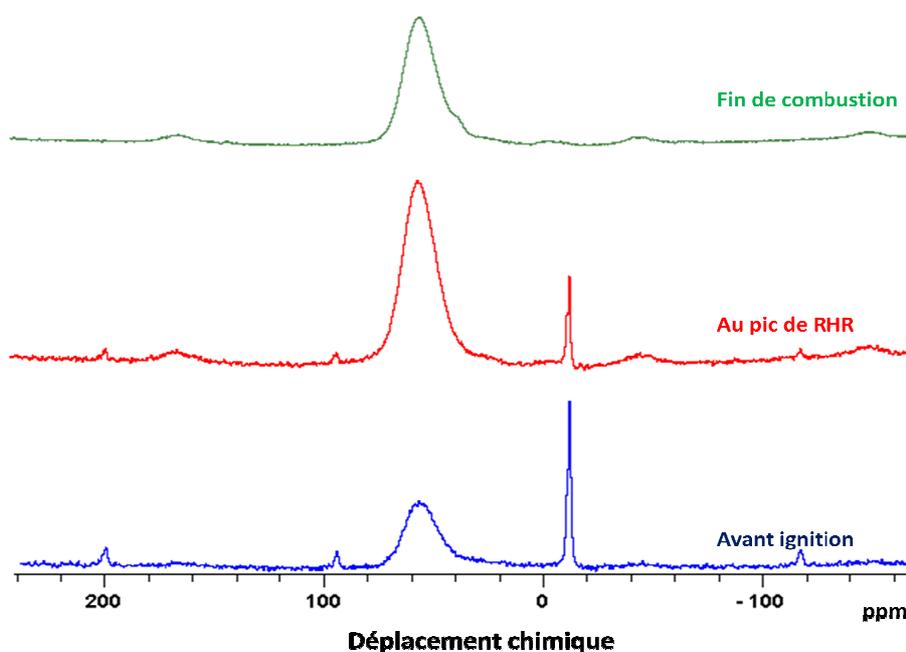


Figure 97. Spectres RMN CPMAS ^{27}Al des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 (plaque)

L'évolution de la structure protectrice et des espèces chimiques formées (schématisée sur la Figure 98) permet d'expliquer le mécanisme de protection pour la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 soumise à un flux de chaleur de 50 kW/m². Lorsque le matériau PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 est exposé à la source de chaleur, une croûte se forme immédiatement en surface. Cette croûte serait constituée de PA66 dégradé, de char, de phosphinates ainsi que des AlPO₄ et/ou des silicophosphates et participerait à la protection du matériau. Elle jouerait le rôle de barrière au dégagement des gaz de dégradation : ceux-ci sont piégés sous la croûte et sont relargués, petit à petit, à travers cette structure expansée qui régulerait la libération des gaz. La partie de l'échantillon sous la croûte est donc, de ce fait peu dégradée au début de l'expérience.

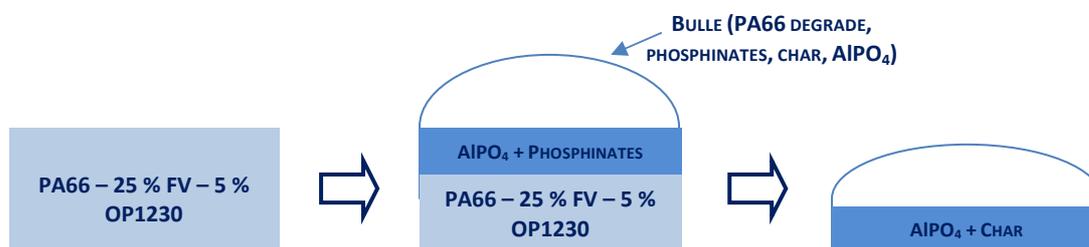


Figure 98. Schéma de l'évolution de la structure du PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 après traitement thermique au calorimètre à cône

La formation de cette barrière n'empêche pas la dégradation totale de la partie organique du matériau qui conduirait à des résidus composés d'AlPO₄ et/ou de silicophosphates et de char en fin d'expérience.

L'amélioration des performances feu peut être obtenue en augmentant le taux d'OP1230 dans la matrice polymère. Cependant, le fait d'augmenter la quantité de charge induit un coût et modifie les propriétés mécaniques du polymère. C'est pourquoi, pour un faible taux d'agents retardateurs de flamme, le traitement de surface par des couches minces de polymère a été associé au traitement en masse dans le chapitre suivant. En effet, l'utilisation d'un revêtement pour conférer un comportement « retard au feu » à un matériau est, dans le principe, une des méthodes les plus simples et les plus efficaces. Cette dernière permet, en effet, de préserver ses caractéristiques intrinsèques. De plus, il est essentiel que les propriétés ignifuges se situent en surface, lieu de l'inflammation. De nombreuses techniques sont utilisées pour l'élaboration des revêtements en surface. Deux méthodes ont été retenues lors de cette étude afin d'améliorer le comportement au feu du PA66.

CHAPITRE IV

IGNIFUGATION DU POLYAMIDE 6,6 PAR TRAITEMENT DE SURFACE

I	DEPOTS ORGANOSILICES ASSISTES PAR PLASMA FROID	136
I.1	ANALYSE CHIMIQUE DU DEPOT ORGANOSILICE	139
I.2	CARACTERISATION DE SURFACE DES MATERIAUX.....	142
I.3	PERFORMANCES FEU DES MATERIAUX.....	143
II	REVÊTEMENTS INTUMESCENTS.....	149
II.1	CARACTERISATION DE L'ADHERENCE DES REVETEMENTS INTUMESCENTS	149
II.2	PERFORMANCES FEU DES MATERIAUX.....	151
II.3	ANALYSE CHIMIQUE DU PYROPLAST HW.....	159
II.4	PROCESSUS DE PROTECTION DANS LES CONDITIONS PROCHES D'UN INCENDIE	163

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à l'ignifugation du PA66 grâce à un revêtement en couche mince d'un film organosilicé, déposé à l'aide d'un plasma froid post-décharge. La seconde partie a trait aux performances feu apportées au PA66 recouvert d'un revêtement intumescent en couche épaisse après activation de la surface par flammage.

I DEPOTS ORGANOSILICES ASSISTES PAR PLASMA FROID

Dans un premier temps, un plan d'expériences a été réalisé afin d'optimiser le procédé de dépôt en termes d'épaisseur. La PECVD, détaillée dans le Chapitre II, a été employée pour effectuer les dépôts sur le PA66. Pour cela, les paramètres présentés dans le Tableau 17 ont été fixés et échelonnés sur deux niveaux, un niveau inférieur et un niveau supérieur.

Tableau 17. Paramètres du plan d'expériences

	Niveau -1	Niveau +1
Puissance du générateur micro-ondes (Watts)	800	1000
Débit O₂ (mL/min)	75	150
Débit N₂ (mL/min)	2500	4500
Débit TMDSO (mL/min)	7	15
Distance injecteur – substrat (mm)	200	250
Temps de prétraitement (min)	5	10
Temps de traitement (min)	20	40

De ces paramètres, une matrice composite de 16 expériences, présentée dans le Tableau 18, a été mise en place et différents tests de caractérisation de surface (angle de contact, adhérence et épaisseur) ont été utilisés comme réponse afin de dégager les conditions optimales du dépôt.

Tableau 18. Matrice composite

N°	Débit O ₂ (ml/min)	Débit N ₂ (ml/min)	Débit TMDSO (ml/min)	Distance injecteur/substrat (mm)	Puissance du générateur (Watts)	Temps de prétraitement (min)	Temps de traitement (min)
1	150	4500	7	250	800	5	20
2	150	2500	15	250	1000	5	40
3	150	4500	15	250	1000	10	40
4	75	2500	15	200	1000	10	40
5	150	2500	15	200	1000	5	20
6	75	4500	7	250	800	10	40

7	150	4500	15	200	800	5	40
8	75	4500	7	200	1000	5	40
9	75	4500	15	200	800	10	20
10	150	2500	15	250	800	10	20
11	75	2500	7	250	1000	10	20
12	75	2500	7	200	800	5	20
13	75	4500	15	250	1000	5	20
14	75	2500	15	250	800	5	40
15	150	2500	7	200	800	10	40
16	150	4500	7	200	1000	10	20

Le Tableau 19 et la Figure 99 donnent les résultats obtenus pour les essais de caractérisation de surface. Les mesures d'angle de contact à l'eau distillée caractérisent l'énergie libre de surface des solides dont dépendent la plupart des propriétés de surface telles que la mouillabilité ou l'adhérence. L'angle de contact, constant quelle que soit l'épaisseur du revêtement, augmente de 20 % à 25 % par rapport au PA66 non traité (79,1°). Une amélioration de l'hydrophobicité est donc ainsi notée.

Tableau 19. Caractérisation de surface (Epaisseur, angle de contact et adhésion) en fonction des conditions expérimentales

N°	Epaisseur (µm)	Adhésion	Angle de contact (°)
1	0.9	5B	85.9
2	5.5	2B	102.8
3	11.7	0B	95.8
4	7.8	2B	100.4
5	2.6	4B	94.2
6	0.8	5B	90.4
7	6.8	3B	96.4
8	2.5	5B	93.7
9	3.6	1B	94.4
10	1.7	4B	98.9
11	1.6	5B	88.1
12	0.9	5B	87.4
13	13.1	3B	97.3
14	4.7	3B	96.1
15	2	5B	86.6
16	1.2	5B	93.4

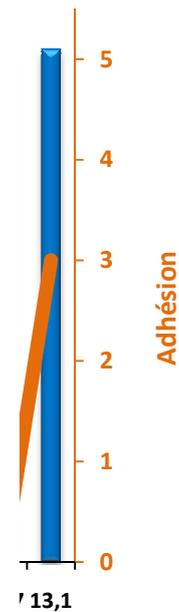


Figure 99. Evolution de l'angle de contact à l'eau et de l'adhérence en fonction de l'épaisseur

Une diminution de la force d'adhésion est notée pour les films épais. En effet, pour des épaisseurs supérieures à $2,6 \mu\text{m}$, on passe d'un classement 5B - 4B à un classement allant de 3B à 0B (5B étant le meilleur classement). La Figure 100 présente la photographie de l'image obtenue au MEB lorsque l'épaisseur atteint $13 \mu\text{m}$, le film organosilicé se délamine. Des couches organosilicées, dites structures de croissance de type « chou-fleur »¹⁶⁴ sont observées en surface de l'échantillon.

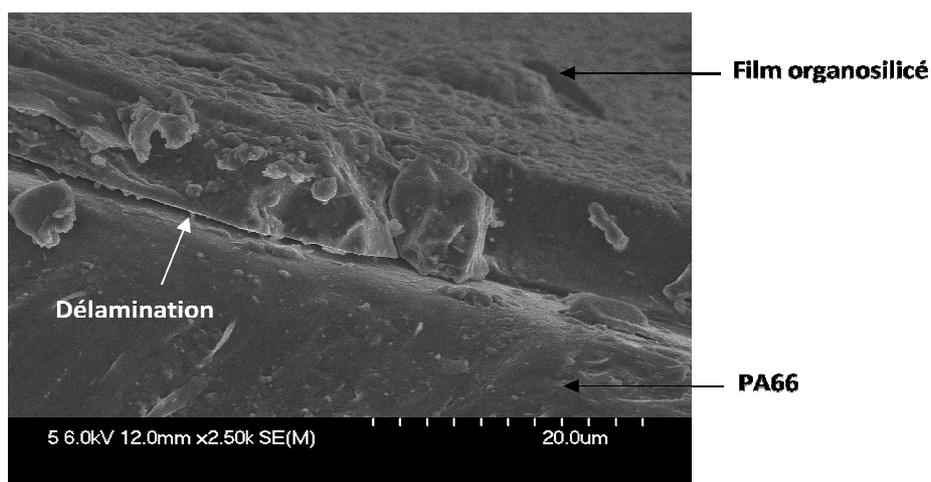


Figure 100. Photographie de l'image obtenue au MEB pour l'échantillon revêtu de $13 \mu\text{m}$

Aucune tendance n'est sortie du plan d'expérience mis à part la relation entre l'épaisseur et l'adhésion, c'est pourquoi quatre expériences ont été choisies pour la suite de cette étude

avec comme paramètre discriminant l'épaisseur du film. Les échantillons étudiés correspondent aux épaisseurs de dépôts suivantes : 1,2 μm ; 2,6 μm ; 6,8 μm et 11,7 μm afin d'évaluer les performances obtenues avec des épaisseurs de revêtement distinctes.

I.1 ANALYSE CHIMIQUE DU DEPOT ORGANOSILICE

Les Figure 101 et Figure 102 présentent respectivement les spectres IRTF du TMDSO (1,1,3,3-Tétraméthylidisiloxane) et du dépôt organosilicé d'une épaisseur de 6,8 μm . Cette épaisseur a été choisie afin d'avoir suffisamment de revêtement à analyser et du fait de la délamination du dépôt pour une épaisseur plus élevée.

Le spectre IRTF du dépôt présente différentes bandes d'absorption regroupés dans le Tableau 20. Les groupements principalement présents sont les groupements $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ et Si-O-Si . Les bandes d'élongation asymétrique et symétrique des CH_3 ($\nu(\text{CH}_3)$)²⁰⁰ se situent respectivement à 2960 cm^{-1} et 2910 cm^{-1} , les bandes de torsion asymétrique et symétrique des CH_3 ($\delta(\text{CH}_3)$)^{201,202} sont respectivement localisées à 1410 cm^{-1} et 1255 cm^{-1} et les bandes de torsion des CH_3 ($\delta(\text{CH}_3)$)^{201,202,203} ainsi que les bandes d'élongation ($\nu(\text{Si-C})$) sont comprises entre 700 cm^{-1} et 900 cm^{-1} . La bande d'élongation ($\nu(\text{Si-O-Si})$)^{201,204} asymétrique, localisée entre 950 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} , présente une intensité maximale. Toutes ces liaisons proviennent du monomère TMDSO (Figure 101). Par conséquent, le dépôt est essentiellement une structure polysiloxane.

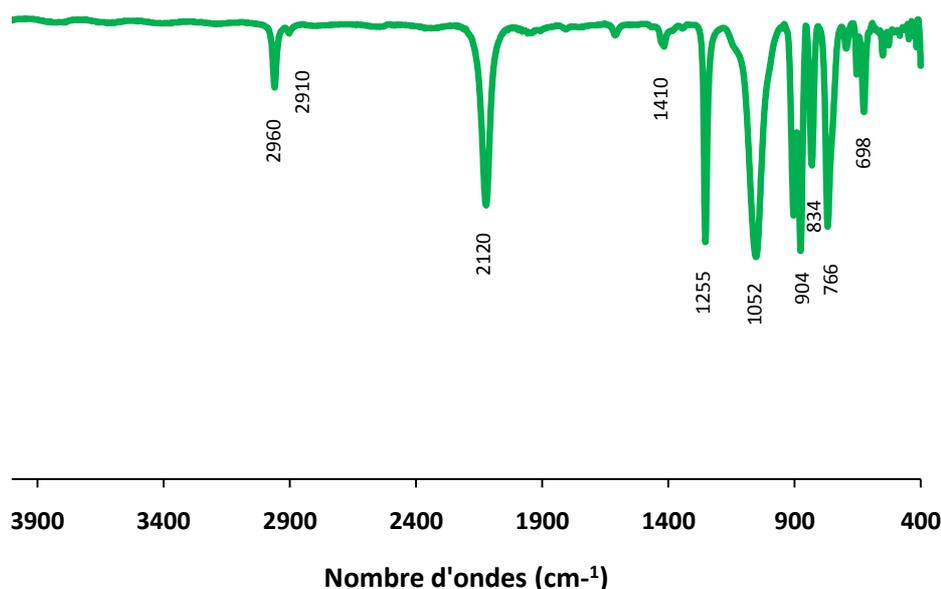
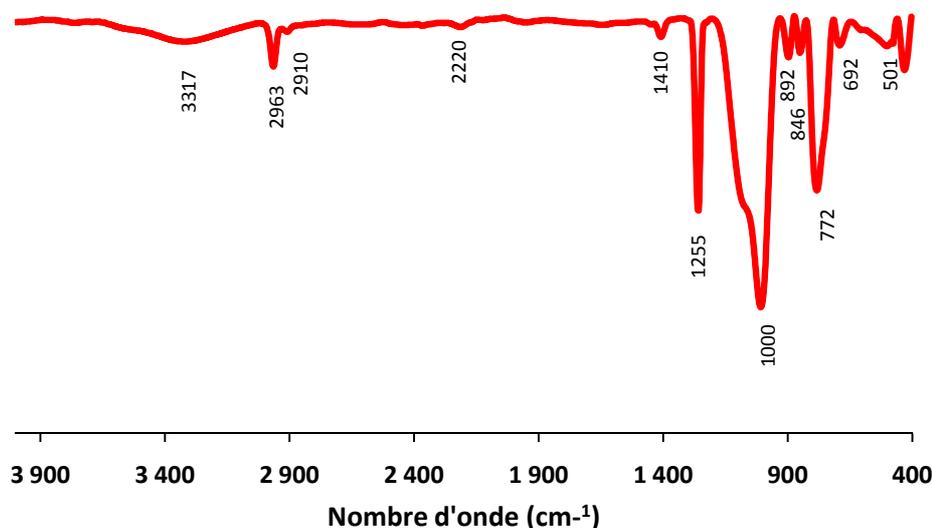


Figure 101. Spectre IRTF du TMDSO

Tableau 20. Bandes d'absorption observées pour le dépôt organosilicé

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3317	v(OH) dans Si-OH liés
2963	v(CH ₃) _{as}
2910	v(CH ₃) _s
2220	v(Si-H)
1410	δ(CH ₃) _{as} dans Si-(CH ₃) _x
1255	δ(CH ₃) _s dans Si-(CH ₃) ₂
1000	v(Si-O-Si) _{as}
892	δ(CH ₃)
842	v(Si-C) dans Si-(CH ₃) ₂
772	δ(CH ₃)
692	v(Si-C) dans Si-(CH ₃) ₂
501	v(Si-C)

Pour le dépôt organosilicé (Figure 102), une bande d'absorption située à 3317 cm⁻¹ apparaît en plus des groupements cités ci-dessus, elle est attribuée à v(OH)^{201,205} dans un groupement Si-OH. La bande d'absorption v(Si-H)²⁰¹ est localisée à 2220 cm⁻¹, de très faible intensité, provient du TMDSO. La diminution de l'intensité de cette dernière par rapport à son intensité dans le spectre du TMDSO indique que la première étape de polymérisation consiste en l'élimination d'un atome d'hydrogène labile par un atome d'azote. Quel que soit le mécanisme de formation des films, les radicaux sont principalement responsables de la polymérisation à cause de leur grande concentration relative.

**Figure 102.** Spectre IRTF du dépôt organosilicé

La spectroscopie RMN ^{29}Si présente un grand intérêt dans l'acquisition d'informations supplémentaires au sujet de la structure des espèces, en complément de l'IRTF.

Le spectre RMN ^{29}Si du dépôt organosilicé obtenu après traitement au plasma froid est présenté sur la Figure 103. Celui-ci comporte une multitude de pics répertoriés dans le Tableau 21 et révèle la présence de structures de type M, D et T.²⁰⁶ La présence de la liaison Si-H sur le spectre RMN est compatible avec le résultat obtenu en infrarouge.

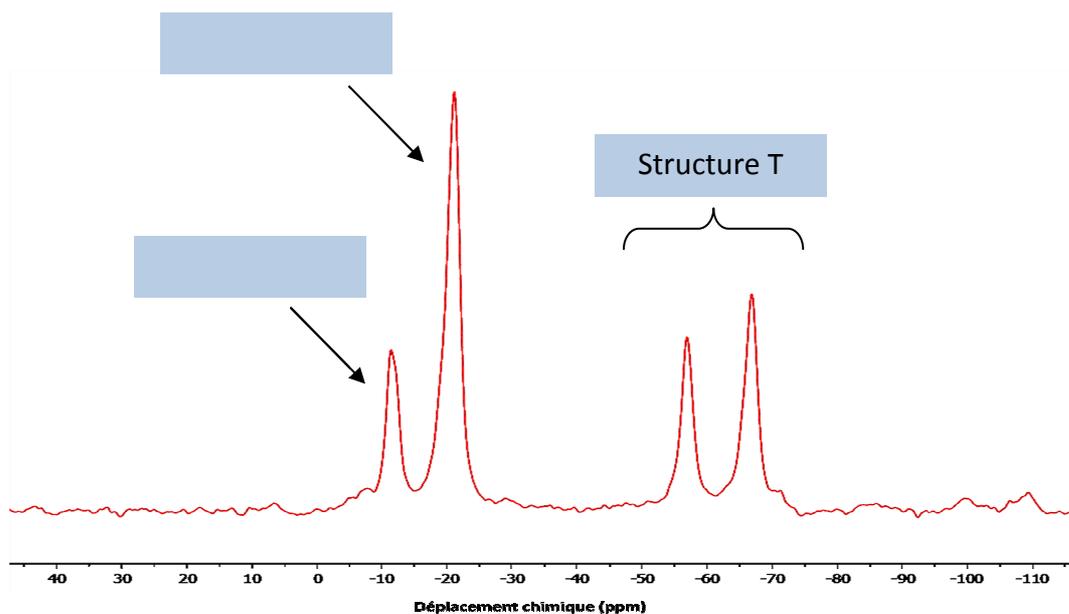
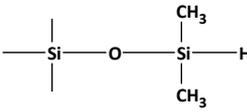
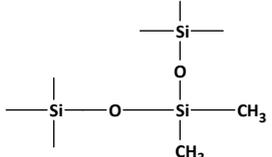
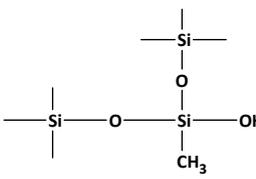
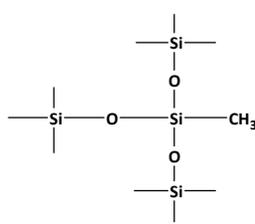
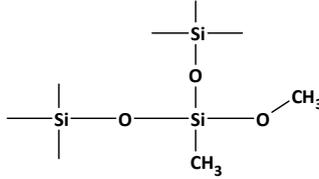


Figure 103. Spectre RMN ^{29}Si du dépôt organosilicé

Tableau 21. Structures correspondants aux déplacements chimiques des pics obtenus en RMN ^{29}Si

Déplacements chimiques (ppm)			
-11,5	-21,2	-56,9	-66,8
 <p>Structure M (SiO)Si*(H)(CH₃)₂</p>	 <p>Structure D² (SiO)₂Si*(CH₃)₂</p>	 <p>Structure T² (SiO)₂Si*(OH)(CH₃)</p>	 <p>Structure T³ (SiO)₃Si*(CH₃)</p>
		 <p>Structure T² (SiO)₂Si*(OCH₃)(CH₃)</p>	

Ces différentes techniques d'analyse ont permis de confirmer la structure de type polysiloxane du dépôt organosilicé.

I.2 CARACTERISATION DE SURFACE DES MATERIAUX

Le Tableau 22 rapporte les résultats de caractérisation de surface (mouillabilité, épaisseur, adhérence et brillance) des échantillons de PA66 non traités et traités par plasma froid. La valeur de l'angle de contact augmente d'environ 15° par rapport au polymère non revêtu. La surface est donc plus hydrophobe que le PA66 non traité.

Tableau 22. Angle de contact, adhésion et brillance en fonction de l'épaisseur déposée sur le PA66

	Epaisseur du dépôt (μm)				
	0	1,2	2,6	6,8	11,7
Angle de contact ($^{\circ}$)	79,1	93,4	94,2	96,4	95,8
Adhésion	-	4B	5B	2B	1B
Brillance	62	55	16	5	3

La mesure de brillance a été effectuée pour corréliser la brillance avec l'épaisseur du dépôt. Plus le film est épais, plus l'échantillon est mat (Figure 104). Cette méthode développée dans notre laboratoire est intéressante car elle permet d'estimer rapidement et à très faible coût, l'épaisseur des dépôts, même si elle est moins précise que la profilométrie.

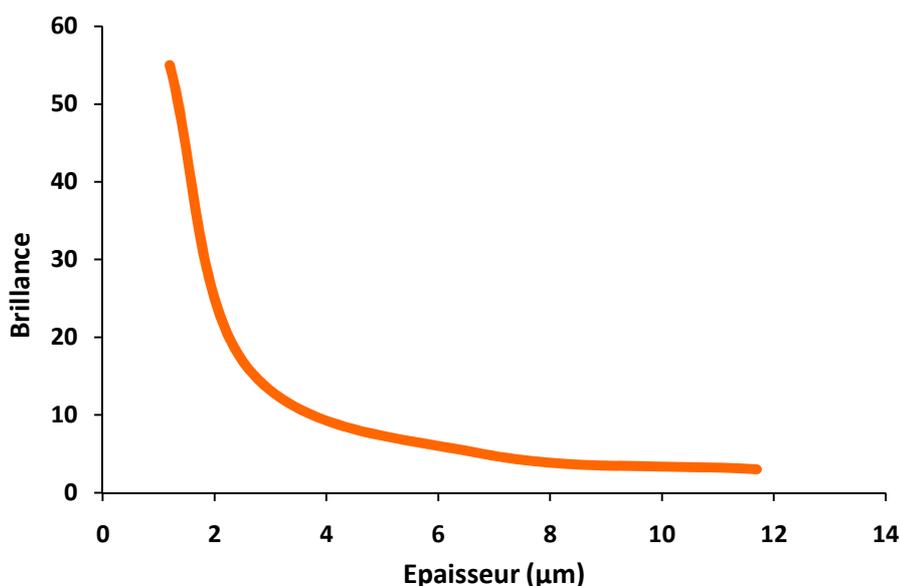


Figure 104. Evolution de la brillance en fonction de l'épaisseur du dépôt

La Figure 105 illustre l'observation par microscopie optique des substrats revêtus du film organosilicé après le test d'adhérence. Plus le film est épais, plus l'adhérence semble être mauvaise, ce qui rejoint les résultats du plan d'expériences. En effet, comme il a été vu dans le plan d'expériences, plus l'épaisseur du revêtement augmente, plus le dépôt s'écaille et se délamine.

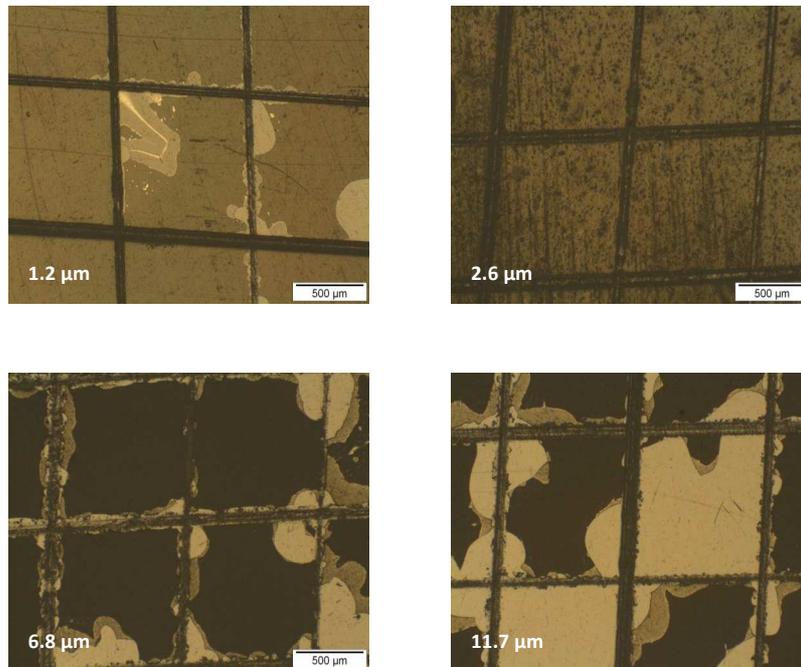


Figure 105. Photographies des substrats revêtus après le test d'adhérence par microscopie optique

Suite aux caractérisations de surface des dépôts effectués par profilométrie, par détermination de l'adhérence du dépôt sur le substrat et par mesure de la mouillabilité du revêtement, l'évaluation du comportement au feu des plaques de PA66 revêtues de dépôts organosilicés sera abordée dans la partie suivante.

I.3 PERFORMANCES FEU DES MATERIAUX

I.3.1 PERFORMANCES FEU DU PA66 REVETU PAR UN DEPOT ORGANOSILICE

Les performances ignifuges des films déposés sur le PA66 ont été évaluées en utilisant le LOI, le GWFI et les mesures au calorimètre à cône. Le Tableau 23 présente les valeurs de LOI et les résultats au fil incandescent déterminés à 960 °C pour des échantillons de PA66 (épaisseur de 1 mm).

L'essai au fil incandescent est utilisé pour simuler l'effet de la chaleur qui pourrait apparaître dans l'appareillage électrique comme défaut de fonctionnement. L'essai au fil incandescent pour le PA66 traité n'est pas validé à 960 °C : une mince barrière protectrice silicée est formée pendant les premières secondes mais une fois que cette barrière a été franchie, l'échantillon est complètement brûlé car il n'est pas ignifugé dans la masse pour arrêter la propagation de flamme.

Le LOI du PA66 revêtu est fortement améliorée : il augmente dès que l'épaisseur du film atteint 1,2 μm . Une valeur maximum de 36 % est obtenue pour une épaisseur de film de 6,8 μm . Par conséquent, d'après cet essai, le dépôt organosilicé tend à améliorer les propriétés ignifuges du PA66.

Tableau 23. LOI et GWFI en fonction de l'épaisseur du revêtement pour le PA66

	Epaisseur (μm)				
	0	1,2	2,6	6,8	11,7
LOI (%)	21 – 22	27 – 28	29 – 30	36 – 37	34 – 35
GWFI (960°C)	Non	Non	Non	Non	Non

La Figure 106 montre les échantillons au LOI et au LOI+1. Pour une valeur de concentration en oxygène correspondant au LOI, la combustion s'arrête plus vite après inflammation et l'échantillon brûle seulement sur une hauteur de moins de 1 cm. Quand la concentration en oxygène correspond au LOI+1, le matériau se dégrade plus rapidement, produisant un résidu carboné plus important qui présente peu de résistance. Le résidu carboné obtenu a des dimensions relativement semblables à celles de l'échantillon initial mais il reste seulement un fin squelette carboné. Une remarque intéressante est qu'une sorte de « croûte » silicée est formée sur la surface du PA66, celle-ci semble permettre d'éviter l'écoulement externe de l'échantillon : c'est comme si le PA66 fondait à l'intérieur de cette « croûte ».

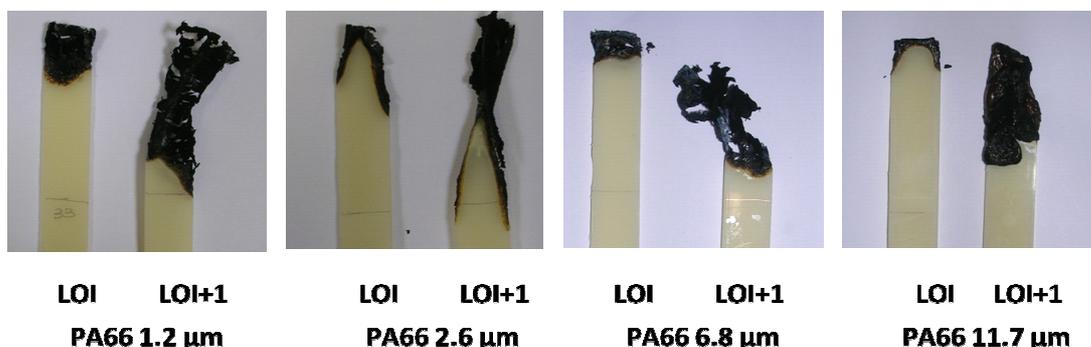


Figure 106. Photographies des échantillons revêtus après le test LOI

Les courbes montrant l'évolution du RHR des matériaux revêtus sont comparées sur la Figure 107 au comportement au feu du PA66 non traité. Pour le PA66 non traité, un fin film carboné se développe à la surface du matériau avant ignition. La courbe de RHR correspondant au PA66 non traité peut être décomposée en une étape. Vers 75 s, le matériau se dégrade pour libérer les gaz inflammables dans une quantité suffisante de sorte que leur mélange avec l'air soit initié par l'arc électrique de l'électrode. La combustion commence par la libération d'un débit calorifique important (augmentation rapide du RHR). Vers 110 s, le dégagement de chaleur reste constant, une valeur plateau est observée jusque 275 s. Au delà de ce temps, la quasi-totalité du polymère a été consommée.

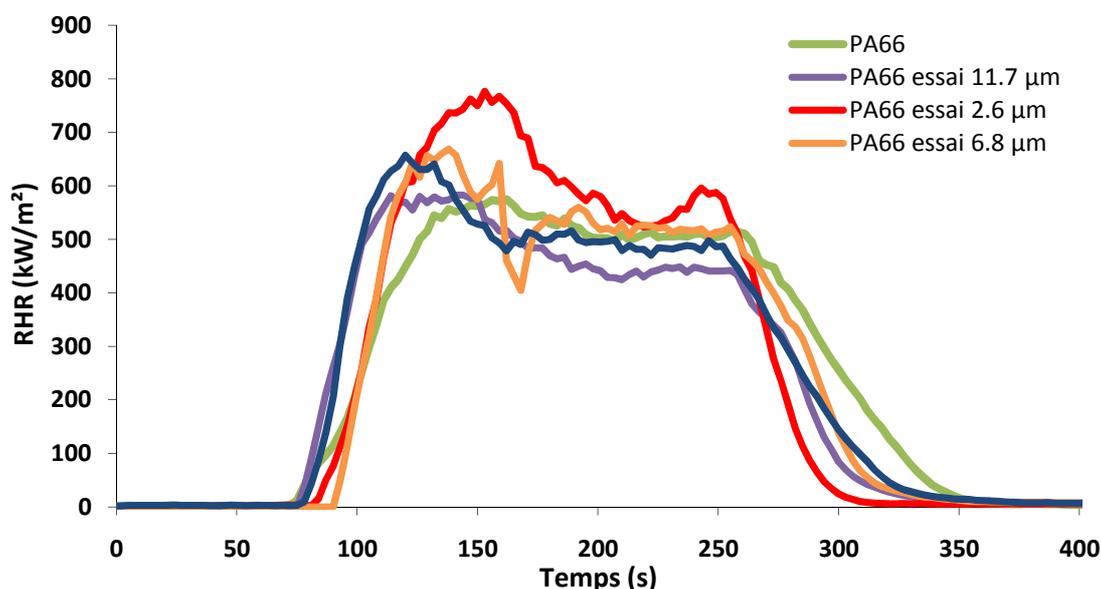


Figure 107. Evolution du RHR en fonction du temps pour le PA66 traité et non traité

Après traitement par plasma froid, deux pics de RHR sont observés. Les échantillons traités s'enflamment approximativement en même temps que le PA66 non traité. Suite à cette inflammation, une couche mince se forme à la surface du matériau. Cette structure ne s'avère pas particulièrement efficace puisqu'elle ne permet pas la réduction du RHR par rapport au polymère non revêtu. Ces résultats sont différents de ceux de A. Quédé¹⁶⁷ sur le PA6 et le PA6 Nano.

L'utilisation des agents retard au feu dans le PA66 est bien connue pour améliorer les propriétés de résistance au feu du matériel. Dans le chapitre précédent, l'agent retardateur de flamme présentant les meilleures propriétés feu a été déterminé. Cependant, en faible quantité, cet agent ignifuge ne confère pas de performances feu optimales. Le PA66

contenant 25 % de fibres de verre et 8 % à 18 % d'OP1230 (PA66 – 25 % FV – OP1230) mène à une classification V-1 à l'essai UL-94. L'idéal serait d'obtenir un classement V-0.

Afin de satisfaire au cahier des charges de l'industriel, une approche innovante, jamais réalisée auparavant, a été développée dans cette étude. Celle-ci consiste à ajouter un traitement de surface sur des substrats contenant un agent retard au feu à faible taux de charge (PA66 – 25 % FV – 8 % OP1230).

I.3.2 PERFORMANCES FEU DU PA66 – 25 % FV IGNIFUGE EN MASSE ET EN SURFACE

Les propriétés ignifuges des films déposés sur le PA66 – 25 % FV – 8 % OP1230 ont été évaluées en utilisant l'essai UL-94. Dans le Tableau 24, les résultats d'essai UL-94 montrent que quel que soit l'épaisseur du film déposé sur le PA66 – 25 % FV, l'échantillon testé est « non classé » (NC). Cependant, un classement V-1 est obtenu pour le PA66 – 25 % FV – 8 % OP1230 jusqu'à 6,8 μm d'épaisseur de dépôt. A partir de 11,7 μm de dépôt, un classement V-0 est obtenu. Ceci montre l'originalité d'associer les deux procédés : en masse et en surface.

Tableau 24. Classification UL-94 en fonction de l'épaisseur du dépôt organosilicé

	Epaisseur (μm)				
	0	1.2	2.6	6.8	11.7
PA66 – 25 % FV	NC	NC	NC	NC	NC
PA66 – 25 % FV – 8 % OP1230	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0

La courbe montrant l'évolution du RHR de la formulation PA66 – 25 % FV – 8 % OP1230 revêtue de 11,7 μm de dépôt organosilicé est comparée sur la Figure 108 à celle de la formulation non traitée. Pour le PA66 – 25 % FV – 8 % OP1230 non traité, un fin film carboné se développe à la surface du matériau avant ignition. La courbe de RHR correspondant à la formulation non traitée se compose d'une seule étape. Vers 78 s, l'ignition du matériau a lieu puis la combustion commence par la libération d'un débit calorifique de 255 kW/m². Vers 240 s, un ralentissement du dégagement de chaleur se produit jusqu'à la consommation totale du matériau.

Après traitement par plasma froid, deux pics de RHR sont observés. L'échantillon traité s'enflamme légèrement plus rapidement que la formulation non revêtue, le temps d'ignition étant respectivement de 66 s et 78 s. Suite à cette inflammation, une couche mince se forme à la surface du matériau. Cette structure ne s'avère pas particulièrement efficace puisqu'elle ne permet pas la réduction du RHR par rapport au matériau non revêtu.

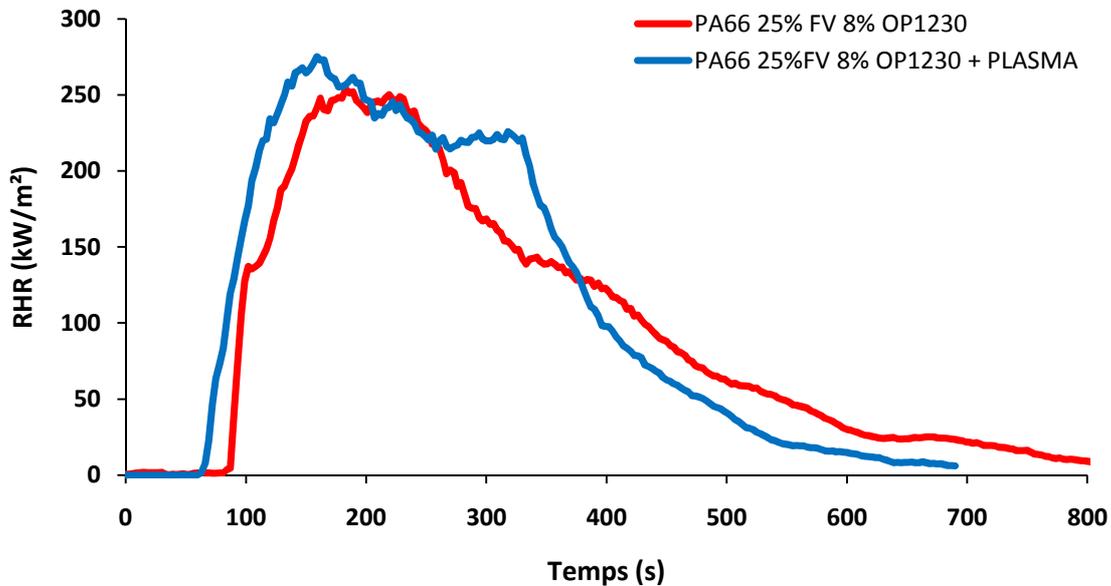


Figure 108. Evolution du RHR en fonction du temps pour la formulation PA66 – 25 % FV – 8 % OP1230 avec et sans traitement plasma (épaisseur du dépôt = 11,7 μm)

Aux regards des résultats, il est intéressant de noter que le meilleur comportement au feu est obtenu pour une épaisseur de film de 11,7 μm sur la surface de PA66 – 25 % FV – 8 % OP1230. Durant l'essai, la structure du polymère mène à la formation d'une couche protectrice dont l'action est renforcée par le dépôt organosilicé. Bien que le revêtement n'induisse pas de diminution du pic RHR par rapport à l'échantillon chargé à 8 % d'OP1230, une amélioration significative des propriétés feu du film est observée du fait de l'obtention d'un classement V-0 pour un dépôt de 11,7 μm d'épaisseur.

Les propriétés ignifuges du PA66 ont pu être améliorées en utilisant la PECVD. Ce processus a été employé pour déposer une couche mince sur des substrats du PA66 dans le but d'ignifuger le matériau. Le dépôt a été obtenu à partir de la polymérisation assistée par plasma froid en écoulement d'azote du précurseur TMDSO pré-mélangé avec de l'oxygène. Ce procédé de polymérisation par plasma froid conserve les propriétés mécaniques et physiques du polymère (Tableau 25). De manière absolue, le matériau avec ou sans revêtements ne présente aucune différence d'ordre mécanique.

Tableau 25. Valeurs obtenues lors des essais de chocs Charpy sans entailles

PA66 – 25 % FV – 8 % OP1230	
Sans revêtement	54.2 (3.9)
Plasma (6,7 µm d'épaisseur)	53.4 (5.7)

Une comparaison entre les propriétés ignifuges du PA66 vierge et revêtu met en évidence un résultat significatif obtenu en présence du revêtement organosilicé : par rapport au PA66 vierge, les performances retard au feu du PA66 revêtu sont caractérisées par une augmentation de la valeur de LOI (75 %) ; aucune diminution du pic de RHR n'est cependant observée. Pendant la combustion, la structure du matériau mène à la formation d'une couche protectrice grâce à l'action du revêtement. La couche organosilicée agirait en tant que barrière en limitant les transferts de la de chaleur entre la flamme et le polymère, mais elle n'est pas suffisante pour résister aux conditions imposées au cône calorimètre.

D'autre part, notre approche innovante consiste à combiner le traitement de surface avec une formulation contenant déjà une faible quantité d'agent retardateur de flamme (PA66 – 25 % FV – 8 % OP1230). Ce processus a permis d'obtenir une classification V-0 au test UL-94 pour la formulation revêtue (11,7 µm d'épaisseur) contenant l'ignifugeant, alors qu'une classification V-1 était obtenue pour le PA66 – 25 % FV – 8 % OP1230 non revêtu. Le revêtement organosilicé a donc renforcé l'action de la barrière protectrice déjà formée avec le retardateur de flammes. Le cahier des charges de l'industriel pour le matériel électrique est donc rempli avec la validation du GWFI à 960 °C (validation déjà obtenu sans traitement de surface) et le classement V-0 au test UL-94, tout en réduisant la quantité d'ignifugeant dans la masse.

II REVÊTEMENTS INTUMESCENTS

Les peintures et vernis intumescent constituent une méthode de protection passive contre l'incendie tant en terme de résistance au feu pour les structures métalliques que pour la réaction au feu des matériaux inflammables : bois, dérivés du bois, carton...

Ce sont des produits thermoplastiques qui gonflent sous l'action de la chaleur pour former une mousse multicellulaire isolante, généralement appelée « meringue ». Elle protège les supports des flammes, limite la propagation de l'incendie et retarde l'élévation de la température des matériaux sous jacents.



Figure 109. « Meringue » formée par un vernis intumescent sur une plaque métallique.

Les produits intumescent allient la performance à l'esthétique : en effet, il existe en fonction des matériaux à protéger des systèmes de vernis incolores et transparents ou des peintures opaques et colorées. Ils permettent d'améliorer la réaction au feu des matériaux employés dans des ouvrages neufs comme sur les chantiers de rénovation.

II.1 CARACTERISATION DE L'ADHERENCE DES REVÊTEMENTS INTUMESCENTS

Trois types de revêtements intumescent commerciaux à base aqueuse et solvantée sont appliquées sur le PA66 et sur le PA66 – 25 % FV lors de cette étude. Mais certaines matières plastiques possèdent des tensions superficielles dont les valeurs sont incompatibles avec celles des solvants utilisés dans les systèmes de peinture. Il faut alors leur appliquer un traitement physique ou chimique capable de modifier les tensions superficielles afin d'améliorer l'adhérence sur le substrat. Actuellement, le procédé le plus largement utilisé est le flammage. En effet, le flammage va permettre par oxydation de la surface d'accroître la tension superficielle du support et ainsi favoriser l'étalement de la peinture sur celui-ci.²⁰⁷

Cette augmentation de la tension superficielle résulte de la formation de fonctions chimiques polaires dont les principales sont de type hydroxyle (OH) ou de type carboxyle (COOH)²⁰⁷. Ces fonctions polaires créées en surface du matériau vont interagir avec les résines et les solvants contenus dans la peinture ; il en résultera : un meilleur étalement du liquide sur le solide et, une meilleure adhésion entre revêtement et support. Cependant, la qualité du flammage repose sur le respect rigoureux de ses paramètres de mise en œuvre : la richesse du mélange (air/méthane), la vitesse de balayage et la distance substrat/flammage qui influent à la fois sur la concentration en espèces radicalaires formées et sur la température du substrat. Ces paramètres ont été définis dans le chapitre II.

Le Tableau 26 présente les résultats obtenus au test à la rayure sur le PA66 et sur le PA66 – 25 % FV revêtu d'environ 100 µm de revêtement intumescent. Les résultats obtenus montrent que le traitement par flammage (distance entre la flamme et la surface de 8,8 cm, vitesse du banc de flammage de 200 mm/s et trois passages de l'échantillon) permet d'améliorer l'adhérence des revêtements, d'une épaisseur d'environ 100 µm, à base aqueuse sur le polymère avec ou sans fibres de verre: la classification pour les revêtements à base aqueuse est améliorée avec le flammage, on passe d'un classement 4B au meilleur classement 5B pour la peinture Nullifire S607HB et de 3B à 5B pour le vernis Pyroplast HW alors que pour le vernis A650P, à base de solvant, le test d'adhérence montre une adhérence similaire avec ou sans flammage.

Tableau 26. Résultats du test d'adhérence

	Sans flammage	Avec flammage
Nullifire S607HB	4B	5B
A650P	5B	5B
Pyroplast HW	3B	5B

La Figure 110 illustre l'effet du flammage sur l'adhésion de la peinture ou du vernis intumescent sur le matériau. Les revêtements à base aqueuse (Nullifire S607HB et Pyroplast HW), s'écaillent lorsque le substrat n'est pas préalablement traité par flammage.

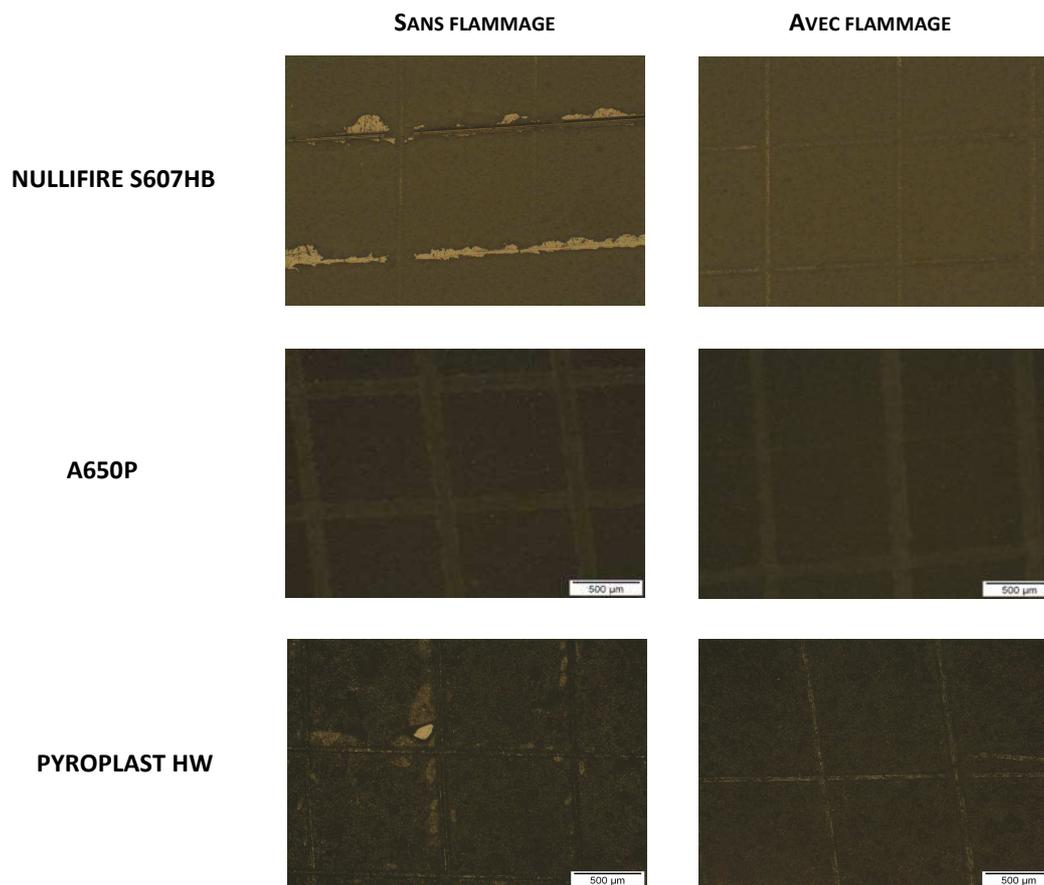


Figure 110. Photographies au microscope optique des échantillons de PA66 revêtus

Suite aux caractérisations d'adhésion des revêtements intumescents sur le PA66 et sur le PA66 – 25 % FV, l'évaluation du comportement au feu des plaques de PA66 et de PA66 – 25 % FV revêtues des différents revêtements intumescents sera abordée dans la partie suivante.

II.2 PERFORMANCES FEU DES MATERIAUX

II.2.1 PERFORMANCES FEU DU PA66 ET DU PA66 – 25 % FV REVETU D'UN REVETEMENT INTUMESCENT

Le Tableau 27 présente les valeurs d'indice limite d'oxygène, le classement UL-94 et les résultats des tests GWFI et GWIT, pour des matériaux recouverts de peinture ou de vernis intumescent.

Tableau 27. Résultats des tests feu (LOI, UL-94, GWFI et GWIT) (épaisseur de 100 µm)

	LOI (%)		UL-94		GWFI		GWIT	
	0,8 mm	1,6 mm	0,8 mm	1,6 mm	0,8 mm	1 mm	0,8 mm	1 mm
PA66	20-21	20-21	NC	NC	650	650	725	725
PA66 FV	20-21	21-22	NC	NC	650	650	725	725
PA66 + Pyroplast HW	51-52	48-49	V-1	V-0	750	750	725	725
PA66 FV + Pyroplast HW	52-53	54-55	V-0	V-0	750	750	725	725
PA66 + A650P	24-25	24-25	NC	NC	650	650	725	725
PA66 FV + A650P	27-28	26-27	NC	NC	750	750	725	725
PA66 + Nullifire S607HB	-	30-31	NC	NC	650	650	-	-
PA66 FV + Nullifire S607HB	-	40-41	NC	NC	650	650	-	-

Le revêtement intumescent permet d'améliorer les propriétés feu du matériau. Les valeurs de LOI évoluent jusque 43 % dans le cas de la peinture et 55 % pour les vernis. Cependant, seul le vernis Pyroplast HW permet d'obtenir un classement V-0 au test UL-94.

Concernant le GWFI, les essais ne permettent pas de passer le test à 960 °C avec une épaisseur de revêtement de 100 µm. Des essais complémentaires avec une épaisseur de revêtement d'environ 200 µm ont permis cette validation avec le Pyroplast HW. Quant au GWIT, il est validé pour une température maximale de 725 °C. En effet, dès l'application du fil incandescent, une flamme se développe assez rapidement pour des températures supérieures.

En corrélant ces quatre tests, le meilleur compromis semble être le vernis à base aqueuse Pyroplast HW qui présente les meilleurs résultats en termes de LOI et d'UL-94.

Les Figure 111, Figure 112 et Figure 113 montrent les éprouvettes après le test LOI aux pourcentages d'oxygène limites. A la valeur de concentration d'oxygène correspondant au LOI, la combustion s'arrête plus rapidement après l'inflammation et l'échantillon ne brûle que sur une hauteur de 1 ou 2 cm. Lorsque la concentration d'oxygène correspond à LOI+1, le matériau se dégrade vite, produisant un résidu carboné plus important qui présente peu de résistance.

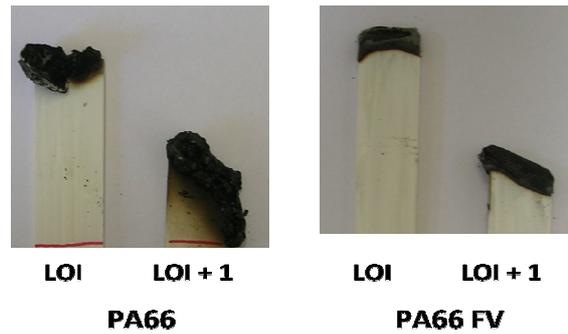


Figure 111. Photographies des échantillons recouverts de peinture intumescente NULLIFIRE après le test LOI

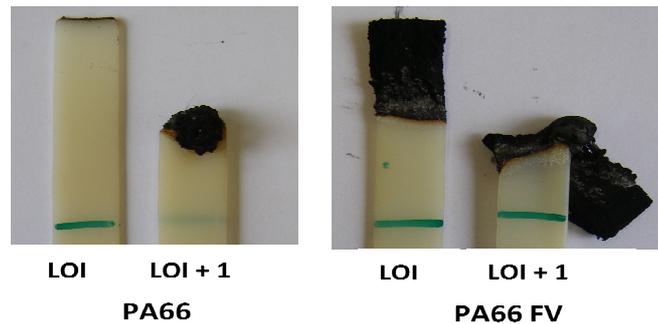


Figure 112. Photographies des échantillons recouverts de vernis intumescent A650P après le test LOI

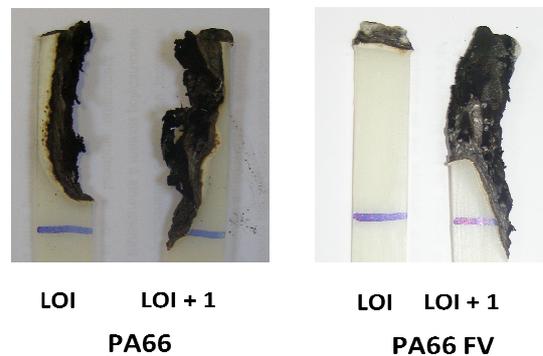


Figure 113. Photographies des échantillons recouverts de vernis intumescent Pyroplast HW après le test LOI

L'évaluation des performances de comportement au feu des matériaux a ensuite été approfondie en effectuant des tests au calorimètre à cône. Les tests sont réalisés sur des éprouvettes de PA66 et de PA66 – 25 % FV de taille 100 x 100 x 3 mm³, revêtus en utilisant divers revêtements intumescents pour des épaisseurs de dépôts de l'ordre de 100 µm, sous une irradiance de 50 kW/m² sans ignition forcée.

Les courbes donnant l'évolution du RHR en fonction du temps pour les formulations de référence revêtues d'une peinture intumescente, Nullifire S607HB, sont présentées sur la

Figure 114. Le fait d'appliquer la peinture Nullifire S607HB permet d'obtenir une légère amélioration des propriétés feu par rapport aux substrats non revêtus. Pour des allures de courbes similaires aux produits de référence, une diminution du débit calorifique de 15 % à 25 % peut être notée.

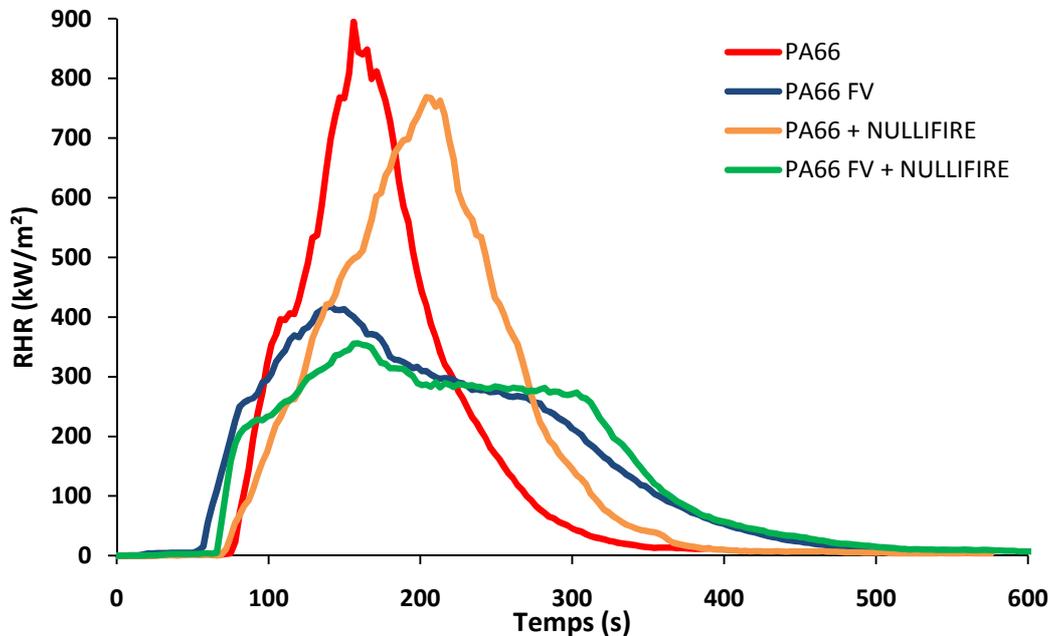


Figure 114. Courbes de RHR en fonction du temps pour les échantillons de PA66 revêtus de peinture intumescente Nullifire S607HB à 50 kW/m² sans ignition forcée (distance entre l'échantillon et l'irradiance de 25 mm)

La Figure 115 représente l'évolution du RHR en fonction du temps pour les mêmes formulations que précédemment après qu'elles aient été traitées en surface par le vernis intumescent A650P.

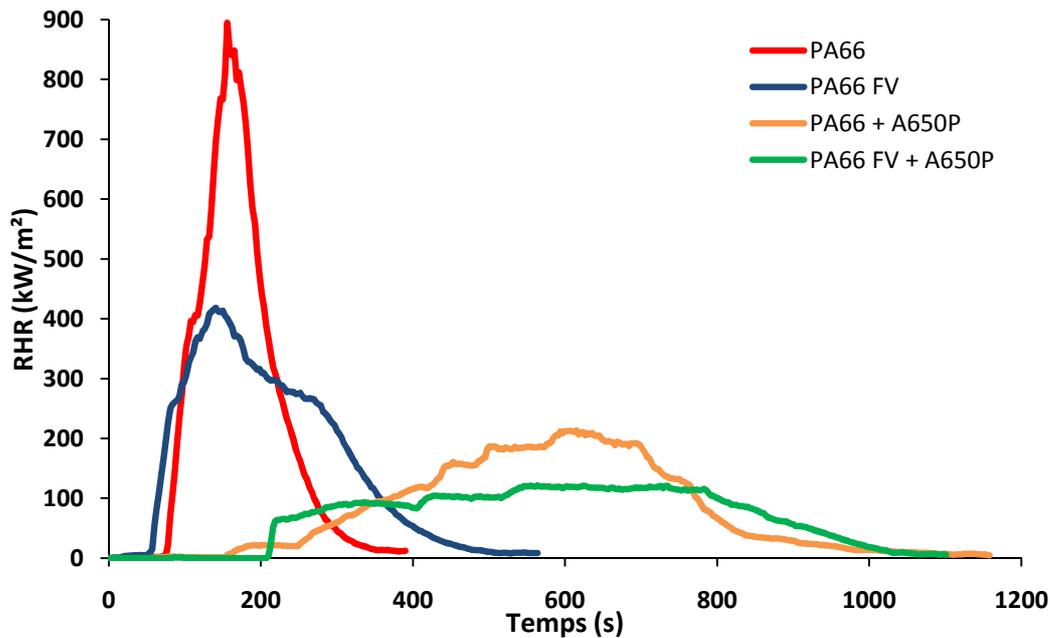


Figure 115. Courbes de RHR en fonction du temps pour les échantillons de PA66 revêtus de vernis intumescent A650P à 50 kW/m² sans ignition forcée (distance entre l'échantillon et l'irradiance de 25 mm)

Le traitement en surface par le vernis intumescent permet de diminuer de manière significative le pic de débit calorifique, de l'ordre de 72 % à 81 % par rapport au polymère non revêtu.

Le traitement de surface du PA66 avec l'A650P modifie l'allure des courbes de RHR en fonction du temps. L'inflammation se produit vers 144 s au lieu de 39 s pour le PA66 non revêtu puis le RHR atteint son maximum (212 kW/m²) vers 600 s, valeur à laquelle la combustion s'arrête progressivement.

Comme précédemment, la formulation chargée en fibres de verre apporte de meilleurs résultats. Après l'inflammation vers 200 s (78 s pour le PA66 – 25 % FV non revêtu), le débit calorifique augmente jusqu'à atteindre un maximum (120 kW/m²) vers 210 s pour le PA66 – 25 % FV puis diminue de nouveau.

Les courbes présentant l'évolution du RHR en fonction du temps pour les formulations revêtues de vernis intumescent à base aqueuse, le Pyroplast HW sont comparées aux échantillons non revêtus sur la Figure 116.

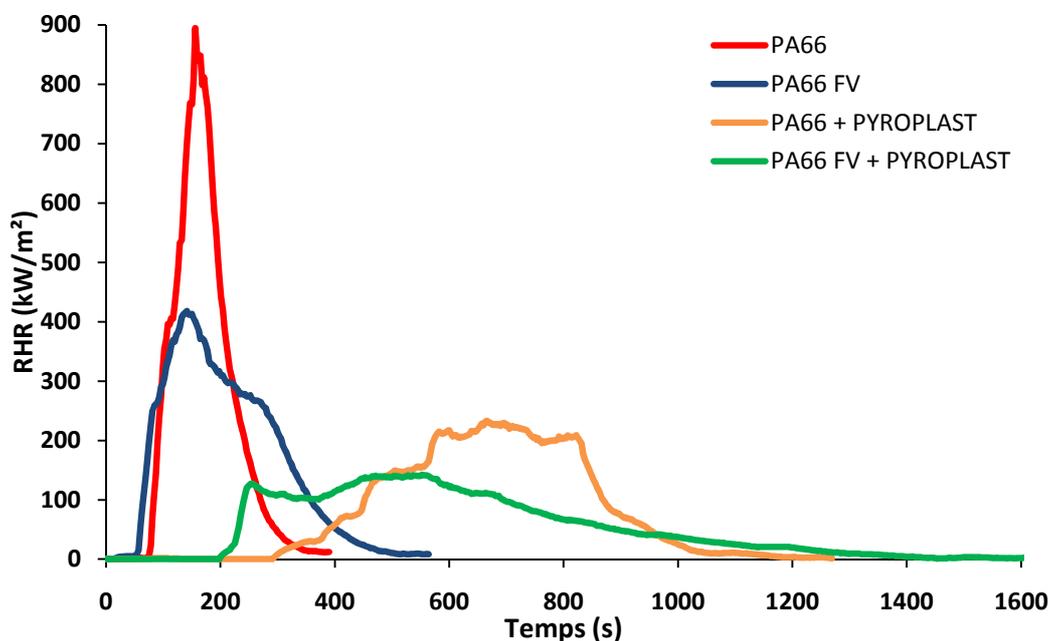


Figure 116. Courbes de RHR en fonction du temps pour les échantillons de PA66 revêtus de vernis intumescent Pyroplast HW à 50 kW/m² sans ignition forcée (distance entre l'échantillon et l'irradiance de 25 mm)

Les résultats avec le vernis à base aqueuse sont comparables avec ceux obtenus pour le vernis à base solvantée. La présence du revêtement diminue de manière significative le pic débit calorifique (57 % à 76 %) et permet d'obtenir un temps d'ignition plus élevé : 192 s pour le PA66 -25 % FV revêtu et 282 s pour le PA66 revêtu .

Un comparatif des performances feu évaluées par calorimètre à cône (temps d'ignition et RHR) des formulations avec ou sans revêtement intumescent est proposé dans le Tableau 28.

Tableau 28. Récapitulatif des essais au cône calorimètre en terme de RHR et de temps d'ignition

	Référence		A650 P		PYROPLAST HW		NULLIFIRE S607HB	
	Ignition (s)	RHR (kW/m ²)	Ignition (s)	RHR (kW/m ²)	Ignition (s)	RHR (kW/m ²)	Ignition (s)	RHR (kW/m ²)
PA66	80	880	144	212	207	236	63	768
PA66 FV	54	443	210	120	159	144	72	355

L'analyse des données du Tableau 28 montre que l'application d'un revêtement intumescent a tendance à diminuer la valeur du pic de débit calorifique et à augmenter le temps d'ignition. Cette évolution est beaucoup plus marquée dans le cas des vernis intumescents, notamment l'A650P qui présente les meilleurs résultats au cône calorimètre. Toutefois, les autres tests feu ont montré que l'A650P apportait de bons résultats en termes de LOI ($25\% < LOI < 30\%$) mais ne permettait pas de passer le test UL-94 (NC) contrairement au Pyroplast HW. En effet, le Pyroplast HW permet d'obtenir des résultats légèrement moins performants au cône calorimètre mais permet de valider les tests LOI ($> 50\%$) et UL-94 (V-0).

Grâce à ces performances feu, le choix du revêtement intumescent s'est porté sur le Pyroplast HW dont l'analyse chimique sera abordée dans le paragraphe suivant.

II.2.2 PERFORMANCES FEU DU PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVÊTU DE PYROPLAST HW

Afin de satisfaire aux cahiers des charges de l'industriel, c'est-à-dire la validation du GWFI à 960 °C, la combinaison du traitement de surface avec des substrats contenant un agent retard au feu à faible taux (PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230) a été réalisée. Les propriétés ignifuges du PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu ont été évaluées en utilisant le LOI, le test UL-94, le GWFI et le calorimètre à cône.

Le revêtement intumescent permet d'améliorer les propriétés du matériau. Les valeurs de LOI évoluent jusque 66 % et un classement V-0 est obtenu au test UL-94. (Tableau 29)

Concernant le GWFI, le Pyroplast HW permet de passer le test à 960 °C pour une épaisseur de revêtement de 100 µm. Quant au GWIT, il est validé pour une température de 725 °C. En effet, dès l'application du fil incandescent, une flamme se développe assez rapidement pour des températures supérieures. (Tableau 29)

Tableau 29. Résultats des tests feu (LOI, UL-94, GWFI et GWIT) (épaisseur de 100 µm)

	LOI (%)		UL-94		GWFI		GWIT	
	0,8 mm	1,6 mm	0,8 mm	1,6 mm	0,8 mm	1 mm	0,8 mm	1 mm
PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230	26 – 27	27 – 28	NC	NC	850	850	675	675
PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 + Pyroplast HW	63 – 64	65 – 66	V0	V0	960	960	725	725

La Figure 117 représente l'évolution du RHR en fonction du temps pour la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 avec et sans revêtement intumescent.

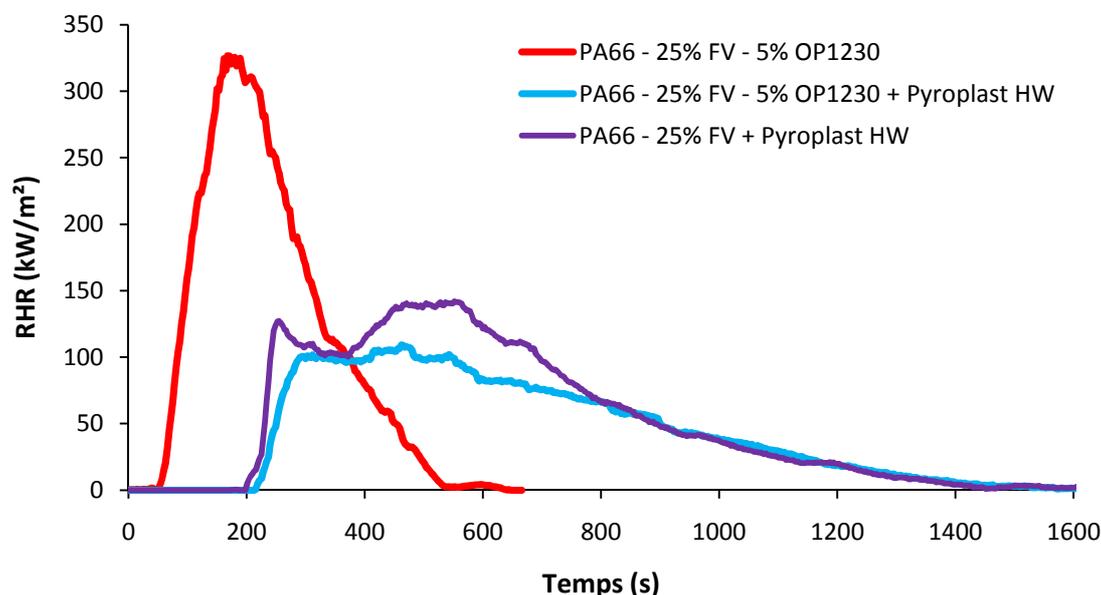


Figure 117. Courbes de RHR en fonction du temps pour les échantillons de PA66 – 25 % FV revêtu de Pyroplast HW et de PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu et non revêtu de vernis intumescent Pyroplast HW à 50 kW/m² sans ignition forcée (distance entre l'échantillon et l'irradiance de 25 mm)

Le traitement en surface par le vernis intumescent permet de diminuer de manière significative le pic de débit calorifique, de l'ordre de 66 % par rapport à la formulation non revêtue.

Comme pour les formulations sans retardateur de flamme, le traitement de surface avec le Pyroplast HW modifie l'allure des courbes de RHR en fonction du temps. L'inflammation se produit vers 220 s au lieu de 54 s dans le cas du matériau non revêtu puis le RHR atteint son maximum (100 kW/m²) vers 600 s, valeur à laquelle la combustion s'arrête progressivement. Cependant, aucune différence significative n'est observée lors de la combinaison traitement en masse / traitement de surface.

Les propriétés ignifuges du PA66 ont pu être améliorées en lui appliquant un revêtement intumescent. Le revêtement a été déposé après un traitement par flammage. Ce procédé permet de conserver les propriétés mécaniques et physiques du polymère (Tableau 30). Le matériau avec ou sans revêtements ne présente aucune différence d'ordre mécanique au test de choc Charpy, l'écart observé entre les produits avec ou sans revêtements est dû à la

mesure de l'épaisseur de la pièce qui est variable et supérieure pour les pièces avec revêtements.

Tableau 30. Valeurs obtenues lors des essais de chocs Charpy sans entailles

PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230	
Sans revêtement	72.2 (2.8)
Pyroplast HW (100 µm)	62.0 (7.3)

Une comparaison entre les propriétés ignifuges du PA66 vierge et revêtu montre que l'utilisation de revêtements intumescents permet l'obtention de résultats significatifs : par rapport au PA66 vierge, les performances retard au feu du PA66 revêtu de Pyroplast HW sont caractérisées par une augmentation de la valeur de LOI (60 %), l'obtention d'un classement V-0 au test UL-94 et une diminution du pic de RHR (de 56 % à 76 %) ainsi qu'une augmentation du temps d'ignition. Pendant la combustion, la structure du matériau mène à la formation d'une couche protectrice intumescence grâce à l'expansion du revêtement intumescent. Cette barrière protectrice n'est pas suffisante pour résister aux conditions imposées par l'essai au fil incandescent (GWFI) à 960 °C.

Une nouvelle approche jamais réalisée consistant à combiner le traitement de surface avec une formulation contenant déjà une petite quantité de d'agent retardateur de flamme (PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230) a donc été étudiée. Ce processus a permis d'obtenir une validation du GWFI à 960 °C. Le revêtement intumescent a donc renforcé l'action de la barrière protectrice déjà formée avec le retardateur de flammes.

II.3 ANALYSE CHIMIQUE DU PYROPLAST HW

Comme précisé dans le chapitre II, le Pyroplast HW est un vernis intumescent à base aqueuse. Il est composé d'une résine de type acrylique²⁰⁸ et est exempt de dérivés halogénés. Afin de définir plus précisément sa composition, diverses analyses chimiques ont été effectuées.

Dans un premier temps, la spectrométrie par fluorescence X et l'analyse par microsonde électronique ont permis d'obtenir une cartographie des éléments présents dans le vernis.

Le Tableau 31 montre les résultats obtenus par fluorescence X, l'élément majoritaire présent dans le vernis est le phosphore.

Tableau 31. Eléments chimiques présents dans le vernis

Elément chimique	Mg	Si	P	Fe	Cu
Quantité (%)	0,86	6,1	84,5	2,6	0,53

L'analyse par microsonde électronique permet l'obtention des spectres présentées par la Figure 118 et révèle les pics principaux des éléments trouvés au sein du Pyroplast HW.

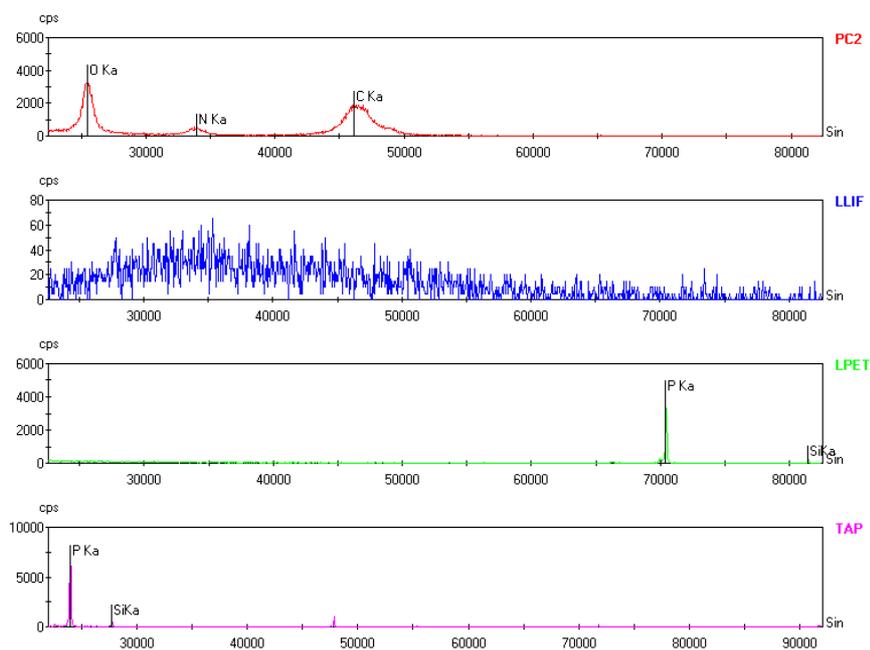


Figure 118. Spectres des éléments présents dans le Pyroplast réalisés par EPMA (20 kV, 20 nA)

Le pyroplast est composé essentiellement de phosphore (P), de silicium (Si), de carbone (C) et d'azote(N).

La Figure 119 présente le spectre IRTF du vernis intumescent Pyroplast HW et le Tableau 32 reprend l'attribution des différentes bandes d'absorption IRTF du vernis intumescent.

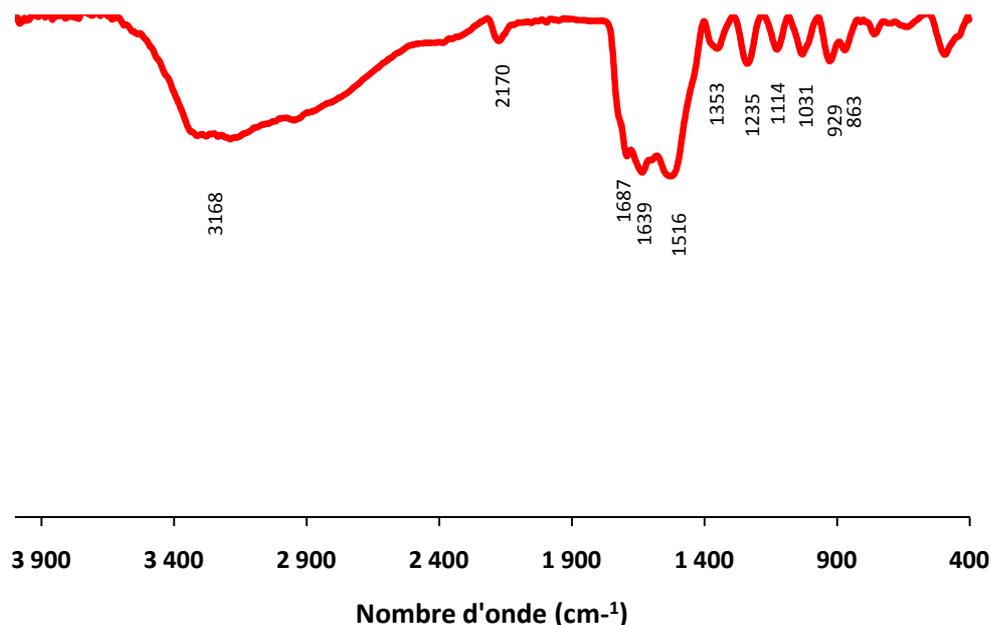


Figure 119. Spectre IRTF du vernis intumescent Pyroplast HW

Le spectre IRTF présente des bandes d'absorption d'élongation $\nu(\text{N-H})$ des liaisons N-H des amides et des liaisons O-H dues à l'eau résiduelle présente dans la poudre analysée situées à 3168 cm^{-1} , ainsi qu'une bande d'absorption d'élongation $\nu(\text{C=O})$ des liaisons C=O des amides localisée à 1639 cm^{-1} et une bande d'absorption d'élongation $\nu(\text{N-H})$ des amides située à 1516 cm^{-1} . Des bandes d'absorption des liaisons C-H sont présentes à 2170 cm^{-1} , 1353 cm^{-1} et 929 cm^{-1} et une bande d'absorption de la fonction carbonyle caractéristique de la résine acrylique constituant le vernis apparaît à 1687 cm^{-1} .

Tableau 32. Attribution des bandes d'absorption IRTF du Pyroplast HW

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attribution
3168	Liaisons O-H (eau résiduelle) + liaisons N-H
2170	Liaisons C-H
1687	Carbonyles
1639	Amides I (C=O)
1516	Amides II (N-H) + liaison C-N
1353	Liaisons C-H
1235	Liaisons C-N
929	Liaisons C-H

La Figure 120 présente le spectre RMN ^{13}C du vernis intumescent Pyroplast HW. Les bandes de résonance observées entre 20 ppm et 80 ppm correspondent aux carbones aliphatiques et le pic à 160 ppm est caractéristique des carbonyles de la résine acrylique.

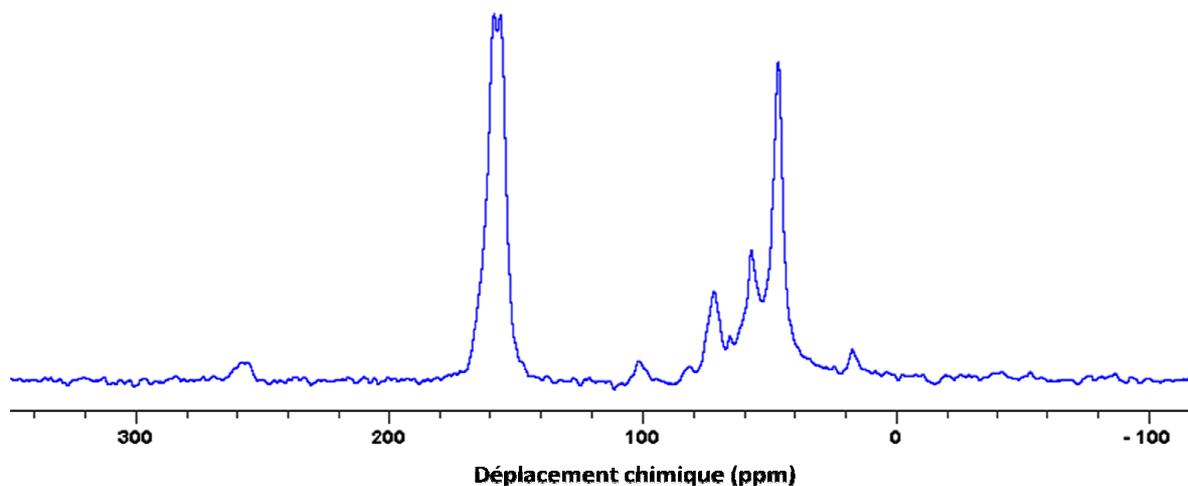


Figure 120. Spectre RMN CPMAS ^{13}C du vernis intumescent Pyroplast HW

A partir de ce spectre RMN, des hypothèses ont été émises quant aux constituants du vernis intumescent.

Le dipentaérythritol est un constituant possible des revêtements intumescents. Son rôle consiste à apporter une source de carbone. Le spectre RMN ^{13}C du dipentaérythritol présente trois pics à 46 ppm, 61 ppm et 70 ppm, ceux-ci sont caractéristiques des carbones aliphatiques.

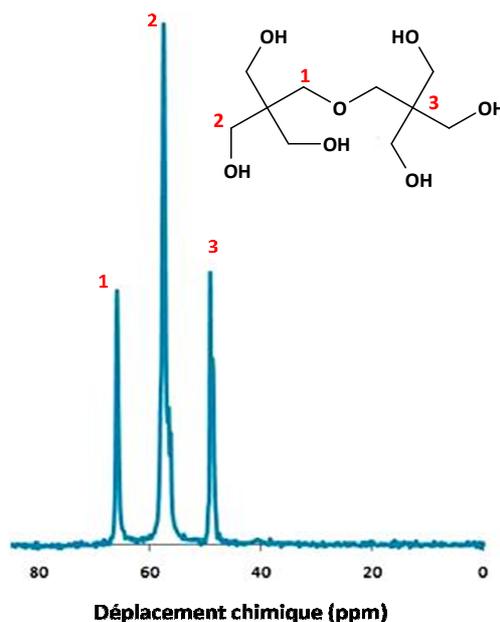


Figure 121. Structure chimique et spectre RMN ^{13}C du dipentaérythritol

Le spectre obtenu en RMN ^{31}P vient compléter l'analyse par la RMN ^{13}C (Figure 122). Le pic proche de 0 ppm montre la présence d'un orthophosphate, voire d'un acide phosphorique.

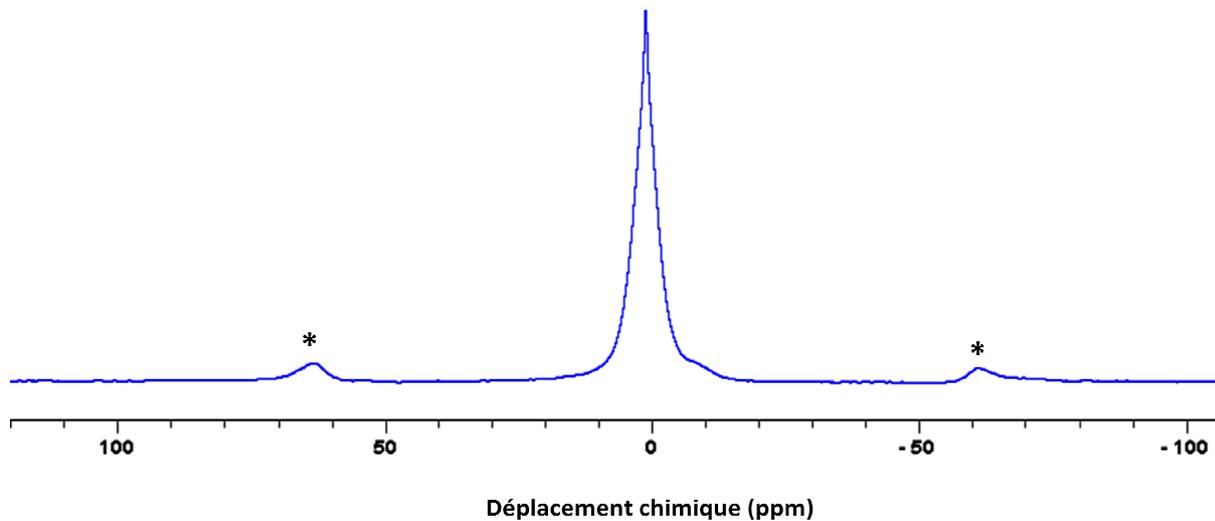


Figure 122. Spectres RMN CPMAS ^{31}P découplé proton du vernis intumescent Pyroplast HW (* = bandes de rotation)

Les différentes techniques d'analyse ont permis d'émettre des hypothèses quant à la composition du vernis intumescent Pyroplast HW. Hormis le fait que ce soit un vernis à base aqueuse constitué d'une résine de type acrylique, on peut noter que le Pyroplast HW est composé en majorité de phosphore, et plus précisément d'un orthophosphate et qu'il contiendrait des composés comme le dipentaerythritol par exemple.

II.4 PROCESSUS DE PROTECTION DANS LES CONDITIONS PROCHES D'UN INCENDIE

II.4.1 EVOLUTION DE LA STRUCTURE PROTECTRICE DU PYROPLAST HW

Afin de déterminer l'évolution des espèces lors de la combustion du vernis intumescent, un flux de chaleur de 50 kW/m^2 a été appliqué sur des plaques métalliques de dimensions $100 \times 100 \times 3 \text{ mm}^3$ recouvertes d'environ $100 \mu\text{m}$ de Pyroplast HW.

La manipulation est interrompue à des moments caractéristiques de la formation ou de la dégradation de la structure protectrice (Figure 123). Pour cela nous avons utilisé la courbe RHR en fonction du temps des formulations à base de PA66 – 25 % FV recouvertes de vernis dans le but de comparer l'effet du Pyroplast HW à des temps identiques, comme le Pyroplast HW ne brûle pas sur les plaques d'acier.

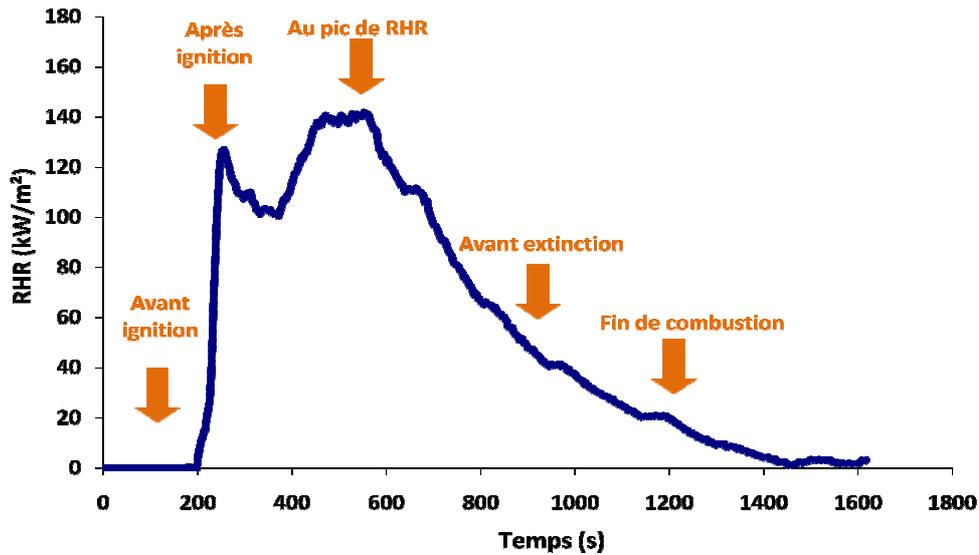


Figure 123. Courbes de RHR en fonction du temps pour le PA66 – 25 % FV revêtu de Pyroplast HW à 50 kW/m² sans ignition forcée (distance entre l'échantillon et l'irradiance de 25 mm)

La Figure 124 montre l'évolution du Pyroplast HW par IRTF, après traitement thermique au calorimètre à cône à différents temps caractéristiques. Au cours de l'expérience, une évolution de la composition chimique du vernis intumescent est observée. Entre le spectre obtenu avant ignition et celui obtenu en fin de combustion, la composition est proche de celle du vernis non traité thermiquement (Tableau 33). Cependant, le pic à 1687 cm⁻¹ correspondant aux fonctions carbonyles de la résine acrylique a disparu et un pic à 1550 cm⁻¹ caractéristique de la formation du char apparaît. Le massif observé à 880 cm⁻¹ est attribuable à la formation de liaison P-O-C.



Figure 124. Spectres IRTF des résidus obtenus après traitement au calorimètre à cône

Tableau 33. Attribution des pics du Pyroplast HW

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution
3168	Liaisons O-H (reste d'eau) + liaisons N-H
2170	Alcynes
1687	Carbonyles
1639	Amides I (C=O)
1516	Amides II (N-H) + liaison C-N
1353	Liaisons C-H
1235	Liaisons C-N
929	Liaisons C-H

La Figure 125 présente le spectre RMN ¹³C du Pyroplast HW aux différents moments clés définis précédemment. Le Pyroplast HW non traité au calorimètre à cône présente des bandes de résonance entre 20 ppm et 80 ppm correspondant aux carbones aliphatiques et un pic à 160 ppm caractéristique des carbonyles de la résine acrylique. Après traitement au calorimètre à cône, un massif vers 130 ppm est observé, celui-ci est caractéristique de la formation du char.

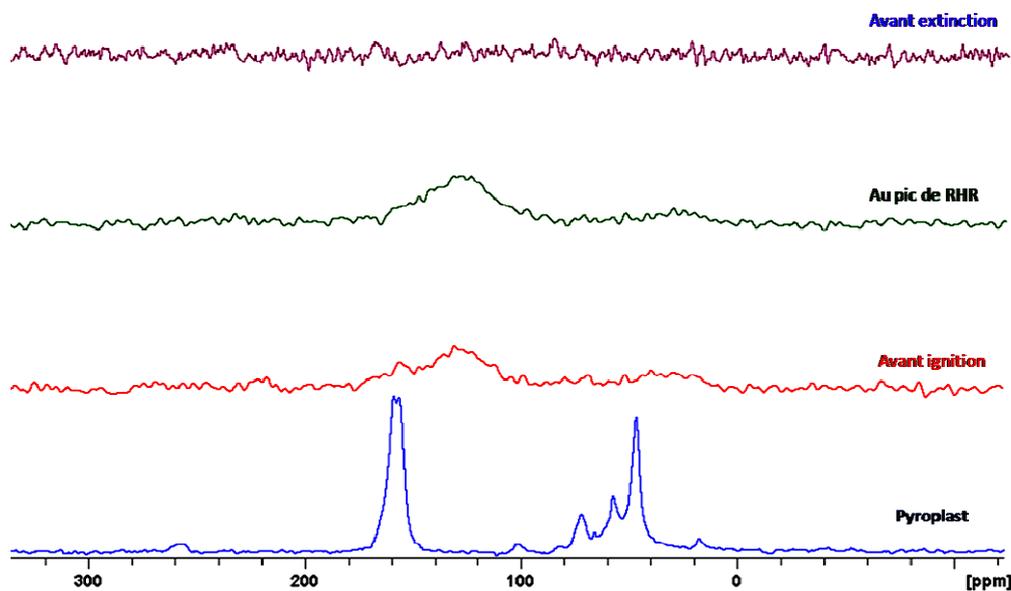


Figure 125. Spectres RMN CPMAS ¹³C des résidus des traitements thermiques du Pyroplast HW

L'analyse des spectres obtenus en RMN ³¹P montre la présence du pic proche de 0 ppm caractéristique du Pyroplast HW jusqu'à la fin de l'expérience. Au cours du traitement au

calorimètre à cône, un pic apparaît aux alentours de 10 ppm. Ce pic correspond à des liaisons P-O-C dans les pyrophosphates liés à des groupements alkyles.

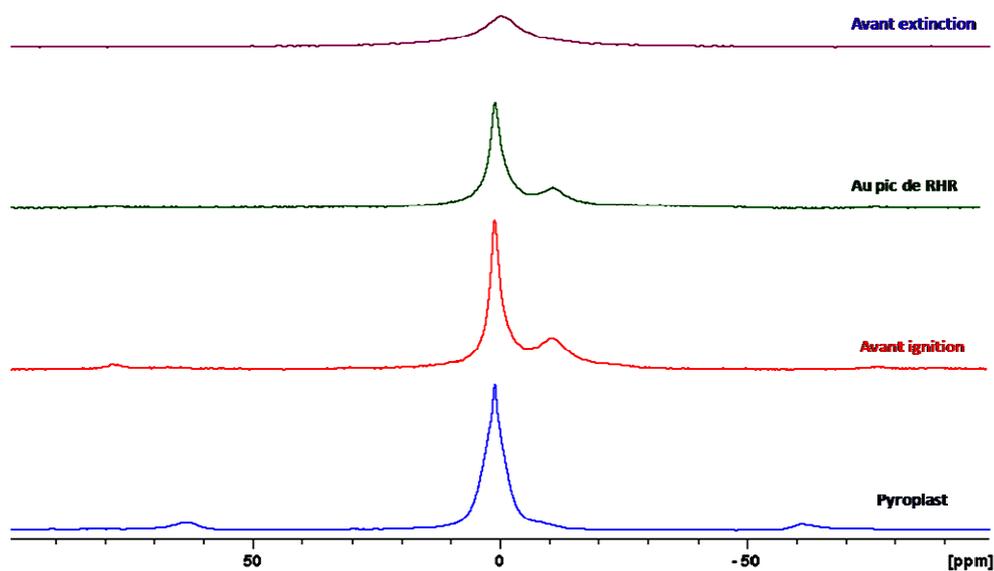
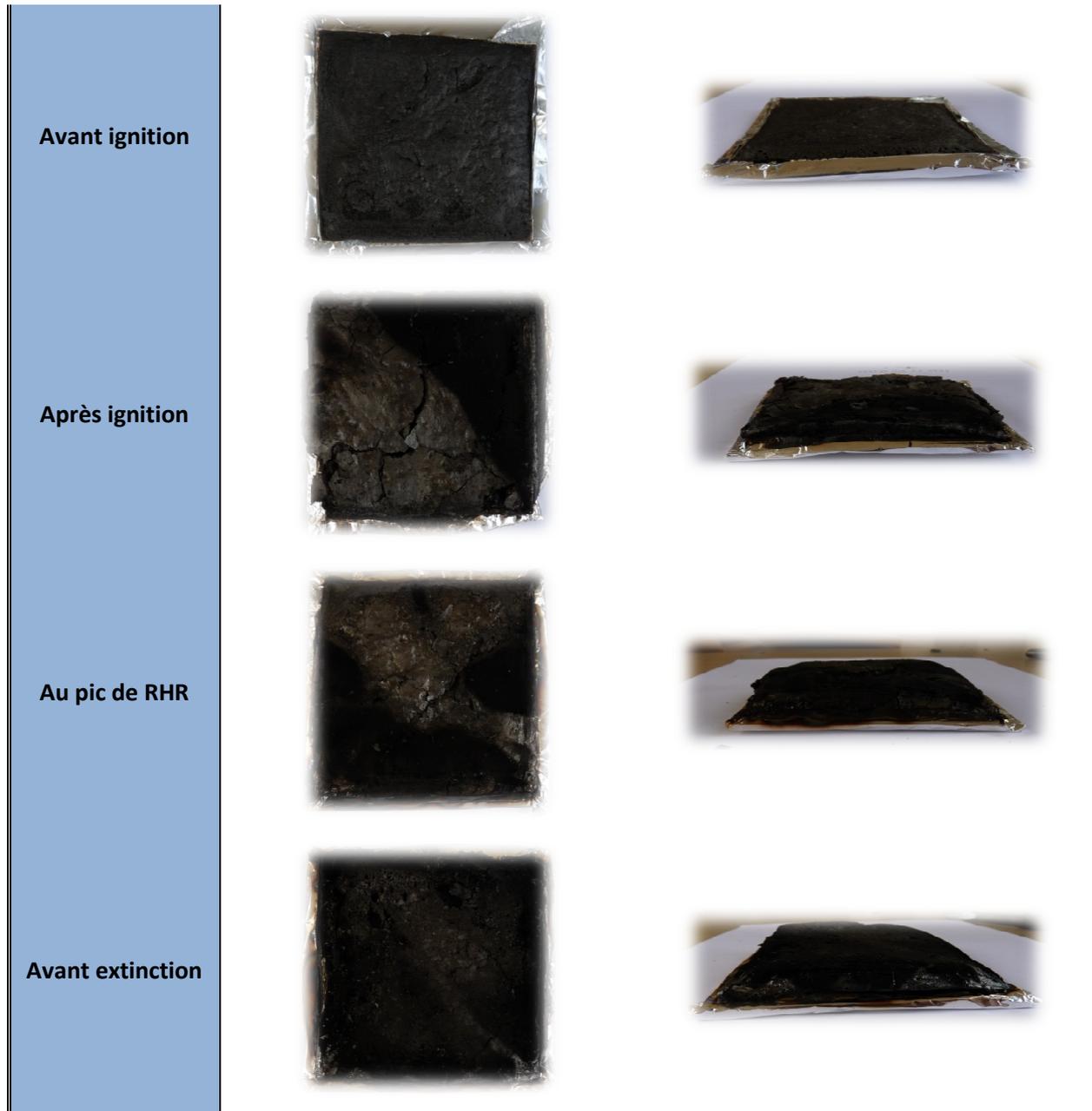


Figure 126. Spectres RMN CPMAS ^{31}P des résidus des traitements thermiques du Pyroplast HW (* = bandes de rotation)

II.4.2 EVOLUTION DE LA STRUCTURE PROTECTRICE POUR LA FORMULATION PA66 – 25 % FV REVETU DE PYROPLAST HW

La structure des résidus obtenus après le test au calorimètre à cône est présentée dans le Tableau 34.

Tableau 34. Dégradation du PA66 – 25 % FV revêtu de Pyroplast HW par calorimètre à cône

Avant ignition, deux zones distinctes composent le matériau : une croûte noire expansée assimilée au char et en dessous le polymère intact. Le spectre IRTF (Figure 127) présente, au niveau de la structure interne, les principales bandes d'absorption caractéristiques du PA66 non dégradé. Les bandes d'absorption des liaisons N–H des amides se situent à 3286 cm^{-1} et 3086 cm^{-1} , les bandes d'absorption des liaisons C–H sont présentes à 2932 cm^{-1} , 2858 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} , et 1363 cm^{-1} . La bande d'absorption d'élongation des liaisons C=O des amides est localisée à 1634 cm^{-1} et la bande d'absorption d'élongation des liaisons N–H des amides se situe à 1535 cm^{-1} . Les bandes d'absorption des liaisons C–N sont comprises entre 1100 cm^{-1}

et 1300 cm^{-1} . La croûte développée en surface du matériau présente des bandes d'absorption similaires au revêtement intumescent.

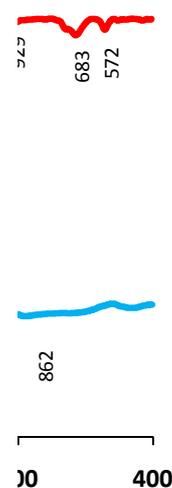


Figure 127. Spectres IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV revêtue de Pyroplast avant ignition

Après ignition, le matériau se compose de deux zones distinctes analysées par IRTF (Figure 128). La croûte formée en surface est caractérisée par la présence du vernis intumescent dégradé. On distingue une partie dans laquelle une dégradation du polymère peu importante, le spectre est identique à celui du PA66 non dégradé, les principales bandes d'absorption caractéristiques du PA66 sont présentes (les liaisons N–H des amides à 3286 cm^{-1} et 3086 cm^{-1} , les liaisons C–H à 2932 cm^{-1} , 2858 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} , et 1363 cm^{-1} , les liaisons C=O des amides à 1634 cm^{-1} et les liaisons N–H à 1535 cm^{-1}).



Figure 128. Spectres IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV revêtu de Pyroplast HW après ignition

Au pic de RHR et en fin de combustion, les spectres IRTF (Figure 129 et Figure 130) des résidus présentent deux types de structure, l'une constituant le char et l'autre correspondant à la partie en dessous du char (la structure interne) présentant des bandes d'absorption identiques. Le char formé en surface du matériau correspond au vernis intumescent dégradé et au polymère dégradé. La structure interne s'est dégradée fortement.



Figure 129. Spectres IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV revêtue de Pyroplast HW au pic de RHR.

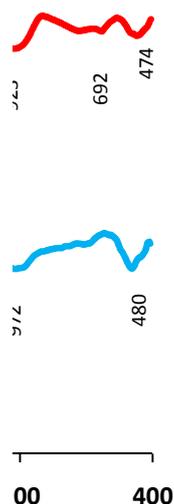


Figure 130. Spectres IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV revêtue de Pyroplast HW en fin de combustion

Lors de l'évolution de la structure, les échantillons présentent deux zones distinctes : la couche carbonée noire en surface (le char) et une couche en dessous (la plaque). Les spectres RMN ont donc été réalisés sur ces deux parties. Les Figure 131 et Figure 132 présentent respectivement les spectres RMN ^{13}C de la formulation PA66 – 25 % FV revêtue de Pyroplast traitée au cône calorimètre à différentes étapes définies précédemment, pour la plaque et pour le char.

Dans le cas de la plaque, le spectre avant ignition présente un pic à 175 ppm correspondant aux fonctions carbonyles du PA66 et les bandes entre 20 ppm et 60 ppm représentant les carbones aliphatiques du PA66.

Après ignition, l'apparition d'un signal autour de 130 ppm correspondant aux carbones aromatiques est caractéristique de la formation de la structure et révèle le début de la dégradation du polymère.

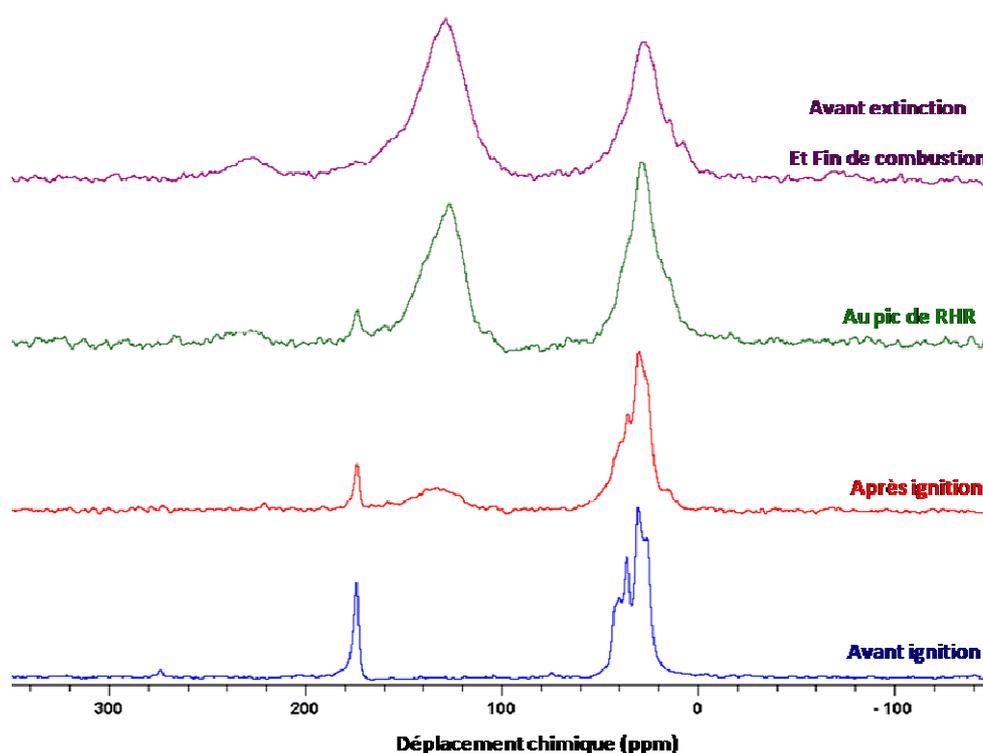


Figure 131. Spectres RMN CPMAS ^{13}C des résidus après traitement thermique de la formulation PA66 – 25 % FV revêtue de Pyroplast HW (plaque).

A partir du maximum du pic de RHR, le pic attribuable à la formation du char devient plus intense mais le signal des carbones aliphatiques reste présent jusqu'à la fin de l'expérience. Il est intéressant de noter que comparativement au PA66 – 25 % FV sans revêtement, le

polymère n'est pas complètement dégradé en fin de combustion. Ceci montre que la présence d'un revêtement en surface du polymère permet de maintenir les carbones aliphatiques et le groupement carbonyle, et donc le polymère.

Le spectre RMN ^{13}C du char montre que la couche carbonée en surface présente les principales bandes caractéristiques d'un char avec la présence du pic vers 130 ppm. Il est également intéressant de noter la présence d'un faible signal au niveau des carbones aliphatiques.

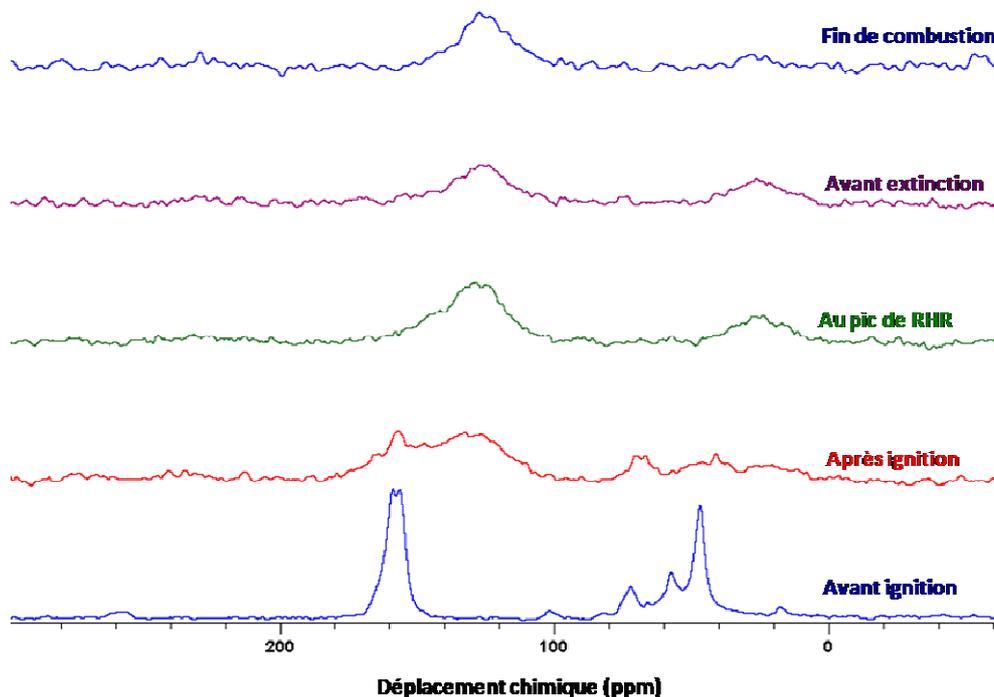


Figure 132. Spectres RMN CPMAS ^{13}C des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV revêtue de Pyroplast HW (Char) .

Ainsi, contrairement à la formulation de référence (PA66 – 25 % FV sans revêtement), dans le cas des matériaux revêtus, les chaînes de polymère sont dégradées moins rapidement ; ce qui démontre que le char formé permet une meilleure protection thermique.

Les Figure 133 et Figure 134 présentent les spectres RMN ^{31}P obtenus pour les deux parties de l'échantillon PA66 – 25 % FV revêtu de Pyroplast HW. Tout d'abord, rappelons que le spectre RMN ^{31}P du Pyroplast HW ne montre la présence que d'un seul pic aux environs de 0 ppm.

Avant ignition, un pic vers 0 ppm est observé. Ce pic est, comme nous l'avons vu précédemment, caractéristique du Pyroplast. Ce pic reste présent jusqu'à la fin de

l'expérience. Après ignition, un pic vers 0 ppm est relevé. Ce pic correspond à des liaisons P-O-C dans les orthophosphates liés à des groupements alkyles et/ou à de l'acide phosphorique (H_3PO_4).

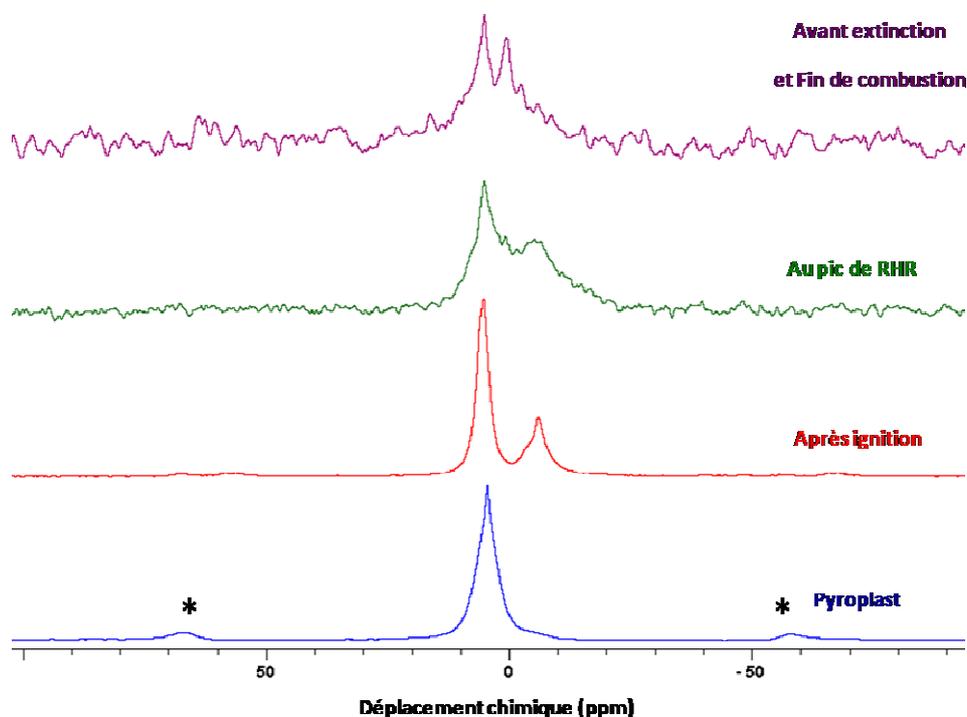


Figure 133. Spectres RMN ^{31}P des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV revêtue de Pyroplast HW (plaque) (* = bande de rotation)

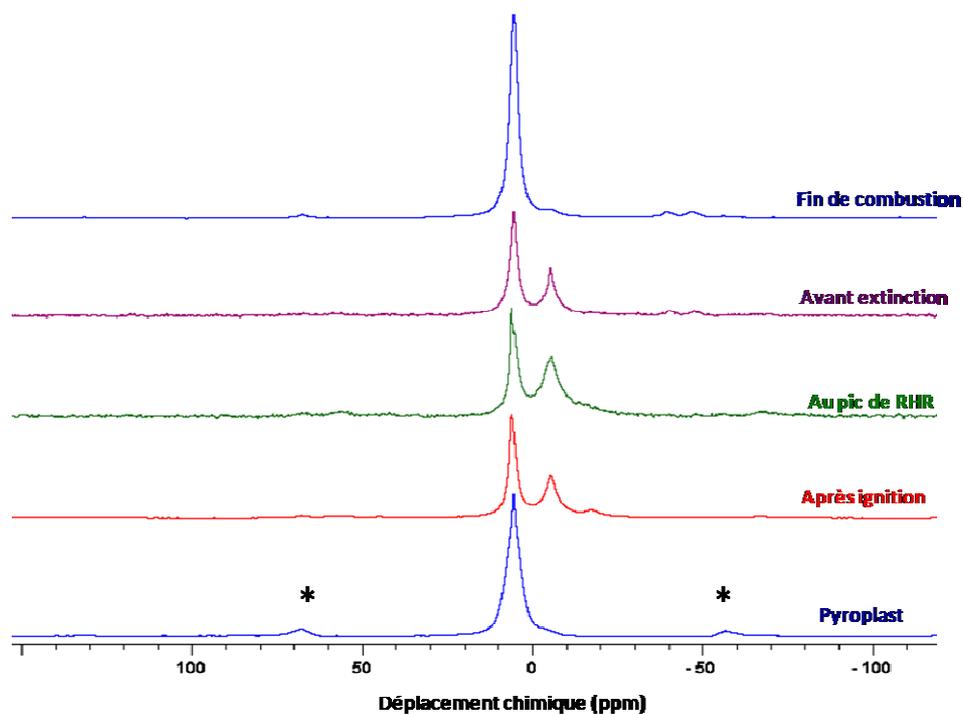


Figure 134. Spectres RMN ^{31}P des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV revêtue de Pyroplast HW (char).

L'étude par RMN a permis de suivre l'évolution des espèces au cours du processus de dégradation.

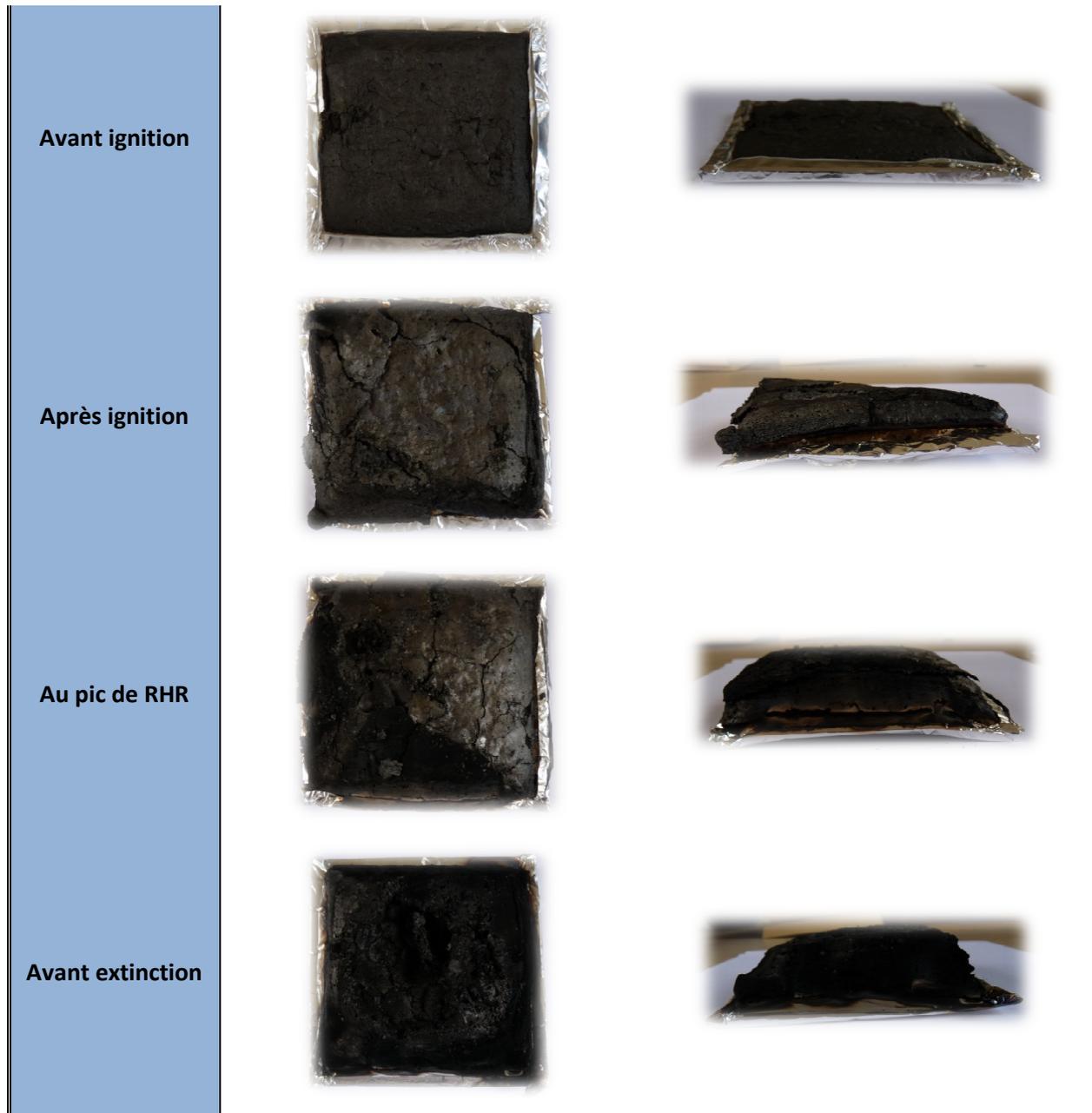
La RMN ^{13}C montre que les carbones aliphatiques sont maintenus plus longtemps avec le revêtement intumescent. Ceci suppose que le polymère est dégradé moins rapidement à des temps assez longs, ce qui permet de ne pas alimenter la flamme et donc de retarder la dégradation du matériau.

La RMN ^{31}P montre que le Pyroplast 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 ce qui permet de renforcer la protection assurée par le char en formant une barrière protectrice.

II.4.3 EVOLUTION DE LA STRUCTURE PROTECTRICE POUR LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVETU DE PYROPLAST HW

Les photographies des échantillons de PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu de Pyroplast HW après traitement au calorimètre à cône sont regroupées dans le Tableau 35.

Tableau 35. Dégradation de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu de Pyroplast HW par calorimètre à cône



Comme dans le cas du PA66 – 25 % FV, deux zones distinctes composent le matériau : une croûte noire expansée assimilée au char et en dessous on observe le polymère intact.

Le spectre IRTF du résidu avant ignition est représenté sur la Figure 135. La partie non dégradée présente les bandes d'absorption caractéristiques du PA66 décrites dans le chapitre précédent : les liaisons N-H (3286 cm^{-1}), les liaisons C-H (2932 , 2858 , 1464 et 1363 cm^{-1}) et les amides (1634 cm^{-1} = amide I et 1535 cm^{-1} = amide II) ainsi que les bandes d'absorption de l'OP1230 : les phosphinates (1070 cm^{-1} et 776 cm^{-1}), P=O (1200 cm^{-1}) et P-ethyl (1266 cm^{-1}). La croûte développée en surface du matériau présente des bandes d'absorption similaires à celles observées sur le spectre obtenu lorsque le substrat ne contenait pas de retardateur de flamme.



Figure 135. Spectres IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtue de Pyroplast HW avant ignition

L'échantillon soumis à une plus longue exposition voit sa composition changer sensiblement. Le matériau se compose de trois zones distinctes analysées par IRTF (Figure 136).

Le polymère non dégradé est détecté, le spectre est identique à celui du PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230. Le matériau situé juste au dessus du polymère non dégradé subit une dégradation avancée. En effet les bandes d'absorption diminuent en intensité (les liaisons N-H vers 3271 cm^{-1} et les liaisons C-H à 2938 cm^{-1}) mais on retrouve cependant les pics du PA66 vers 1634 , 1547 , 1449 cm^{-1} . La croûte formée en surface est caractérisée par la présence de vernis intumescent et de polymère dégradé.



Figure 136. Spectres IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtue de Pyroplast HW après ignition

Le spectre IRTF au pic de RHR (Figure 137) montre une dégradation du polymère plus marquée. La structure intermédiaire présente une bande caractéristique des phosphates à 1071 cm^{-1} ce qui suppose la formation d'aluminophosphates ou de silicophosphates. La croûte formée en surface est essentiellement constituée de Pyroplast et de la formulation en dégradation, on peut également noter la formation de phosphates (1080 cm^{-1}).

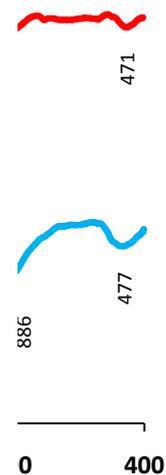


Figure 137. Spectres IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtue de Pyroplast HW au pic de RHR

La Figure 138 montre qu'en fin d'expérience tout le polymère est dégradé. Il ne reste que des espèces aromatiques (1588 cm^{-1}) et des phosphates (1072 cm^{-1} et 1123 cm^{-1}).



Figure 138. Spectres IRTF du résidu de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtue de Pyroplast HW en fin de combustion.

Comme pour la formulation PA66 – 25 % FV, l'analyse des résidus a été séparée en deux parties : la couche carbonée noire en surface (char) et la couche en dessous (plaque). Les Figure 139 et Figure 140 présentent les spectres RMN ^{13}C de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP130 revêtue de Pyroplast HW après traitement thermique au calorimètre à cône.

Le spectre RMN ^{13}C de la plaque montre une évolution des pics similaire à la formulation de PA66 – 25 % FV revêtu de Pyroplast HW : un pic à 175 ppm représentatif des fonctions carbonyles du PA66 et des bandes de résonance entre 10 ppm et 80 ppm correspond aux carbones aliphatiques du PA66 et de l'OP1230.

L'apparition du signal correspondant aux carbones aromatiques et la diminution en intensité du multiplet caractéristiques des aliphatiques a lieu juste après ignition. Comme pour la formulation précédente, la formation du char gagne en intensité et le signal des carbones aliphatiques reste présent tout au long de l'expérience.

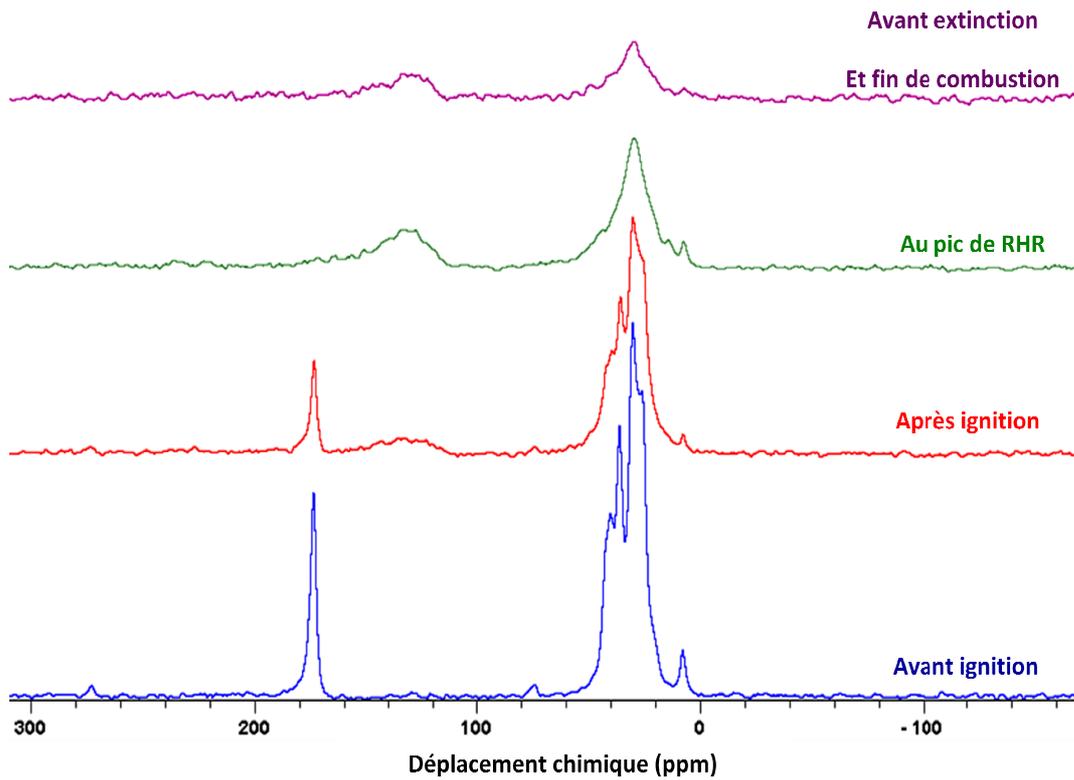


Figure 139. Spectres RMN CPMAS ^{13}C des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu de Pyroplast HW (plaque)

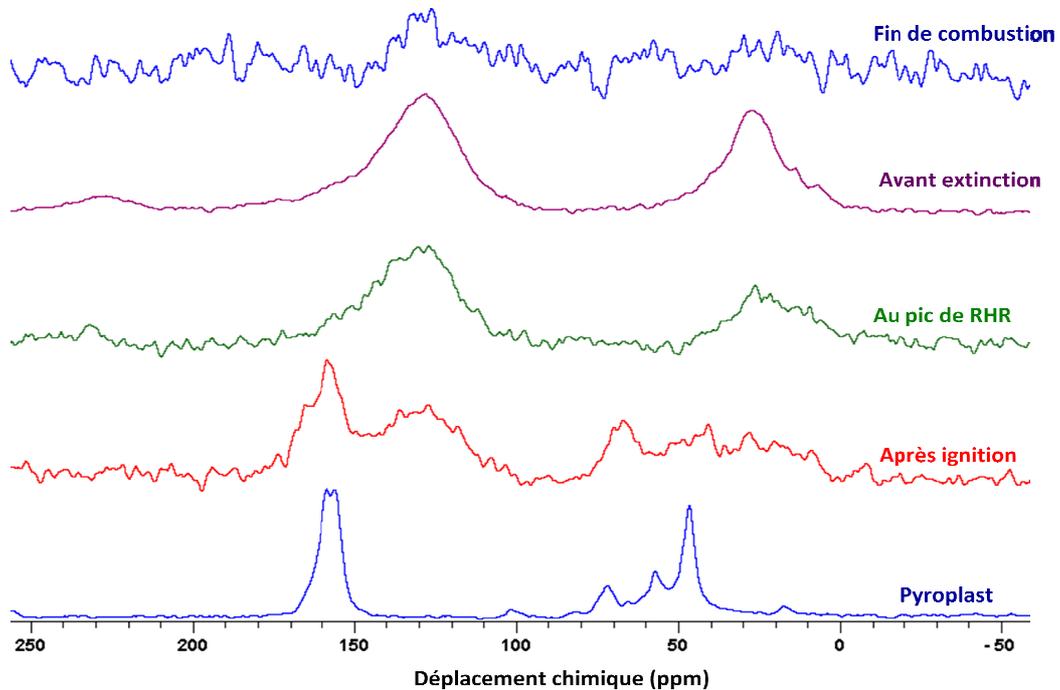


Figure 140. Spectres RMN CPMAS ^{13}C des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu de Pyroplast HW (char)

Les Figure 141 et Figure 142 représentent les spectres RMN ^{31}P de l'échantillon PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu de Pyroplast HW ainsi que celui du Pyroplast HW et de l'OP1230 à température ambiante.

A température ambiante, le Pyroplast HW présente un seul pic caractéristique des orthophosphates aux environs de 0 ppm et le spectre de l'OP1230 se compose de deux pics entre 38 ppm et 45 ppm correspondant aux phosphinates.

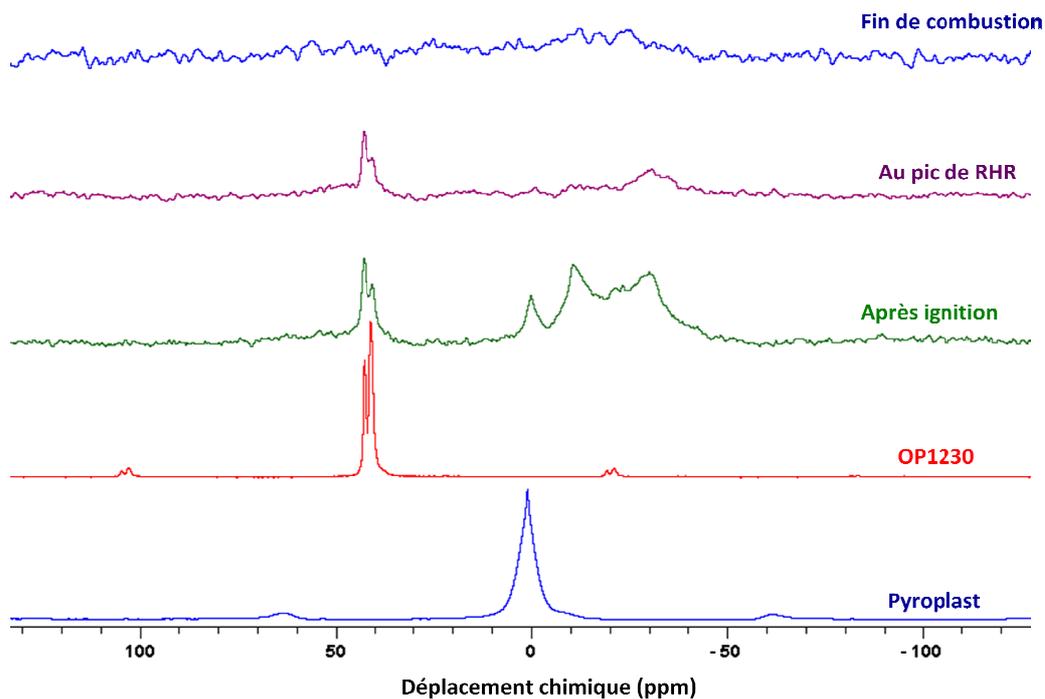


Figure 141. Spectres RMN ^{31}P des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu de Pyroplast HW (plaquette)

Après ignition, de nouvelles bandes d'absorption sont détectées entre -10 ppm et -40 ppm montrant que la dégradation commence. Les espèces qui apparaissent à -10 ppm sont caractéristiques des pyrophosphates et celles à -30 ppm correspondraient à la formation d'aluminophosphates et/ou de silicophosphates.

Les phosphinates (40 ppm) et le pic caractéristique du Pyroplast HW (vers 0 ppm) disparaissent après le maximum du pic de RHR. En fin de combustion, seuls les phosphates sont présents.

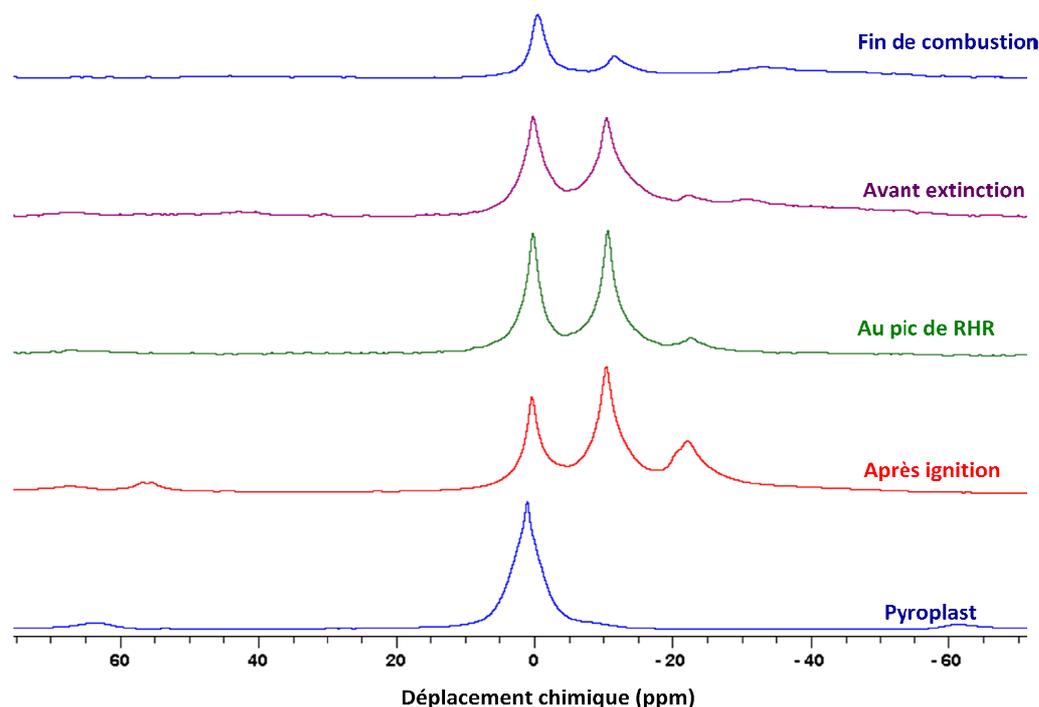


Figure 142. Spectres RMN ^{31}P des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu de Pyroplast HW (char)

Les spectres RMN ^{27}Al de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu de Pyroplast HW sont présentés sur les Figure 143 et Figure 144. Vers -12 ppm, un pic attribuable à la présence d'aluminium octaédrique (unité AlO_6) connecté par des ponts Al-O-P est observé à partir du pic de RHR²⁰⁹. Cette espèce reste stable jusqu'à la fin de l'expérience dans le cas du char mais n'est plus détectée dans la plaque. Au pic de RHR, un signal apparaissant vers 58 ppm est caractéristique de la formation d'unité AlO_4 dans une structure alumine. En fin de combustion, les unités AlO_4 sont principalement détectées ainsi qu'un signal apparaissant vers 40 ppm attribuable à la formation d'unité AlO_4 dans une structure aluminophosphate. Ces espèces sont généralement observées entre 62 ppm et 80 ppm mais sont ici blindées par la présence du phosphore.

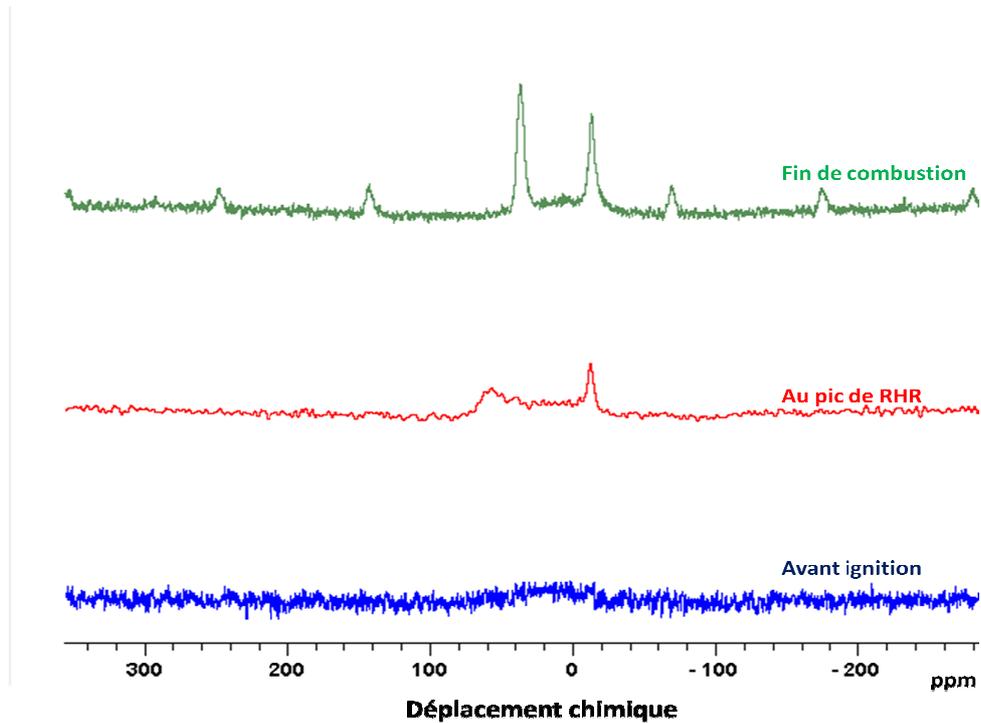


Figure 143. Spectres RMN ^{27}Al des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu de Pyroplast HW (char)

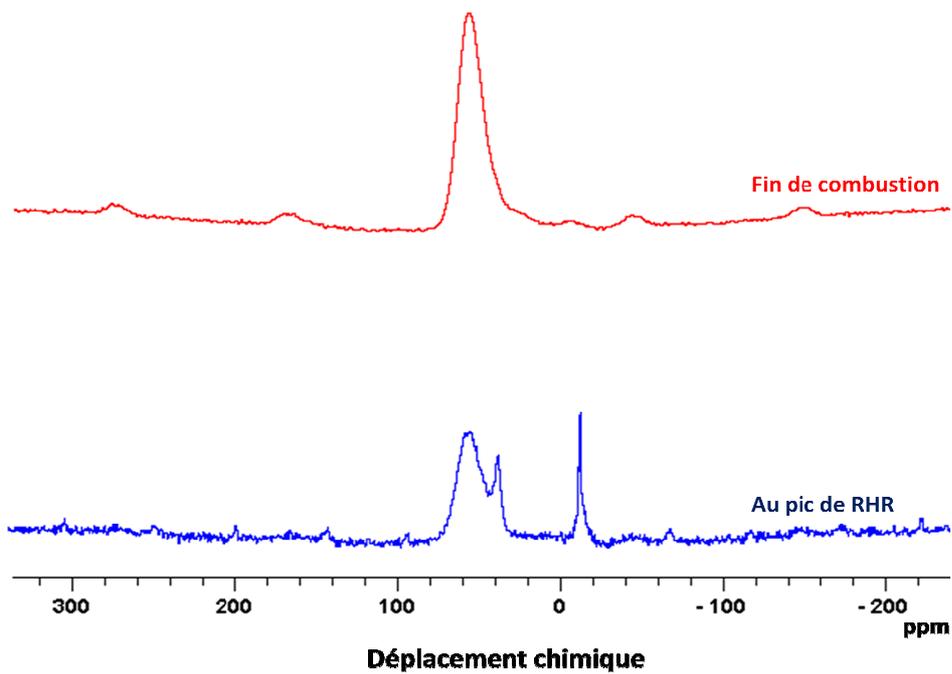


Figure 144. Spectres RMN ^{27}Al des résidus des traitements thermiques de la formulation PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu de Pyroplast HW (plaque)

Comparativement au chapitre précédent, cette partie a pour objectif de proposer un mécanisme de protection, sur la base de la structure et des espèces formées au cours de la dégradation du matériau (schématisé sur la Figure 145) qui explique l'amélioration des propriétés feu observées pour le matériau combinant l'incorporation d'un agent retard au feu (OP1230) et le traitement de surface par application d'un revêtement intumescent.

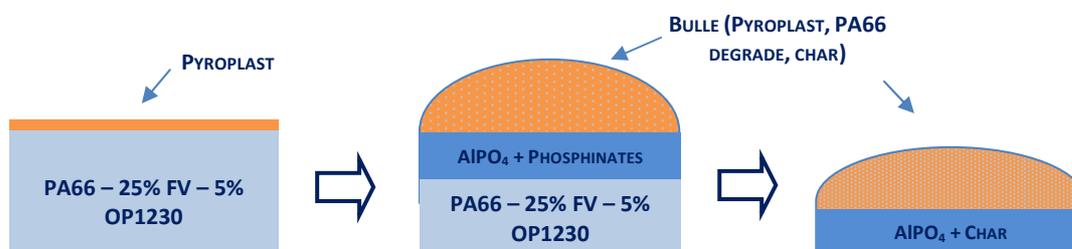


Figure 145. Schéma de l'évolution de la structure du PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu de Pyroplast HW après traitement thermique au calorimètre à cône

Comme dans le cas du matériau non revêtu, l'échantillon de PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 revêtu de vernis intumescent (Pyroplast HW) développe une croûte expansée à la surface sous l'effet de l'élévation de température. Cette couche se compose de Pyroplast HW, de polymère dégradé, de phosphinate, de phosphates (aluminophosphates et/ou silicophosphates) et de char. Elle participe à la protection des différentes façons. Premièrement, la formation de liaisons P-O-P et/ou d'acide phosphorique permet une meilleure cohésion de la structure carbonée. Deuxièmement, la formation de phosphates révèle la dégradation partielle des phosphinates. La couche céramique ainsi formée est en partie isolante et diminue la radiation reçue par le matériau sous cette couche.

Le matériau sous cette protection n'est pas dégradé au début de l'expérience. Au fur et à mesure du traitement thermique, les mêmes espèces que celles détectées dans le char se forment au sein de l'échantillon. On retrouve le char, des phosphates (aluminophosphates et/ou silicophosphates) et le Pyroplast HW en dégradation.

L'avantage principal réside dans la combinaison du traitement en masse et du traitement de surface. Lorsque l'effet barrière du revêtement intumescent perd de son efficacité, la barrière de l'OP1230 prend le relais. La protection est efficace mais n'empêche cependant pas la dégradation de la partie organique du matériau.

CONCLUSION GENERALE

Rhodia est confronté, en tant qu'utilisateur, à la problématique cruciale de la résistance à l'inflammation des polymères thermoplastiques. Dans cette étude, l'attention a été portée sur le PA66, utilisé pour des applications telles que des boîtiers, des disjoncteurs électriques... mais qui présentent une tenue au feu insuffisante. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'amélioration et la compréhension des procédés d'ignifugation du PA66 chargé à 25 % en fibres de verre. Parmi les différentes techniques d'amélioration du comportement au feu des polymères, deux approches ont été traitées pour parvenir à améliorer le comportement au feu de ce polymère : le traitement en masse par incorporation de retardateurs de flamme et la modification de surface du polymère par un revêtement organosilicé ou par application d'un revêtement intumescent.

La problématique initiale selon une approche très classique consiste à incorporer, en voie fondue, des additifs retardateurs de flammes au PA66. Les efficacités en termes de protection feu des formulations contenant des agents retardateurs de flamme de type phosphorés et/ou azotés ont été comparées. La formulation contenant un ignifugeant phosphoré (OP1230) permet de satisfaire à la totalité des critères retenus pour l'évaluation des matériaux. Les performances de comportement au feu des plaques de polymères ont été évaluées suivant un critère d'inflammabilité du matériau et de résistance à la flamme, à l'aide des tests de l'indice limite d'oxygène (LOI), de l'UL-94, du fil incandescent et au calorimètre à cône.

Les relations entre le taux de charge en additif et les performances feu des formulations à base d'OP1230 ont été déterminées. L'attention a été portée sur la formulation avec le taux de charge minimal en additif pour que les matériaux satisfassent au cahier des charges feu pour l'application électrique.

Nous avons ensuite modifié notre approche, en estimant plus pertinent d'apporter et de concentrer les propriétés retard au feu à la surface des matériaux. Le choix du procédé

consistant en une modification de surface du polymère permet d'une part de concentrer les propriétés ignifuges en surface, lieu de l'inflammation, et d'autre part, de préserver les propriétés mécaniques et physiques du polymère.

La première technique mise en œuvre fait appel à la polymérisation du tétramethyldisiloxane (TMDSO) mélangé à de l'oxygène dans un plasma froid post-décharge. Il convient de souligner le caractère novateur de l'application à l'ignifugation de ce procédé d'élaboration de couches minces organosilicées qui a fait l'objet de travaux antérieurs au laboratoire. Dans un premier temps, nous avons réalisé des essais préliminaires afin d'évaluer l'influence de plusieurs paramètres de traitement comme le temps d'exposition au plasma, la puissance de la décharge, et la composition du gaz plasmagène sur l'évolution des propriétés de surface des matériaux (épaisseur, mouillabilité et adhérence). Les résultats de cette étude préliminaire ont montré une amélioration de l'hydrophobicité du matériau et permis d'établir un lien direct entre l'évolution de l'épaisseur et le classement au test d'adhérence des matériaux traités, plus le dépôt est épais, plus l'adhérence est mauvaise. Cependant, l'évaluation des performances retard au feu a montré l'efficacité du revêtement organosilicé. En effet, le PA66 – 25 % FV revêtu avec une couche de 11,7 µm d'épaisseur présente de meilleures performances en termes de LOI par rapport au polymère de référence mais ne permet pas de résister à une combustion rapide lors de l'essai au calorimètre à cône. De plus, le fait d'incorporer un faible taux d'agent retardateur de flamme (8 % OP1230) a permis d'obtenir une classification V-0 au test UL-94.

La deuxième technique d'ignifugation des matériaux par traitement de surface met en jeu l'application d'un revêtement intumescent généralement utilisés pour la protection incendie des structures métalliques ou en bois. En effet, les matériaux intumescents développent lorsqu'ils sont soumis à une source de chaleur une barrière carbonée expansée, créant ainsi un bouclier entre la source de l'incendie et le substrat. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à différentes gammes de revêtement intumescents à base aqueuse ou solvantée afin de déterminer le plus adapté dans les cas du PA66 et du PA66 chargé à 25 % en fibres de verre. L'appréciation des propriétés feu a révélé une nette amélioration des performances feu de la formulation PA66 – 25 % FV, que ce soit en termes de LOI, UL-94, GWFI et lors du traitement thermique au cône calorimètre. Par rapport au PA66 – 25 % FV non revêtu, les performances retard au feu du PA66 – 25 % FV revêtu de Pyroplast HW sont caractérisées par une augmentation de la valeur de LOI (60 %), l'obtention d'un classement

V-0 au test UL-94 et une diminution du pic de RHR (de 56 % à 76 %) ainsi qu'une augmentation du temps d'ignition. Cependant la barrière protectrice formée lors de la combustion n'est pas suffisante pour résister aux conditions imposées par l'essai au fil incandescent (GWFI) à 960 °C. Une autre approche consistant à combiner le traitement de surface avec une formulation contenant déjà une faible quantité d'agent retardateur de flamme (PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230) a donc été envisagée. Ce processus a permis d'obtenir une validation du GWFI à 960 °C. Le revêtement intumescent a donc renforcé l'action de la barrière protectrice déjà formée avec le retardateur de flammes.

Les mécanismes d'action ont été étudiés, le développement d'une croûte expansée est observée à la surface de l'échantillon sous l'effet de l'élévation de température. Cette couche se compose de Pyroplast HW, de polymère dégradé, de phosphinate, de phosphates (aluminophosphates et/ou silicophosphates) et de char. La couche céramique ainsi formée est en partie isolante et diminue la radiation reçue par le matériau sous cette couche.



Les perspectives qui peuvent être envisagées dans le cadre de ces travaux sont nombreuses. Tout d'abord, pour conclure quant aux performances dues à l'application d'un enduit intumescent sur des matériaux à base de polyamide 6,6, nous pourrions réaliser les essais de comportement au feu sur un produit fini applicable au matériel électrique (boîtier électrique). En outre, il serait intéressant d'effectuer les caractérisations chimiques et physiques réalisées dans cette étude, sur d'autres matériaux polymères de type PET, PP... afin d'avancer des mécanismes de protection spécifique à chaque polymère. Enfin, nous pouvons nous intéresser aux effets du recyclage et des pollutions sur les propriétés d'usage des matériaux polymères revêtus.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURE 1. APPLICATIONS DES MATIERES PLASTIQUES	6
FIGURE 2. PRODUCTION MONDIALE DE MATIERES PLASTIQUES DEPUIS 1970.....	7
FIGURE 3. SYNTHESE DE L'HEXAMETHYLENE ADIPAMIDE	15
FIGURE 4. ARBRE DE LA CHIMIE DU SEL NYLON 66.....	16
FIGURE 5. TRIANGLE DU FEU	19
FIGURE 6. CYCLE DE COMBUSTION	21
FIGURE 7. MODE D'ACTION DES IGNIFUGEANTS.....	24
FIGURE 8. DECOMPOSITION DU TRIHYDRATE D'ALUMINIUM.....	26
FIGURE 9. DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE MAGNESIUM	26
FIGURE 10. REPRESENTATION DE L'EMPILEMENT DANS UN PHYLLOSILICATE.....	27
FIGURE 11. STRUCTURE DE LA SEPIOLITE	28
FIGURE 12. STRUCTURE DES MOLECULES DE POSS	28
FIGURE 13. MECANISME RADICALAIRE DES DERIVES HALOGENES.....	31
FIGURE 14. MODE D'ACTION DES DERIVES HALOGENES EN PHASE GAZEUSE.....	32
FIGURE 15. DECHLORANE PLUS®	34
FIGURE 16. PRINCIPALES STRUCTURES CHIMIQUES DES PHOSPHATES ORGANIQUES	35
FIGURE 17. REPRESENTATION 3D DU PHOSPHORE ROUGE	36
FIGURE 18. FORMULE DEVELOPEE DE LA MELAMINE (A), DU « MELEM » (B) ET DU « MELON » (C).....	37
FIGURE 19. FORMULE DEVELOPEE DE L'UREE ET LA DIMETHYLOLUREE	38
FIGURE 20. STRUCTURE CHIMIQUE DU CYANURATE DE MELAMINE.....	38
FIGURE 21. FORMULE CHIMIQUE DE L'ISOCYANURATE DE TRIS(PENTABROMOBENZYLE)	39
FIGURE 22. STRUCTURE CHIMIQUE DES PHOSPHATES DE MELAMINE	39
FIGURE 23. MODELE DE DEGRADATION D'UN MATERIAU INTUMESCENT	40
FIGURE 24. MECANISME D'ACTION DE L'INTUMESCENCE.....	42
FIGURE 25. EXEMPLE DE STRUCTURE DE POLYPHOSPHORAMIDE.....	45
FIGURE 26. FORMULE DU N-PHOSPHINYL-POLYAMIDE.....	45
FIGURE 27. REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'INTERACTION PLASMA - POLYMERE.....	54

FIGURE 28. PROTOCOLE CLASSIQUE DE POLYMERISATION ET GREFFAGE DE COUCHES MINCES ASSISTES PAR PLASMA FROID	55
FIGURE 29. FORMULE CHIMIQUE DU TMDSO	66
FIGURE 30. ENSEMBLE DU DISPOSITIF D'EXTRUSION BRABENDER®	68
FIGURE 31. PROFIL DE VIS	68
FIGURE 32. GRANULATEUR BRABENDER®	69
FIGURE 33. ENSEMBLE DU DISPOSITIF D'EXTRUSION	70
FIGURE 34. PRESSE HYDRAULIQUE	70
FIGURE 35. PRESSE A INJECTER	71
FIGURE 36. SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL DU PLASMA POST-DECHARGE.....	72
FIGURE 37. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DU PROCEDE DE FLAMMAGE	74
FIGURE 38. TEST UL94 VERTICAL.....	76
FIGURE 39. APPAREILLAGE DU FIL INCANDESCENT	77
FIGURE 40. DISPOSITIF DU LOI	79
FIGURE 41. LE CALORIMETRE A CONE	80
FIGURE 42. ATG COUPLEE DSC Q600 (TA INSTRUMENTS)	81
FIGURE 43. EXEMPLE DE COURBE RHR EN FONCTION DU TEMPS POUR LE PA66 – 25 % FV	82
FIGURE 44. SPECTROMETRE NICOLET 400D.....	83
FIGURE 45. PRESENTATION SCHEMATIQUE DES STRUCTURE T ¹	85
FIGURE 46. SCHEMA DE LA MICROSONDE.....	86
FIGURE 47. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA MICROSONDE ELECTRONIQUE DE TYPE CAMECA SX100	87
FIGURE 48. MICROSCOPE OPTIQUE	87
FIGURE 49. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE HITACHI S4700	88
FIGURE 50. PROFILOMETRE ALPHASTEP.....	89
FIGURE 51. JAUGE DE CONTROLE DE L'ÉPAISSEUR D'UN ENDUIT	89
FIGURE 52. PROTOCOLE DE MESURE DE L'ÉPAISSEUR.....	89
FIGURE 53. APPAREILLAGE DE MESURE D'ANGLE DE CONTACT	91
FIGURE 54. CUTTER DE TEST DE QUADRILLAGE ELCOMETER® 107.....	91
FIGURE 55. SCHEMA DU TEST CHARPY.....	93
FIGURE 56. COURBES ATG DU PA66 ET DU PA66 – 25 % FV SOUS AIR A 10 °C/MIN.....	96
FIGURE 57. SCISSION MOLECULAIRE DES LIAISONS CARBONE – CARBONE SELON MACKERRON	96
FIGURE 58. FORMATION MOLECULAIRE DE CYCLOPENTANONE SELON BALLISTERI	97

FIGURE 59. FORMATION MOLECULAIRE DE NITRILES SELON LEVCHIK ¹⁰³	97
FIGURE 60. MODELE DE DECOMPOSITION DU PA66	98
FIGURE 61. SPECTRE IRTF DU PA66	99
FIGURE 62. SPECTRE RMN ¹³ C DU PA66	100
FIGURE 63. COURBE ATG DES FIBRES DE VERRE SOUS AIR A 10 °C/MIN.....	101
FIGURE 64. COURBES ATG DU PA66 ET DU PA66 – 25 % FV SOUS AIR A 10 °C/MIN.....	102
FIGURE 65. COURBES ATG EXPERIMENTALE ET THEORIQUE ET DIFFERENCE DE MASSE DU PA66 – 25 % FV SOUS AIR A 10 °C / MIN	102
FIGURE 66. COURBES DE RHR EN FONCTION DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS DE PA66 ET PA66 – 25 % FV NON REVETUS A 50 kW/M ² SANS IGNITION FORCEE (DISTANCE ENTRE L’ECHANTILLON ET L’IRRADIANCE DE 25 MM).....	104
FIGURE 67. LOI ET CLASSEMENT UL-94 EN FONCTION DU POURCENTAGE MASSIQUE D’OP1230 DANS LA FORMULATION PA66 – 25 % FV	108
FIGURE 68. ECHANTILLONS APRES LE TEST DU LOI	109
FIGURE 69. EVOLUTION DU RHR EN FONCTION DU TEMPS POUR LES FORMULATIONS A TAUX D’OP1230 VARIABLE	110
FIGURE 70. RESIDUS OBTENUS APRES LES TESTS AU CALORIMETRE A CONE	111
FIGURE 71. COURBES ATG ET DTG DU PHOSPHINATE D’ALUMINIUM A 10 °C/MIN SOUS AIR	112
FIGURE 72. REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA DEGRADATION DE L’OP1230.....	113
FIGURE 73. SPECTRE IRTF DE L’OP1230	114
FIGURE 74. SPECTRE RMN ²⁷ AL DE L’OP1230 A TEMPERATURE AMBIANTE	115
FIGURE 75. SPECTRE RMN ³¹ P DE L’OP1230 A TEMPERATURE AMBIANTE (*= BANDES DE ROTATION).....	115
FIGURE 76. SPECTRE RMN ¹³ C DE L’OP1230 A TEMPERATURE AMBIANTE.....	116
FIGURE 77. EXEMPLE DE COURBE RHR EN FONCTION DU TEMPS POUR LE PA66 – 25 % FV	116
FIGURE 78. SPECTRE IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV AVANT IGNITION.....	118
FIGURE 79. SCHEMA DE LA STRUCTURE DE L’ECHANTILLON FORMEE APRES EXPOSITION AU CALORIMETRE A CONE	118
FIGURE 80. SPECTRES IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV APRES IGNITION	119
FIGURE 81. SPECTRES IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV AU PIC DE RHR.....	120
FIGURE 82. SPECTRE IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV AVANT EXTINCTION	120
FIGURE 83. SPECTRE IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV EN FIN D’EXPERIENCE.....	121

FIGURE 84. SPECTRES RMN CPMAS ^{13}C DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV.....	121
FIGURE 85. COURBES ATG DU PA66 – 25 % FV ET DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 A 10 °C/MIN SOUS AIR.....	123
FIGURE 86. COURBES ATG ET DTG A 10 °C/MIN SOUS AIR DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230	123
FIGURE 87. MODELE DE DECOMPOSITION DU PA66 – FV – OP1230	124
FIGURE 88. SPECTRE IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 AVANT IGNITION	127
FIGURE 89. SCHEMA DE LA STRUCTURE DE L'ÉCHANTILLON FORMEE APRES EXPOSITION AU CALORIMETRE A CONE	128
FIGURE 90. SPECTRES IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 APRES IGNITION	128
FIGURE 91. SPECTRES IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 AU PIC DE RHR	129
FIGURE 92. SPECTRE IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 AVANT EXTINCTION	130
FIGURE 93. SPECTRE IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 EN FIN DE COMBUSTION.....	130
FIGURE 94. SPECTRES RMN CPMAS ^{13}C DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230.....	131
FIGURE 95. SPECTRES RMN CPMAS ^{31}P DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230.....	132
FIGURE 96. SPECTRES RMN CPMAS ^{27}Al DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 (CHAR)	133
FIGURE 97. SPECTRES RMN CPMAS ^{27}Al DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 (PLAQUE).....	133
FIGURE 98. SCHEMA DE L'ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE DU PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 APRES TRAITEMENT THERMIQUE AU CALORIMETRE A CONE	134
FIGURE 99. ÉVOLUTION DE L'ANGLE DE CONTACT A L'EAU ET DE L'ADHÉRENCE EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR	138
FIGURE 100. PHOTOGRAPHIE DE L'IMAGE OBTENUE AU MEB POUR L'ÉCHANTILLON REVÊTU DE 13 μM	138
FIGURE 101. SPECTRE IRTF DU TMDSO	139

FIGURE 102. SPECTRE IRTF DU DEPOT ORGANOSILICE.....	140
FIGURE 103. SPECTRE RMN ²⁹ Si DU DEPOT ORGANOSILICE	141
FIGURE 104. ÉVOLUTION DE LA BRILLANCE EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DU DEPOT	142
FIGURE 105. PHOTOGRAPHIES DES SUBSTRATS REVETUS APRES LE TEST D'ADHERENCE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE	143
FIGURE 106. PHOTOGRAPHIES DES ECHANTILLONS REVETUS APRES LE TEST LOI.....	144
FIGURE 107. ÉVOLUTION DU RHR EN FONCTION DU TEMPS POUR LE PA66 TRAITE ET NON TRAITE	145
FIGURE 108. ÉVOLUTION DU RHR EN FONCTION DU TEMPS POUR LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 8 % OP1230 AVEC ET SANS TRAITEMENT PLASMA (ÉPAISSEUR DU DEPOT = 11,7 μM)	147
FIGURE 109. « MERINGUE » FORMÉE PAR UN VERNIS INTUMESCENT SUR UNE PLAQUE MÉTALLIQUE.....	149
FIGURE 110. PHOTOGRAPHIES AU MICROSCOPE OPTIQUE DES ECHANTILLONS DE PA66 REVETUS.....	151
FIGURE 111. PHOTOGRAPHIES DES ECHANTILLONS RECOUVERTS DE PEINTURE INTUMESCENTE NULLIFIRE APRES LE TEST LOI	153
FIGURE 112. PHOTOGRAPHIES DES ECHANTILLONS RECOUVERTS DE VERNIS INTUMESCENT A650P APRES LE TEST LOI.....	153
FIGURE 113. PHOTOGRAPHIES DES ECHANTILLONS RECOUVERTS DE VERNIS INTUMESCENT PYROPLAST HW APRES LE TEST LOI	153
FIGURE 114. COURBES DE RHR EN FONCTION DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS DE PA66 REVETUS DE PEINTURE INTUMESCENTE NULLIFIRE S607HB A 50 kW/M ² SANS IGNITION FORCÉE (DISTANCE ENTRE L'ÉCHANTILLON ET L'IRRADIANCE DE 25 MM)	154
FIGURE 115. COURBES DE RHR EN FONCTION DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS DE PA66 REVETUS DE VERNIS INTUMESCENT A650P A 50 kW/M ² SANS IGNITION FORCÉE (DISTANCE ENTRE L'ÉCHANTILLON ET L'IRRADIANCE DE 25 MM)	155
FIGURE 116. COURBES DE RHR EN FONCTION DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS DE PA66 REVETUS DE VERNIS INTUMESCENT PYROPLAST HW A 50 kW/M ² SANS IGNITION FORCÉE (DISTANCE ENTRE L'ÉCHANTILLON ET L'IRRADIANCE DE 25 MM)	156
FIGURE 117. COURBES DE RHR EN FONCTION DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS DE PA66 – 25 % FV REVETU DE PYROPLAST HW ET DE PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVETU ET NON REVETU DE VERNIS INTUMESCENT PYROPLAST HW A 50 kW/M ² SANS IGNITION FORCÉE (DISTANCE ENTRE L'ÉCHANTILLON ET L'IRRADIANCE DE 25 MM)	158
FIGURE 118. SPECTRES DES ÉLÉMENTS PRÉSENTS DANS LE PYROPLAST RÉALISÉS PAR EPMA (20 kV, 20 nA).....	160
FIGURE 119. SPECTRE IRTF DU VERNIS INTUMESCENT PYROPLAST HW	161

FIGURE 120. SPECTRE RMN CPMAS ^{13}C DU VERNIS INTUMESCENT PYROPLAST HW.....	162
FIGURE 121. STRUCTURE CHIMIQUE ET SPECTRE RMN ^{13}C DU DIPENTAERYTHRITOL.....	162
FIGURE 122. SPECTRES RMN CPMAS ^{31}P DECOUPLE PROTON DU VERNIS INTUMESCENT PYROPLAST HW (* = BANDES DE ROTATION).....	163
FIGURE 123. COURBES DE RHR EN FONCTION DU TEMPS POUR LE PA66 – 25 % FV REVETU DE PYROPLAST HW A 50 kW/M ² SANS IGNITION FORCEE (DISTANCE ENTRE L’ECHANTILLON ET L’IRRADIANCE DE 25 MM) ..	164
FIGURE 124. SPECTRES IRTF DES RESIDUS OBTENUS APRES TRAITEMENT AU CALORIMETRE A CONE	164
FIGURE 125. SPECTRES RMN CPMAS ^{13}C DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DU PYROPLAST HW	165
FIGURE 126. SPECTRES RMN CPMAS ^{31}P DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DU PYROPLAST HW (* = BANDES DE ROTATION).....	166
FIGURE 127. SPECTRES IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV REVETUE DE PYROPLAST AVANT IGNITION.....	168
FIGURE 128. SPECTRES IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV REVETU DE PYROPLAST HW APRES IGNITION	168
FIGURE 129. SPECTRES IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV REVETUE DE PYROPLAST HW AU PIC DE RHR.	169
FIGURE 130. SPECTRES IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV REVETUE DE PYROPLAST HW EN FIN DE COMBUSTION	169
FIGURE 131. SPECTRES RMN CPMAS ^{13}C DES RESIDUS APRES TRAITEMENT THERMIQUE DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV REVETUE DE PYROPLAST HW (PLAQUE).	170
FIGURE 132. SPECTRES RMN CPMAS ^{13}C DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV REVETUE DE PYROPLAST HW (CHAR)	171
FIGURE 133. SPECTRES RMN ^{31}P DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV REVETUE DE PYROPLAST HW (PLAQUE) (* = BANDE DE ROTATION)	172
FIGURE 134. SPECTRES RMN ^{31}P DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV REVETUE DE PYROPLAST HW (CHAR).....	172
FIGURE 135. SPECTRES IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVETUE DE PYROPLAST HW AVANT IGNITION	175
FIGURE 136. SPECTRES IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVETUE DE PYROPLAST HW APRES IGNITION	176

FIGURE 137. SPECTRES IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVETUE DE PYROPLAST HW AU PIC DE RHR.....	176
FIGURE 138. SPECTRES IRTF DU RESIDU DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVETUE DE PYROPLAST HW EN FIN DE COMBUSTION.	177
FIGURE 139. SPECTRES RMN CPMAS ¹³ C DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVETU DE PYROPLAST HW (PLAQUE)	178
FIGURE 140. SPECTRES RMN CPMAS ¹³ C DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVETU DE PYROPLAST HW (CHAR)	178
FIGURE 141. SPECTRES RMN ³¹ P DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVETU DE PYROPLAST HW (PLAQUE)	179
FIGURE 142. SPECTRES RMN ³¹ P DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVETU DE PYROPLAST HW (CHAR)	180
FIGURE 143. SPECTRES RMN ²⁷ AL DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVETU DE PYROPLAST HW (CHAR)	181
FIGURE 144. SPECTRES RMN ²⁷ AL DES RESIDUS DES TRAITEMENTS THERMIQUES DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVETU DE PYROPLAST HW (PLAQUE)	181
FIGURE 145. SCHEMA DE L'EVOLUTION DE LA STRUCTURE DU PA66 – 25 % FV – 5 % OP1320 REVETU DE PYROPLAST HW APRES TRAITEMENT THERMIQUE AU CALORIMETRE A CONE	182

INDEX DES TABLEAUX

TABLEAU 1. EFFETS PHYSIOLOGIQUES DES PRINCIPAUX GAZ DE COMBUSTION DES POLYMERES.....	23
TABLEAU 2. LES SIX GRANDES FAMILLES DE RETARDATEURS DE FLAMMES BROMES.....	32
TABLEAU 3. FORMULES DES ADDITIFS RETARD AU FEU UTILISES.....	64
TABLEAU 4. TYPES ET CARACTERISTIQUES DES REVETEMENTS INTUMESCENTS	66
TABLEAU 5. TEMPERATURES DES DIFFERENTES ZONES DE L'EXTRUDEUSE.....	68
TABLEAU 6. TEMPERATURES DES DIFFERENTES ZONE DE L'EXTRUDEUSE	70
TABLEAU 7. CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DE LA PRESSE A INJECTER.....	71
TABLEAU 8. CLASSIFICATION DU TEST UL-94 VERTICAL.....	76
TABLEAU 9. CLASSIFICATION DE L'ADHESION D'UN REVETEMENT.....	92
TABLEAU 10. ATTRIBUTION DES BANDES D'ABSORPTION IRTF CARACTERISTIQUES DU PA66.....	100
TABLEAU 11. PERFORMANCES FEU OBTENUES POUR LES FORMULATIONS PA66 – 18 % D'ADDITIFS IGNIFUGEANTS	105
TABLEAU 12. PERFORMANCES FEU OBTENUES POUR LES FORMULATIONS PA66 – 25 % FV – 18 % D'ADDITIFS IGNIFUGEANTS	106
TABLEAU 13. EVOLUTION DU RHR_{MAX} EN FONCTION DU TAUX D'OP1230.....	110
TABLEAU 14. ATTRIBUTION DES BANDES D'ABSORPTION IRTF CARACTERISTIQUES DE L'OP1230	114
TABLEAU 15. DEGRADATION DU PA66 – 25 % FV PAR CALORIMETRE A CONE	117
TABLEAU 16. DEGRADATION DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 PAR CALORIMETRE A CONE	126
TABLEAU 17. PARAMETRES DU PLAN D'EXPERIENCES.....	136
TABLEAU 18. MATRICE COMPOSITE	136
TABLEAU 19. CARACTERISATION DE SURFACE (EPAISSEUR, ANGLE DE CONTACT ET ADHESION) EN FONCTION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	137
TABLEAU 20. BANDES D'ABSORPTION OBSERVEES POUR LE DEPOT ORGANOSILICE	140
TABLEAU 21. STRUCTURES CORRESPONDANTS AUX DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PICS OBTENUS EN RMN ^{29}Si	141
TABLEAU 22. ANGLE DE CONTACT, ADHESION ET BRILLANCE EN FONCTION DE L'EPAISSEUR DEPOSEE SUR LE PA66	142

TABLEAU 23. LOI ET GWFI EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DU REVETEMENT POUR LE PA66	144
TABLEAU 24. CLASSIFICATION UL-94 EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DU DEPOT ORGANOSILICE	146
TABLEAU 25. VALEURS OBTENUES LORS DES ESSAIS DE CHOCS CHARPY SANS ENTAILLES.....	148
TABLEAU 26. RESULTATS DU TEST D'ADHERENCE	150
TABLEAU 27. RESULTATS DES TESTS FEU (LOI, UL-94, GWFI ET GWIT) (ÉPAISSEUR DE 100 µM)	152
TABLEAU 28. RECAPITULATIF DES ESSAIS AU CONE CALORIMETRE EN TERME DE RHR ET DE TEMPS D'IGNITION	156
TABLEAU 29. RESULTATS DES TESTS FEU (LOI, UL-94, GWFI ET GWIT) (ÉPAISSEUR DE 100 µM).....	157
TABLEAU 30. VALEURS OBTENUES LORS DES ESSAIS DE CHOCS CHARPY SANS ENTAILLES.....	159
TABLEAU 31. ÉLÉMENTS CHIMIQUES PRÉSENTS DANS LE VERNIS.....	160
TABLEAU 32. ATTRIBUTION DES BANDES D'ABSORPTION IRTF DU PYROPLAST HW	161
TABLEAU 33. ATTRIBUTION DES PICS DU PYROPLAST HW	165
TABLEAU 34. DÉGRADATION DU PA66 – 25 % FV REVÊTU DE PYROPLAST HW PAR CALORIMÈTRE À CÔNE .	167
TABLEAU 35. DÉGRADATION DE LA FORMULATION PA66 – 25 % FV – 5 % OP1230 REVÊTU DE PYROPLAST HW PAR CALORIMÈTRE À CÔNE	174

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

¹ <http://www.belgochlor.be/fr/H306.htm>

² http://www.valorplast.com/Front/principales-applications-des-matieres-plastiques-en-france_328.php

³ <http://www.planete-energies.com/contenu/dossier/plastiques/quand.html>

⁴ <http://www.proplast.org/chf22.asp>

⁵ M. Ahrens, « An overview of the US Fire Problem », *National Fire Protection Association*

⁶ J. H. Mennear et C. C. Lee - *Environmental Health Perspectives Supplements*, 102 (1), p. 265 (1994)

⁷ S. Bourbigot, X. Flambard, *Fire and Materials* 26, p. 155 (2002)

⁸ S. Boubigot, S. Duquesne, *Journal of Materials Chemistry* 17, p. 2283 (2007)

⁹ L. Pemberton, R. De Jaeger, L. Gengembre, *Polymer* 39, p. 1299 (1998)

¹⁰ J.R. Ebdon, D. Price, B.J. Hunt, P. Joseph, F. Gao, G.J. Milnes, L.K. Cunliffe, *Polymer Degradation and Stability* 69, p. 267 (2000)

¹¹ J.D. Lichtenhan, Y.A. Otonari, J.M. Carr, *Macromolecules* 28, p. 8435 (1995)

¹² J.R. Ebdon, B.J. Hunt, P. Joseph, *Polymer Degradation and Stability* 83, p. 181 (2004)

¹³ C. Martin, B. J. Hunt, J.R. Ebdon, J.C. Ronda, V. Cadiz, *Reactive & Functional Polymers* 66, p. 1047 (2006)

¹⁴ *Polyamide 6,6*, Techniques de l'ingénieur

¹⁵ *Polyamides*, Techniques de l'ingénieur

¹⁶ *Nylon Plastics Handbook*, Kohan M.I. Ed., Hanser Pub., 1995

¹⁷ H.W. Emmons, *Heat Transfer*, p. 145 (1973)

¹⁸ J. Troitzch, « *Plastic Flammability Handbook* », chap. 4, Hanser Pub., Munich (1983)

¹⁹ T. Kashiwagi, A. Hamins, K.D. Streckler, J.W. Gilman « *Polymer combustion and New Flame Retardant* », 7th annual BCC Conference on flame retardancy, Stamford, Connecticut, USA (1996)

²⁰ S. J. Grayson, *Heat Release in Fire*, V. Babrauskas and S. J. Grayson Eds, Elsevier Applied Science Pub., London (1992)

-
- ²¹ J. Troitzch, M. Le Bras, S. Bourbigot, « *International Plastic Flammability Handbook-Fundamentals* », Hanser Pub., New-York (2000)
- ²² M. M. Birky, B. M. Halpin, Y. H Caplan, R. S. Fisher, J. M. McAllister, A. M. Dixon, *Fire Materials*, 3, p. 211 (1979)
- ²³ S. D. Christian, T. J. Shields, *Journal of Fire Science*, 18, p. 308 (2000)
- ²⁴ M. Herrera, M. Wilhelm, G. Matuschek, A. Kettrup, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 35, p. 43 (1995)
- ²⁵ M. I. De Rosa, C. D. Litton, *Int. Bureau Of Mines*, PGH, PA 29361
- ²⁶ M. Elomaa, L. Sarvaranta, E. Mikkola, R. Kallonen, A. Zitting, C. A. Zevenhoven, M. Hupa, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 27(3), p. 137 (1997)
- ²⁷ Y. Alarie, R. Memon, F. Esposito, *Fire and Polymers*, Chapitre 3, American Chemical Society Pub., 11 (1990)
- ²⁸ P.R. Hornsby, C.L. Watson, *Plastic and Rubber Processing and Applications*, 6, p. 169 (1986)
- ²⁹ L.R. Halloway, *Rubber Chem. Technol.*, 61, p. 186 (1988)
- ³⁰ S. Miyata, T. Imahashi, H. Anabuki, *Journal of Applied Polymer Science*, 25, p. 415 (1980)
- ³¹ R.N. Rotheron, « *Particulate-Filled Polymer Composites, Chapter 6* », Rotheron R.N. Ed., Longman Pub., Harlow (1985)
- ³² P.R. Hornsby, J. Wang, R. Rotheron, G. Jackson, G. Wilkinson, K. Cossick, *Polymer Degradation and Stability*, 51, p. 235 (1996)
- ³³ P.R. Hornsby, *International Materials Reviews*, 46, p. 199 (2001)
- ³⁴ F. Carpentier, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, *Polymer International*, 49, p. 1216 (2000)
- ³⁵ W.E. Horn, *Fire retardancy of polymeric materials*, Basel, Chap. 9, (2000)
- ³⁶ A. Blumstein, *Bulletin de la société chimique de France*, 5, p. 906 (1961)
- ³⁷ J. W. Gilman, T. Kashiwagi, J. D. Lichtenhan, *SAMPE Journal*, 33, p. 40 (1997)
- ³⁸ J. W. Gilman, *Applied Clay Science*, 15, p. 31 (1999)
- ³⁹ A. Toldy, N. Toth, P. Anna, Gy. Keglevich, K. Kiss, Gy. Marosi, *Polymers for Advanced Technologies*, 17, p. 778 (2006)
- ⁴⁰ www.hybridplastics.com/pdf/Catalog4.pdf (2007)
- ⁴¹ <http://www.reade.com/products/Polymeric/poss.html> (2007)
- ⁴² E. Devaux, M. Rochery, S. Bourbigot, *Fire and Materials*, 26, p. 149 (2002)

-
- ⁴³ A. Fina, H. C. L. Abbenhuis, D. Tabuani, G. Camino, *Polymer Degradation and Stability*, 91, p. 2275 (2006)
- ⁴⁴ S. Iijima, *Nature*, 354, p. 56 (1991)
- ⁴⁵ T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, J. Douglas, *Polymer*, 45, p. 4227 (2004)
- ⁴⁶ T. Kashiwagi, F. Du, K. I. Winey, K. M. Groth, J. R. Shields, R. Harris, J. F. Douglas, *PMSE Preprints*, 91, p. 90 (2004)
- ⁴⁷ F. Leroux, J. P. Besse, *Chemistry of Materials*, 13, p. 3507 (2001)
- ⁴⁸ M. Zammarano, M. Franceschi, F. Montovani, A. Minigher, M. Celotto, S. Meriani, *9th European Conference on Fire Retardancy and Protection of Materials*, Villeneuve d'Ascq (France) (2003)
- ⁴⁹ M. Zammarano, M. Franceschi, S. Bellayer, J. W. Gilman, S. Meriani, *Polymer*, 46, p. 9314 (2005)
- ⁵⁰ U. Costantino, A. Gallipoli, M. Nocchetti, G. Camino, F. Bellucci, A. Frache, *Polymer Degradation and Stability*, 90, p. 586 (2005)
- ⁵¹ J.J. Pitt, *Journal of Fire and Flammability*, 3, p.51 (1972)
- ⁵² « Présentation des retardateurs de flame bromes », www.bsef.com/presentation.html, Bromine Science Environmental Forum, Bruxelles.
- ⁵³ S. Steingiser, *Journal of Fire and Flammability*, 3, p. 238 (1972)
- ⁵⁴ K. Yamanaka, K. Okamoto, Y. Mizukami, *US Patent 4 144 225* (1979)
- ⁵⁵ C.P. Yang, T.W. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, 32, p. 3005 (1986)
- ⁵⁶ R.V. Petrella, *Flame Retardant Polymeric Materials*, Eds: Lewin M., Atlas S.M., and Pearce E.M., Vol.2, Plenum (1978)
- ⁵⁷ M.D Schubert , R. Leeuwendal, « *Proceedings of the flame Retardants'98 Conference* », The British Plastics Federation Ed., Elsevier Applied Science Pub., Westminster, London, UK, p. 163 (1998)
- ⁵⁸ G. Reznick, Y.B. Yaakov, J.M. Lopez-Cuesta, « *Proceedings of the flame Retardants'98 Conference* », The British Plastics Federation Ed., Elsevier Applied Science Pub., Westminster, London, UK, p. 125 (1998)
- ⁵⁹ V. Mailhos-Lefievre, D. Sallet, B. Martel, *Polymer Degradation and Stability*, 23, p. 327 (1989)

-
- ⁶⁰ D. Sallet, V. Mailhos-Lefievre, B. Martel, *Polymer Degradation and Stability*, 30, p. 29 (1990)
- ⁶¹ S.V. Levchik, E.D. Weil, *Polymer International*, 49, p. 1033 (2000)
- ⁶² F. Montezin, J. M. Lopez Cuesta, A. Crespy, P. Georlette, *Fire Materials*, 21, p. 245 (1997)
- ⁶³ Y. B. Yaakov, R. Minke, *US Patent 4 605 708* (1986)
- ⁶⁴ L.W.D. Weber, H. Greim, *Journal of Toxicology Environmental Health*, 50(3), p. 195 (1997)
- ⁶⁵ J.H. Mennear, C.C. Lee, *Environmental Health Perspectives*, 102 (Suppl.1), p. 265 (1994)
- ⁶⁶ S.M. Lomakin, G.E. Gaikov, *New Concepts in Polymer Science, Ecological Aspects of Polymer Flame Retardancy* (1999)
- ⁶⁷ G. Camino, M.P. Luda, L. Costa, *Chemical Industry and Environment, Vol. I, General Analysis-Risk Analysis*, Casal J. Ed., p. 221 (1993)
- ⁶⁸ J. Davis, G. Pritchard, editors, *Plastics additives: an A-Z reference*. London: Chapman & Hall (1998)
- ⁶⁹ 5th Draft Status Report "OCDE Workshop on the Risk Reduction of Brominated Flame Retardant", Neuchâtel (Suisse), OCDE Direction de l'environnement (1993)
- ⁷⁰ U. Braun, A. I. Balabanovich, B. Scharrel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, et al., *Polymer*, 47, p. 495 (2006)
- ⁷¹ M. Lewin, E. D. Weil, In: Horrocks AR, Price D, editors. *Fire retardant materials*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, p. 31 (2001)
- ⁷² J. W. Hastie, *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A. Physics and Chemistry*, 77, p. 73 (1973)
- ⁷³ U. Braun, B. Scharrel, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, p. 85 (2004)
- ⁷⁴ H. J. Kleiner, W. Budzinsky, G. Kirsch, *US Patent 3773556* (1998)
- ⁷⁵ B. Nass, W. Wanzke, *EP 0896023 A1* (1999)
- ⁷⁶ S. Bourbigot, M. LeBras, R. Delobel, J-M. Tremillon, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92, p. 3435 (1999).
- ⁷⁷ E.D. Weil, S.V. Levchik. In: Lewin M, editor. *Recent advances in flame retardancy of polymeric materials*, 14. Norwalk, US: BCC, p. 127 (2003)
- ⁷⁸ P. J. Davis, A. R. Horrocks, A. Alderson. In: Lewin M, editor. *Recent advances in flame retardancy of polymeric materials*, 14. Norwalk, US: BCC, p. 70 (2003)

-
- ⁷⁹ U. Braun, B. Schartel, M. A. Fichera, C. Jäger, *Polymer Degradation and Stability*, 92, p. 1528 (2007)
- ⁸⁰ A. Granzow, R.G. Ferrillo, A. Wilson, *Journal of Applied Polymer Science*, 21, p. 1687 (1977)
- ⁸¹ G. F. Levchik, S. V. Levchik, G. Camino, E.D. Weil, "Proceedings of the 6th European Meeting on Fire Retardancy of Polymeric Materials", R. Delobel, S. Bourbigot, M. Le Bras Ed., AGIR/METI Pub., Lille, France (1997)
- ⁸² E. N. Peters, *Journal of Applied Science*, 24, p. 1457 (1979)
- ⁸³ B. Schartel, R. Kunze, D. Neubert, "Proceedings of the 8th European conference on Fire Retardant Polymers", Politecnico di Torino, Alessandria, Italie (2001)
- ⁸⁴ S. Bodrero, « Proceedings of Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials », Vol.3, Stamford, CT, p. 119 (1992)
- ⁸⁵ S. M. Lomakin, G. E. Zaikov, *Polymer News*, 21, p. 100 (1996)
- ⁸⁶ J. Kersjes, C. Furst, « Proceedings of the 8th international Conference Interflam » ; Grayson S.J. Ed., Interscience Communications Pub., Edinburg (1999)
- ⁸⁷ L. Costa, G. Camino, M. P. Luda Di Cortemiglia, *Fire and Polymers*, Ed Nelson, ACS Symposium series 425, Washington DC (1990)
- ⁸⁸ M. Kay, A. F. Price, *Journal of Fire Retardant Chemistry*, 6, p. 69 (1979)
- ⁸⁹ M. Kay, A. F. Price, *Fire Materials*, 6(3/4), p. 119 (1982)
- ⁹⁰ E. Weil, B. McSwigan, *Journal of Coatings Technology*, 66 (839), p. 75 (1994)
- ⁹¹ E. Weil, B. McSwigan, *Plastics Compounding*, p. 31 (1994)
- ⁹² E. Weil, V. Choudhary, *Journal of Fire Science*, 13, p. 104 (1995)
- ⁹³ S. V. Levchik, A. I. Balabanovich, G. F. Levchik, L. Costa "Proceedings of the 7th Flame Retardant of Polymeric Materials", Levin M. Ed., BCC Pub., Stanford (USA) (1996)
- ⁹⁴ P. Flippo, « Fire Safety Advances in High Performance Plastic Products », p. 107 (1994)
- ⁹⁵ H.L. Tramm, US 2106938, Ruhrchemie Aktiengesellschaft (1938)
- ⁹⁶ H. L. Vandersall, *Journal of Fire and Flammability*, 2, p.97 (1971)
- ⁹⁷ A. Ballisteri, G. Montaudo, C. Puglisi, E. Scamporrino, D. Vitalini, *Journal of Applied Polymer Science*, 28 (5), p. 1743 (1983)
- ⁹⁸ G. Camino, « Actes du 1er colloque Francophone sur l'Ignifugation des Polymères », Martel J. Ed., IUT Pub., Saint Denis, France, p.36 (1985)

-
- ⁹⁹ S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Siat, « *Proceedings of the 8th Flame Retardant of Polymeric Materials* », Levin M. Ed., B. C. C. Pub., Stanford (USA) (1997)
- ¹⁰⁰ M. Bugajny, M. Le Bras, S. Bourbigot, Short Communication, *Fire and Materials*, 23, p.49 (1999)
- ¹⁰¹ M. Bugajny, M. Le Bras, S. Bourbigot, J. M. Lefèvre, F. Poutch, *Journal of Fire Science*, 17, p. 494 (1999)
- ¹⁰² S. V. Levchik, L. Costa, G. Camino, *Macromolecular Symposia*, 74, p.95 (1993)
- ¹⁰³ S. V. Levchik, L. Costa, G. Camino, *Polymer Degradation and Stability*, 43, p. 43 (1999)
- ¹⁰⁴ F. Dabrowski, « *Optimisation et compréhension de procédés d'ignifugation de polymères techniques* », thèse de doctorat, Université des sciences et technologie de Lille, N°3056 (2001)
- ¹⁰⁵ J. R. Ebdon, D. Price, B. J. Hunt, P. Joseph, F. Gao, G. J. Milnes, L. K. Cunliffe, *Polymer Degradation and Stability*, 69, p. 267 (2000)
- ¹⁰⁶ M. Banks, J. R. Ebdon, n M. Johnson, *Polymer*, 35(16), p.3470 (1994)
- ¹⁰⁷ P. Potin, R. De Jaeger, *European Polymer Journal*, 27 (4-5), p. 341 (1991)
- ¹⁰⁸ R. De Jaeger, M. Gleria, *Prog. Polym. Sci*, 23(2), p. 179 (1998)
- ¹⁰⁹ H. R. Allcock, *Advanced Materials*, 6(2), p. 106 (1994)
- ¹¹⁰ H. Horacek, W. Grabner, *Macromolecular Symposia*, 74, p. 271 (1993)
- ¹¹¹ E. Weil, B. McSwigan, *Journal of Coating Technology*, 66(839), p. 75 (1994)
- ¹¹² A. Ciaperoni, A. Capelli, *US Patent 4 321 188* (1982)
- ¹¹³ J. R. Ebdon, B. J. Hunt, M. S. Jones, F. G. Thorpe, *Polymer Degradation and Stability*, 54, p. 395 (1996)
- ¹¹⁴ http://www.industrie.gouv.fr/techno_cles_2010/html/prod_79.html
- ¹¹⁵ A. Cargill, *Polymers Paint Colour Journal*, 19 (1998)
- ¹¹⁶ J.H. Koo, W. Wootan, W.K. Chow, H.W. Au Yeung, S. Venumbaka, *Fire and Polymers*, ACS Symposium Series No. 797, p. 361 (2001)
- ¹¹⁷ A.R.Horrocks, M.Y. Wang, M.E. Hall, F. Summonu, J.S. Pearson, *Polymer International*, 49, p. 1079 (2000)
- ¹¹⁸ R. Slyph, *Journal of Paint Technology* 47, p. 31 (1975)
- ¹¹⁹ R. Delobel, M. LeBras, N. Ouassou, F. Alistiqsa, *Journal of Fire Science*, 8, p. 85 (1990)

-
- ¹²⁰ S. Bourbigot, M. LeBras, R. Delobel, R. Decressain, J.P. Amoureux, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 92, p. 149 (1996)
- ¹²¹ "Developments in intumescent coating", *Polymer Paint Colour Journal*, p.16 (1997)
- ¹²² Herson, M. , *Fire Prevention*, 297, p. 20 (1997)
- ¹²³ Vandersall, H. Larry., *Journal of Fire and Flammability*, 2, p. 97 (1971)
- ¹²⁴ J.A. Rhys, *Fire and Materials*, , 4(3), p. 154 (1980)
- ¹²⁵ P. Groning et al. - *Chimia*, 55 (3), p. 171 (2001)
- ¹²⁶ F. S. Denes, S. Manolache, *Progress in Polymer Science*, 29 (8), p. 815 (2004)
- ¹²⁷ A. P. Pijpers, R. J. Meier, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121 (1-3), p. 299 (2001)
- ¹²⁸ M. Osterhold, K. Armbruster, *Progress in Organic Coatings*, 33 (3-4), p. 197 (1998)
- ¹²⁹ P. Castell, M. Wouters, G. De With, H. Fisher, F. Huijs, *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (4), p. 2341 (2004)
- ¹³⁰ P. Yang, J. Y. Deng, W. T. Yang, *Polymer*, 44 (23), p. 7157 (2003)
- ¹³¹ N. Renaut, « Amélioration des propriétés thermomécaniques et ignifuges du polypropylène », thèse de doctorat, Université des sciences et technologie de Lille (2008)
- ¹³² A. W. Koch, « *Plasma Technology* », M. Capitelli, C. Corse, Eds, Plenum Press, New York, p. 109 (1992)
- ¹³³ A. Hollander, J.E. Klemberg – Sapiera, M. R. Wertheimer, *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 33, p. 2013 (1995)
- ¹³⁴ D.K. Owens, *Journal of Applied Polymer Science*, 19, p. 265 (1975)
- ¹³⁵ D.T. Clark, A; Dilks, *Journal of Polymer Science*, 15, p. 2321 (1977)
- ¹³⁶ P. Groning, O.M. Kuttel, M. Collaude – Coen, G. Dietler, L. Schlapbach, *Journal of Applied Surface Science*, 89, p. 83 (1995)
- ¹³⁷ C. Chelaru, I. Diaconu, C. I. Simionescu, *Polymer Bulletin*, 40, p. 757 (1998)
- ¹³⁸ B. Scharrel, G. Kuhn, R. Mix, J. Friedrich, *Macromol Mater Eng*, 287(9), p. 579 (2002)
- ¹³⁹ M. Strobel, C. S. Lyons, K. L. Mittal. "Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to adhesion" VSP. Utrecht, The Netherlands (1994)
- ¹⁴⁰ T. Hirotsu, *Journal of Polymer Sci Polym Lett Ed*, 21, p. 643 (1983)
- ¹⁴¹ F. Epailard, J. C. Brosse, G. Legeay, *Journal Polym Sci*, 38(5), p.887 (1989)
- ¹⁴² F. Hochart, thèse de doctorat, Université des sciences et technologie de Lille (1999)

- ¹⁴³ I. Errifai, « *Polymérisation et greffages induits par plasma froid basse pression de composés organophosphorés et fluorés pour l'amélioration des performances retard au feu du polyamide 6* » thèse de doctorat, Université des sciences et technologie de Lille
- ¹⁴⁴ C. Jama, A. Quedé, P. Goudmand, O. Dessaux, M. Le Bras, R. Delobel, S. Bourbigot, J. W. Gilman, T. Kashiwagi, in : G. L. Nelson, C. A. Wilkie (Eds), *Fire and Polymers*, Materials and Solutions for Hazard Prevention, ACS Symposium Series 797, American Chemical Society Publication, Washington, DC, Ch. 16, p. 200 (2001)
- ¹⁴⁵ C. Jama, A. Quédé, H. Sadiki, O. Dessaux, P. Goudmand, R. Delobel, M. Le Bras, in : M. Lewin (Ed.), *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, 12, Business Communications Co., Inc., Norwalk, p. 127 (2001)
- ¹⁴⁶ A. Quédé, C. Jama, P. Supiot, M. Le Bras, R. Delobel, O. Dessaux, P. Goudmand, *Surface Coating and Technology*, 151, p. 424 (2002)
- ¹⁴⁷ A. Quédé, B. Mutel, P. Supiot, C. Jama, O. Dessaux, R. Delobel, *Surface Coating and Technology*, 180-181, p. 265 (2004)
- ¹⁴⁸ S. Bourbigot, C. Jama, M. Le Bras, R. Delobel, O. Dessaux et P. Goudmand, *Polymer Degradation and Stability*, 66, p. 153 (1999)
- ¹⁴⁹ « Vapor Deposition », R.C.F Powell, J.H. Oxley, J.M. Blocher, Eds. ; *John Wiley and sons*, p. 109 (1992)
- ¹⁵⁰ G. Akovali, N. Dilsiz, *Polymer Engineering and Science*, 30(8), 485-489 (1990)
- ¹⁵¹ R. d'Agostino, « *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymer* », New York, Academic Press, p. 163 (1990)
- ¹⁵² H.P. Schreiber, M.R. Wertheimer, A.M. Wrobel, *Thin Solid films*, 72, p. 487 (1980)
- ¹⁵³ P. Tien, G. Smolinsky, R. Martin, *Journal of Applied Optics*, 11, p. 637 (1972)
- ¹⁵⁴ T. Templer, L. Vallir, R. Madar, J.C. Oberlin, R.A.B. Devine, *Thin Solid Films*, 241, p. 251 (1994)
- ¹⁵⁵ E. Vestiel, « *Antenne intégrée multicouche sur AsGa utilisant un diélectrique obtenu par plasma froid différé d'azote (RPECVD). Application aux communications point-multipoint* », thèse de doctorat, Université des sciences et technologie de Lille, N°3011 (2001)
- ¹⁵⁶ N.Inagaki, S. Kondo, M. Hirata, H. Urushibata, *Journal of Applied Polymer Science*, 30, p. 3385 (1989)

-
- ¹⁵⁷ P. Fayet, C. Holland, B. Jaccoud, A Roulin, « *Proceedings of the 38th SVC Conference* », p. 15 (1995)
- ¹⁵⁸ J.M. Okura, *Applied Surface Science*, 29, p. 223 (1987)
- ¹⁵⁹ G. Camino, S. M. Lomakin, M. Lazzari, *Polymer* 42 (6), p. 2395 (2001)
- ¹⁶⁰ B. Schartel, G. Kühn, R. Mix, J. Firedrich, *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, p. 579 (2002)
- ¹⁶¹ G. Lucovsky, D.V. Tsu, R.A. Rudder, J. Markunas, *Thin Film Processes II*, Edited by John L. Vossen and Werner Kern (Academic Press, New York), Chap. IV-2 (1991)
- ¹⁶² O. Dessaux, P. Goudmand, *Congrès Int. Micro-ondes et Hautes Fréquences*, Nice, CFE, II, p. 57 (1991)
- ¹⁶³ P. Supiot, F. Callebert, O. Desseaux, P. Goudmand, *Plasma Chemistry. And Plasma Processing*, 13(3), p. 539 (1993)
- ¹⁶⁴ A. Quedé, C.Jama, P. Supiot, M. Le Bras, R. Delobel, O. Dessaux, P.Goudmand, *Surface and Coatings Technology*, 151-152, p. 424 (2002)
- ¹⁶⁵ S. Tobita, S. Tajima, *Organic Mass Spectrometry*, 25, p. 39 (1990)
- ¹⁶⁶ R. Atkinson, *Environmental Science and Technology*, 25, p. 863 (1991)
- ¹⁶⁷ A. Quédé, « *Procédé de dépôt en couche mince par polymérisation assistée par plasma d'azote pour la protection ignifuge des polyamides-6* », thèse de doctorat, Université des sciences et technologie de Lille (2003)
- ¹⁶⁸ D. Das, J. Farjas, P. Roura, G. Viera, E. Bertran, *Diamond and Related Materials*, 10, p. 1295 (2001)
- ¹⁶⁹ C. Pai, P. Jeng, S. J. Grossman, J. Huang, *Advances In Polymer Technology*, 9(2), p. 157 (1989)
- ¹⁷⁰ "Test for flammability of plastics materials for part in devices and appliances", *Underwriters Laboratories, Northbrook, ANSI/ASTM D635/77*, Philadelphie (1977)
- ¹⁷¹ "Essais au fil incandescent / chauffant – Méthode d'essai d'inflammabilité sur matériaux (1997)
- ¹⁷² « Essais au fil incandescent / chauffant – Méthode d'essai d'allumabilité pour matériaux » (1997)
- ¹⁷³ "Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (Oxygen Index)", *ASTM D2863/77*, Philadelphie (1977)

-
- ¹⁷⁴ V. Babraukas, "Development of Cone Calorimeter – A Bench Scale rate of Heat Release Based on Oxygen Consumption", *NBS-IR 82-2611*, US Natl. Bur. Stand. (1982)
- ¹⁷⁵ S. K. Young, W. L. Jarrett, K. A. Mauritz, *Polymer*, 43, p. 2311 (2002)
- ¹⁷⁶ M. P. J. Peeters, W. J. J. Wakelkamp, A. P. M. Kentgens, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 189, p. 77 (1995)
- ¹⁷⁷ F. Babonneau, K. Thorne, J. D. Mackenzie, *Chemistry of Materials*, 1, p. 554 (1989)
- ¹⁷⁸ T. M. Alam, R. A. Assink, D. A. Loy, *Chemistry of Materials*, 8, p. 2366 (1996)
- ¹⁷⁹ R. H. Glaser, G. L. Wilkes, *Polymer Bulletin*, 19, p. 51 (1988)
- ¹⁸⁰ D. H. MacKerron, R. P. Gordon, *Polymer Degradation and Stability*, 12, p. 2 (1985)
- ¹⁸¹ A. Ballisteri, D. Garozzo, M. Giuffrida, G. Impallomeni, G. Montaudo, *Polymer Degradation and Stability*, 23, p. 25 (1988)
- ¹⁸² H. Ohtani, T. Nagaya, Y. Sugimura, S. Tsuge, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 4, p. 117 (1982)
- ¹⁸³ I. Lüderwald, F. Merz, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 74, p. 165 (1978)
- ¹⁸⁴ U. Bahr, I. Lüderwald, R. Müller, H. R. Schulten, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 120, p. 163 (1984)
- ¹⁸⁵ D. C. Conway, R. Morak, *Journal of Polymer Science, Chem. Ed.*, 20, p. 1765 (1982)
- ¹⁸⁶ B. G. Achhammer, F. W. Reinhart, G. M. Kline, *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 46, p. 391 (1951)
- ¹⁸⁷ F. Wiloth, *Makromolekulare Chemie*, 144, p. 283 (1971)
- ¹⁸⁸ I. V. Bletos, D. M. Hercules, D. Greifendorf, A. Benninghoven, *Analytical Chemistry*, 57, p. 2384 (1985)
- ¹⁸⁹ S. Straus, L. A. Wall, *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 60, p. 39 (1958)
- ¹⁹⁰ W. H. Sharkey, W. E. Mochel, *Journal of the American Chemical Society*, 81, p. 300 (1959)
- ¹⁹¹ A. Casu, G. Camino, M. De Giorgi, D. Flath, A. Laudi et V. Morone, *Fire and Materials*, 22, p. 7 (1998)
- ¹⁹² W.S. Jou, K. N. Chen, D. Y. Chao, C. Y. Lin, J. T. Yeh, *Polymer Degradation and Stability*, 74, p. 239 (2001)
- ¹⁹³ Y. Liu, Q. Wang, G. Fei, Y. Chen, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, p. 1773 (2006)

-
- ¹⁹⁴ A. Marshal, R. Delobel, L. Le Bras, J-M. Leroy, D. Price, *Polymer Degradation and Stability* 44 (1994) 263-273
- ¹⁹⁵ D. Müller, G. Berger, I. Grunze, G. Ladwig, E. Hallas, U. Haubenreisser, *Physics and chemistry of Glasses*, 24, p. 37 (1983)
- ¹⁹⁶ S. Ganapathy, R.G. Bryan, *Journal of Magnetic Resonance*, 70, p. 149 (1986)
- ¹⁹⁷ S.V. Levchik, G. Camino, L. Costa, M.P. Luda, *Polymer Degradation and Stability*, 54, p. 317 (1996)
- ¹⁹⁸ M. Le Bras, S. Bourbigot, C. Delporte, C. Siat, Y. Le Tallec, *Fire and Materials*, 20, p. 191 (1996)
- ¹⁹⁹ D. Müller, G. Berger, I. Grunze, G. Ladwig, E. Hallas, U. Haubenreisser, *Physics and chemistry of Glasses*, 24, p. 37 (1983)
- ²⁰⁰ L. L. Tedder, G. Lu, J. E. Crowel, *Journal of Applied Physiology*, 69, p. 7073 (1991)
- ²⁰¹ D.R. Anderson, "Analysis of silicones", *Infrared, raman and ultraviolet spectroscopy, chapitre 10*, John Wiley and Sons Eds., New York, p. 247 (1974)
- ²⁰² C. Rau, W. Kulish, *Thin Solid Films*, 249, p. 28 (1997)
- ²⁰³ F. Callebert, P. Supiot, K. Asfardjani, O. desseaux, P. Goudmand, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, *Journal of Applied Polymer Science*, 52, p. 1595 (1994)
- ²⁰⁴ P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4, p. 689 (1989)
- ²⁰⁵ J. A. Theil, J. G. Brace, R. W. Knoll, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A12, p. 1365 (1994)
- ²⁰⁶ Q. Wu, K. K. Gleason, *Plasmas and Polymers* 8(1), p. 31 (2003)
- ²⁰⁷ *Mise en peinture des plastiques*, Techniques de l'ingénieur
- ²⁰⁸ Fiche de données de sécurité du Pyroplast HW selon 91/155/CEE (2005)
[http://www.bronner.biz/FDS/rustifrance/MFW7801010025 - pyroplast-HW \(F\).pdf](http://www.bronner.biz/FDS/rustifrance/MFW7801010025 - pyroplast-HW (F).pdf)
- ²⁰⁹ D. Müller, G. Berger, I. Grunze, G. Ladwig, E. Hallas, U. Haubenreisser, *Physics and chemistry of Glasses*, 24, p. 37 (1983)

RESUME

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire PERF de l'ENSCL et la société RHODIA. L'objectif principal concerne le développement de formulations afin d'ignifuger le Polyamide-6,6 renforcé ou non par des fibres de verre pour des applications axées sur le matériel électrique. La compréhension des mécanismes d'ignifugation mis en jeu a mis en évidence un effet de protection du à la formation d'une couche barrière limitant les transferts de matière et de chaleur. Les performances feu évaluées à l'aide des tests de l'indice limite d'oxygène (LOI), de l'UL94, du fil incandescent et du calorimètre à cône ont permis de satisfaire tous les critères retenus pour l'évaluation des matériaux contenant un phosphinate d'aluminium. L'utilisation des traitements de surface pour apporter des propriétés d'ignifugation aux matériaux a permis de concentrer les propriétés ignifuges en surface, et de préserver les propriétés mécaniques et physiques du polymère. Des dépôts en couches minces utilisant la technique de polymérisation assistée par plasma froid ont favorisé l'amélioration des performances feu du PA66-25% FV en termes de LOI, mais n'ont apporté aucun changement au calorimètre à cône. L'application d'un enduit ignifuge sur le PA66-25% FV après activation de sa surface par flammage a révélé une amélioration du comportement ignifuge. La combinaison des deux procédés d'ignifugation, à savoir le traitement en surface d'une formulation contenant une faible quantité d'ignifugeant, a été étudiée. Ainsi, l'application d'un revêtement ignifugeant sur un substrat contenant une quantité minimale d'OP1230 (5 %) a permis de satisfaire à l'ensemble du cahier des charges.

MOTS CLES : Polyamides, plasma froid, intumescence, ignifugation, essais de comportement au feu, phosphinate d'aluminium, flammage

ABSTRACT

The main objective of this study concerns the development of fire retardant PA66 formulations, reinforced or not with glass fibers, uses for electrical material. The experimental approaches studies the influence of non-halogenous organophosphorous flame retardant, such as melamine polyphosphate, phosphinate, or melamine cyanurate on the fire performance of the PA66 in order to understand the fireproofing mechanisms. The efficiency in terms of fire protection defines the OP1230 as optimal flame retardant. The attention was related more particularly to the formulation with the minimal amount of additive so that the product present to the fire conditions for electric applications. The thermal degradation study shows that no new species are identified during the degradation which indicates that no chemical reaction appears. This means that only physical interactions could explain the improved fire behavior of the heated formulation. The evolution of the intermediate structures has been investigated and mechanisms have been proposed according to the conclusions made. The second axis of the study concerns the use of surface treatments to fireproof the polymer surface. Thin layer deposits using cold plasma assisted polymerization technique or thicker layer by intumescent coating applications were carried out on the PA66-25 % FV after surface activation. Both processes allows to preserve the mechanical and physical properties of the polymer. The last step of the work was to apply the surface treatment on PA66 containing 5 % OP1230 which gives very satisfying results in terms of fire protection, the OP1230 showed the best efficiency in terms of fire protection.

KEYWORDS: Polyamides, cold plasma, aluminium phosphinate, fireproofing, fire resistance, intumescent coatings

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE :

UNITE MATERIAUX ET TRANSFORMATIONS – LSPES – UMR 8008
ENSCL, BAT. C7, CITE SCIENTIFIQUE
BP 90108
59652 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX