

N°
Année 2006

Habilitation à Diriger des Recherches

Approche Systématique des Procédés d'Ignifugation des Matériaux Polymères

Application aux Systèmes Intumescentés et aux Nanocomposites à Matrice Polymère

Présentée devant
L'université des Sciences et Technologies de Lille 1

Formation doctorale
Sciences Physiques

École doctorale
Science de la matière, du rayonnement et de
l'environnement

Par
Sophie Duquesne
(Ingénieur - Docteur)

Soutenue le 11 Juillet 2006 devant le jury composé de :

Président

J. Grimblot Professeur (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille)

Rapporteurs

E. Devaux Professeur (Ecole Nationale Supérieure des Arts et
Industries Textiles - Roubaix)

J. Devaux Professeur (Université Catholique de Louvain)

J.L. Gardette Professeur (Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II)

Examineurs

S. Bourbigot Professeur (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille)

R. Delobel Professeur (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille)

L. Duranel Docteur (Total Petrochemicals Research)

"La science a la chance et la modestie de savoir qu'elle est dans le provisoire, de déplacer les frontières de l'inconnu et d'avancer."

Marc Augé, Avril 2001

Remerciements

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire Procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels, sous la direction du Professeur R. Delobel, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, dirigée par le Professeur J.C. Boivin. Je leur adresse ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'ils m'ont accordée depuis mon recrutement au sein de cet établissement.

Mes sincères remerciements s'adressent également au Professeur J. Grimblot pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de présider le jury de cette habilitation à diriger des recherches.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux Professeurs J.C. Gardette, J. Devaux et E. Devaux pour avoir accepté de mobiliser leur temps et leurs compétences en tant que rapporteur de ce mémoire.

J'adresse également mes remerciements au Docteur L. Duranel qui me fait l'honneur de participer à ce jury.

Je témoigne également toute ma gratitude à tous mes collègues du Laboratoire et de l'Ecole et en particulier aux Professeurs S. Bourbigot et M. Traisnel ainsi qu'au Docteur C. Jama. Leur enthousiasme, leurs excellents conseils ainsi que leurs compétences ont contribué à enrichir cette expérience tant humainement que scientifiquement.

Je tiens à remercier l'ensemble des partenaires industriels et universitaires qui ont participé à ces travaux et en particulier : le Docteur C. Magniez et M. Vouters (IFTH, Villeneuve d'Ascq, France), les Docteurs Jean-Michel Gloaguen, Ahmed Addad et le Professeur Jean-Marc Lefebvre (LSPES, Villeneuve d'Ascq, France), le Docteur Philippe Recourt (BPS, Villeneuve d'Ascq, France), le Professeur G. Camino et A. Castrovinci (CDCPM, Alessandria, Italie), le Docteur S. Magniez (Eliokem, Les Ullis, France), les docteurs R. Butler et P. Jackson (Akzo Nobel, New Castle, UK) ainsi que l'ensemble des partenaires des projets européens Meltnanocomp, Nerefite, Flexifunbar et Incoat.

Enfin, je tiens également à associer à ce travail les Thésards et Stagiaires du Laboratoire ainsi que le personnel du CREPIM dont les résultats, rapportés dans le présent travail, se sont révélés précieux pour la progression de mes travaux.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	9
I - RÉSUMÉ DE L'ENSEMBLE DES ACTIVITÉS	13
1 Curriculum Vitae	16
2 Synthèse des activités de recherche	17
2.1 <i>Protection au feu par revêtements intumescents des substrats métalliques</i>	19
2.2 <i>Ignifugation de matériaux souples</i>	23
2.3 <i>Nanocomposites à matrice polymère</i>	26
2.4 <i>Perspectives</i>	28
3 Collaborations et contrat de recherche	29
3.1 <i>Projets européens</i>	30
3.2 <i>Projets nationaux</i>	31
3.3 <i>Collaborations industrielles</i>	31
3.4 <i>Collaborations universitaires</i>	32
4 Publications et communications	33
4.1 <i>Liste des publications</i>	33
4.2 <i>Liste des communications</i>	37
4.3 <i>Liste des brevets</i>	42
5 Activités d'enseignement, d'encadrement et responsabilités collectives	42
5.1 <i>Activités d'enseignement</i>	42
5.2 <i>Encadrement – Animation scientifique</i>	44
5.3 <i>Responsabilités collectives</i>	45
5.4 <i>Rayonnement</i>	46

II - PRÉSENTATION DÉTAILLÉE DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE	49
INTRODUCTION	51
CHAPITRE 1 - SYNTHÈSE DES TRAVAUX DE THÈSE	65
1.1 Introduction	67
1.2 Comportement au feu de mousses rigides de polyuréthane	69
1.2.1 <i>Résistance au feu</i>	69
1.2.2 <i>Réaction au feu</i>	71
1.3 Phénomène de carbonisation des revêtements ignifuges de PU	73
1.3.1 <i>La carbonisation du PU</i>	73
1.3.2 <i>La carbonisation du système PU/APP</i>	76
1.3.3 <i>La carbonisation du système PU/EG</i>	81
1.4 Analyse viscoélastique dynamique du processus de développement de l'intumescence	82
1.5 Discussion et conclusion	86
CHAPITRE 2 - PROTECTION AU FEU PAR REVÊTEMENTS INTUMESCENTS DES SUBSTRATS MÉTALLIQUES	89
2.1 Introduction	92
2.2 Influence du liant sur les performances de protection au feu des peintures intumescents	97
2.2.1 <i>Matériaux et techniques expérimentales</i>	97
2.2.2 <i>Résultats et discussion</i>	103
2.2.3 <i>Conclusion</i>	130
CHAPITRE 3 - IGNIFUGATION DE MATÉRIAUX SOUPLES – APPLICATION AUX MATÉRIAUX TEXTILES	133
3.1 Introduction	135
3.2 Matériaux et techniques expérimentales	139
3.2.1 <i>Formulations et mise en oeuvre</i>	139
3.2.2 <i>Tests de réaction au feu</i>	143
3.2.3 <i>Tenue à l'eau – Test de trempage</i>	145
3.2.4 <i>Propriétés mécaniques</i>	145
3.3 Résultats et discussion	148
3.3.1 <i>Evaluation des propriétés «retard au feu» des formulations étudiées</i>	148
3.3.2 <i>Tenue à l'eau des formulations</i>	177
3.3.3 <i>Evaluation des propriétés mécaniques des formulations étudiées</i>	181
3.4 Conclusion et perspectives	188

CHAPITRE 4 - NANOCOMPOSITES À MATRICE POLYMÈRE	191
4.1 Introduction	193
4.2 Influence du procédé de mise en oeuvre sur les performances «retard au feu» et sur les propriétés thermomécaniques d'un composite PP/argile	199
4.2.1 <i>Matériaux et techniques expérimentales</i>	199
4.2.2 <i>Résultats et discussion</i>	201
4.2.3 <i>Conclusion</i>	216
4.3 Développement de matériaux ignifuges originaux	218
4.3.1 <i>Matériaux et techniques expérimentales</i>	219
4.3.2 <i>Résultats et discussion</i>	222
4.3.3 <i>Conclusion</i>	232
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	235
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	243
TABLES DES FIGURES	253

Introduction générale

Ce mémoire constitue une synthèse des activités de recherche que j'ai développées depuis mon recrutement en tant que Maître de Conférences au Laboratoire des Procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels, à l'issue d'une thèse de doctorat effectuée dans le même Laboratoire en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Organique et de Chimie Physique de l'Université de Turin (Italie).

Ce recrutement en tant que Maître de Conférences m'a permis de mettre à profit les compétences acquises au cours de ma formation sur une thématique de recherche très large qu'est l'ignifugation des matériaux. Les travaux réalisés au cours de ma thèse sur les revêtements intumescents pour la protection au feu des mousses rigides de polyuréthanes ont mis en évidence la complexité de ces systèmes et également leur diversité et donc leurs potentialités. Ainsi, suite à mon recrutement au sein du Laboratoire, j'ai mis à profit mes compétences en élargissant et en développant ce domaine à la protection des structures métalliques et des matériaux souples (textiles et films élastomères à base de polyoléfinés), le Laboratoire ayant jusqu'alors principalement abordé le concept d'intumescence dans le domaine des polymères et pour un procédé précis, la voie fondue. J'ai également été amenée à aborder une nouvelle thématique de recherche, le développement de nanocomposites à matrice polymère. Afin d'aborder ce nouveau thème de recherche, j'ai été amenée à approfondir mes connaissances en particulier dans le domaine des procédés de mise en œuvre et de mise en forme des matériaux polymères.

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire a fait l'objet de diverses collaborations et encadrements ou co-encadrements de thèses de doctorat et de DEA. Ces travaux ont été réalisés sous la direction de R. Delobel, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille et Directeur du Laboratoire. Les différents sujets de recherche auxquels j'ai été confrontée ont été abordés de manière pluridisciplinaire, globale et systématique.

La première partie de ce mémoire est consacrée à la description de l'ensemble de mes activités. Après avoir présenté une synthèse de mes activités de recherche, je décrirai l'ensemble des collaborations industrielles et universitaires auquel j'ai participé. Je rapporterai ensuite les publications, communications et activités d'encadrement auxquels ces travaux sont liés. Enfin, je donnerai un rapide aperçu de mes activités d'enseignement ainsi que de mes responsabilités collectives et administratives.

La seconde partie de ce mémoire présente de façon détaillée les principaux résultats issus de mes travaux de recherche. Les formulations ignifuges ou résistantes au feu qui ont été développées utilisent un concept de base que l'on peut qualifier d'« effet barrière ». C'est-à-dire que dans l'éventualité d'un incendie, les matériaux vont développer en surface une barrière qui aura pour rôle de limiter les transferts de chaleur et/ou de matière entre la flamme et le polymère, interrompant par conséquent le cycle de combustion ou triangle du feu. Nous nous sommes particulièrement intéressés à deux systèmes : les revêtements intumescents et les nanocomposites à matrice polymère.

Dans un premier chapitre, un bref rappel des travaux de thèse permettra de comprendre comment nous avons abouti à une approche systématique de la problématique de développement de matériaux présentant un comportement au feu amélioré.

Dans un second chapitre, nous nous intéresserons au développement de revêtements intumescents pour la protection des structures métalliques. En particulier, nous présenterons le développement d'un dispositif expérimental permettant d'étudier le comportement viscoélastique dynamique des systèmes intumescents dans les conditions de dégradation. Nous nous intéresserons également au développement d'outils d'évaluation à l'échelle laboratoire de la protection au feu des peintures intumescentes.

Dans un troisième chapitre, nous aborderons le problème de l'ignifugation des matériaux synthétiques souples, et en particulier des matériaux textiles. Ces matériaux peuvent être considérés comme une classe particulière dans la mesure où les problématiques qui se posent sont relativement différentes des matériaux rigides. En effet, les propriétés spécifiques (souplesse, toucher, lavage...) que requièrent les matériaux souples conduisent à un certain nombre de contraintes ou problèmes propres à cette famille de matériaux. Dans cette partie du mémoire, nous étudierons l'influence du procédé d'ignifugation sur les performances «retard au feu» d'un non-tissé de polypropylène.

Enfin, un quatrième chapitre sera consacré aux travaux réalisés sur les nanocomposites à matrice polymère. Nous nous intéresserons, dans un premier temps, à l'optimisation du procédé de mise en œuvre de ces matériaux afin de pouvoir optimiser la dispersion des particules et donc les propriétés du nanocomposite obtenu. Puis, nous présenterons quelques solutions originales qui consistent à associer les nanocomposites à d'autres systèmes permettant le développement de matériaux multifonctionnels à hautes performances.

Première Partie

Résumé de l'ensemble des activités

1^{ère} Partie - Résumé de l'ensemble des activités

- 1 Curriculum Vitae**
- 2 Synthèse des activités de recherche**
 - 2.1 Protection au feu par revêtements intumescents des substrats métalliques
 - 2.1.1 *Comportement viscoélastique des revêtements intumescents*
 - 2.1.2 *Dispositif expérimental d'évaluation de la protection au feu des peintures intumescentes*
 - 2.1.3 *Plans d'expériences et méthodes statistiques*
 - 2.2 Ignifugation des matériaux souples
 - 2.2.1 *Application aux matériaux textiles*
 - 2.2.2 *Application aux élastomères*
 - 2.3 Nanocomposites à matrice polymère
 - 2.3.1 *Procédés d'élaboration de nanocomposites à matrice polymère*
 - 2.3.2 *Développement de formulations ignifuges innovantes*
 - 2.4 Perspectives
- 3 Collaborations et contrats de recherche**
 - 3.1 Projets européens
 - 3.2 Projets nationaux
 - 3.3 Collaborations industrielles
 - 3.4 Collaborations universitaires
- 4 Publications et communications**
 - 4.1 Liste des publications
 - 4.1.1 *Publications dans des revues avec comité de lecture*
 - 4.1.2 *Publications dans des ouvrages avec comité de lecture*
 - 4.1.3 *Autres publications*
 - 4.2 Liste des communications
 - 4.2.1 *Communications orales invitées*
 - 4.2.2 *Communications orales*
 - 4.2.3 *Communications par affiches*
 - 4.3 Liste des brevets
- 5 Activités d'enseignement, d'encadrement et responsabilités collectives**
 - 5.1 Activités d'enseignement
 - 5.2 Encadrement – animation scientifique
 - 5.2.1 *Thèses*
 - 5.2.3 *Diplômes d'Etudes Approfondis*
 - 5.3 Responsabilités collectives
 - 5.4 Rayonnement

1 Curriculum Vitae

Née le 17 avril 1975 (31 ans) à Lille
Nationalité française, Vie maritalement, 1 enfant
Fonction Actuelle (depuis Septembre 2002):
Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.
Autres fonctions exercées :
Janv-Août 2002 : ATER à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.
Sept-Déc 2001 : Ingénieur Matériaux au Centre de Recherche et d'Etudes sur les Procédés d'Ignifugation des Matériaux à Bruay-la-Buissière.
1998-2001 : Moniteur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Formation

1998 - 2001:

Thèse de Doctorat (label européen) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité réalisée au Laboratoire de Génie des Procédés d'Interactions Fluides Réactifs – Matériaux en collaboration avec l'Université de Turin (Italie) sur le thème :

Etude des Procédés d'Ignifugation de Substrats Polymères par Revêtements Intumescents - Application aux Polyuréthanes.

Thèse financée par ICI (Angleterre) et soutenue par la Communauté Européenne dans le cadre du programme d'actions intégrées franco-italien Galilée (aide à la mobilité), obtenue avec la mention : Très honorable avec les félicitations du Jury, soutenue devant:

J.M. Lefebvre (Président)

G. Camino, J.P. Pascault et J. Troitzsch (Rapporteurs)

R. Delobel (Directeur de thèse)

M. Le Bras, G. Seeley (Examineurs)

1997 - 1998:

DEA. Structure et Dynamique des systèmes Réactifs de l'Université des Sciences et Technologies de Lille sur le thème « *Développement de nouvelles formulations sur la base du concept d'intumescence – Application aux polyuréthanes.* », obtenue avec la mention : Bien.

1995 - 1998 :

Diplôme d'Ingénieur ENSCL - Option Science des Matériaux

Rang de sortie 7ème/85

2 Synthèse des activités de recherche

Le Laboratoire des Procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels (PERF) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, que j'ai intégré en tant que Maître de Conférences en Septembre 2002, s'intéresse aux procédés d'ignifugation des matériaux. Les concepts sur lesquels le Laboratoire travaille sont des concepts innovants prenant particulièrement en compte les aspects environnementaux et les aspects de multifonctionnalités que requièrent aujourd'hui la plupart des matériaux. Ainsi, le Laboratoire s'intéresse plus particulièrement aux systèmes intumescents (depuis 1990 environ) et aux nanocomposites à matrice polymère (depuis 1998 environ). J'ai donc été amenée à travailler sur ces deux concepts, sous la direction du Professeur R. Delobel.

Le concept d'intumescence est basé sur la création à la surface du matériau, lorsque celui-ci est soumis à un flux de chaleur externe, d'une structure charbonnée expansée multicellulaire. Cette couche va permettre de protéger, dans l'éventualité d'un incendie, le polymère à la fois des transferts de chaleur et aussi des transferts de matière en empêchant le transport de fuel vers la flamme ou d'oxygène vers le polymère. Les systèmes intumescents sont des systèmes performants qui trouvent de nombreuses applications notamment dans le domaine de la protection des structures métalliques. Dans ce domaine, les travaux de recherche sont principalement empiriques (de nombreux brevets mais peu de publications) et il existe très peu de littérature s'intéressant aux processus dynamiques de développement de l'intumescence. Le Laboratoire a largement contribué, sur la période 1993-2000, à l'élucidation des réactions chimiques conduisant à la formation de la structure charbonnée des systèmes intumescents. En particulier, le Professeur Serge Bourbigot a montré l'intérêt d'utiliser la résonance magnétique nucléaire (RMN) pour l'étude de matériaux polymères «retard au feu» ou FR (*fire retardant*) et de leur dégradation thermique. Cette technique permet également d'étudier les interactions entre le polymère et les additifs lors de la transformation des matières plastiques ainsi que les compatibilités à l'échelle moléculaire. Cependant, très peu de travaux avaient été entrepris quant à l'élucidation des processus physiques de développement de l'intumescence. Le Laboratoire s'étant doté en 1998 d'un viscosimètre plan-plan équipé d'un four pouvant servir de réacteur feu, j'ai ainsi pu mettre à profit l'utilisation de cet équipement dans l'étude des processus de développement de l'intumescence par une double approche expérimentale et fondamentale. D'autre part, depuis les événements du 11 Septembre 2001,

nous avons noté un intérêt accru du milieu industriel pour le développement de peintures intumescentes de plus en plus performantes, une des problématiques récurrentes étant le développement d'outils d'évaluation de ces peintures à l'échelle laboratoire. En effet, l'évaluation des peintures intumescentes est réalisée dans des fours industriels de plus de 30 m³. Les essais réalisés sont longs et coûteux et sont donc un frein au développement des peintures intumescentes. Par conséquent, depuis mon arrivée au Laboratoire, une partie de mon travail a également consisté à développer des techniques expérimentales d'évaluation des peintures intumescentes.

Nous avons donc étudié les peintures intumescentes et mis en évidence leurs performances très intéressantes dans le domaine de la protection incendie des matériaux rigides (mousses de polyuréthanes et structures métalliques). Les matériaux souples ou flexibles, tels que les matériaux textiles, les films plastiques, le papier ou encore le cuir, représentent une catégorie particulière de matériaux à laquelle il est souvent difficile d'apporter la propriété «retard au feu». Ces matériaux sont généralement fins, ainsi il n'est pas toujours possible de leur apporter la propriété ignifuge par ajout d'additifs dans la masse, ce procédé nécessitant l'ajout des additifs en assez grande quantité ce qui conduit à une modification importante des propriétés mécaniques des matériaux et en particulier de leur souplesse. Par conséquent, le développement de matériaux souples ignifuges par procédés de traitement de surface est apparu être un procédé de choix.

Enfin, j'ai également été amenée à aborder une nouvelle thématique de recherche que sont les matériaux hybrides organiques-inorganiques et plus particulièrement les nanocomposites à matrice polymère. Les matériaux hybrides, et les nanocomposites en particulier, constituent une nouvelle catégorie de matériaux sujets à de nombreuses recherches depuis une dizaine d'années. Des résultats très prometteurs ont été obtenus dans le domaine du «retard au feu». Dans le cadre de mes travaux, je me suis, dans un premier temps, particulièrement intéressée aux nanocomposites résultant du mélange d'un polymère et d'une argile : la montmorillonite. Cette argile présente la particularité de pouvoir soit inclure des chaînes de polymère entre ses feuillets (structure intercalée) soit de s'exfolier dans la matrice polymère (structure exfoliée). Les matériaux ainsi obtenus présentent des performances relativement intéressantes en ce qui concerne un paramètre en particulier, le débit calorifique ou HRR (*heat release rate*) pouvant être évalué à l'aide du cône calorimètre. Cependant, ces matériaux ne présentent pas d'amélioration des propriétés feu lors de leur évaluation dans le cadre de tests « métiers ». Ainsi, j'ai été amenée au sein du Laboratoire à déve-

lopper des formulations dans lesquelles les nanocomposites à matrice polymère pouvaient présenter un intérêt particulier que ce soit en développant des effets de synergie ou en apportant une multifonctionnalité aux matériaux. Dans le cadre de cette étude, le type de nano-particules envisagées a été élargi aux silices et aux hydroxydes doubles lamellaires, puis plus récemment aux carbonates de calcium et aux POSS (polyoligomeric silsesquioxane).

2.1 Protection au feu par revêtements intumescents des substrats métalliques

Les travaux réalisés sur le concept d'intumescence ont été entrepris dans le cadre de collaborations industrielles (Eliokem et Akzo Nobel) et dans le cadre d'un projet européen de type Eureka (Incoat). Une thèse est en cours dans le cadre de cette thématique (M. Jimenez). Ce travail a permis la publication de 3 articles ([20][27][30]), de 6 communications ([53],[56],[66],[78],[95],[98]) ainsi que le dépôt d'un brevet 0.

2.1.1 Comportement viscoélastique des revêtements intumescents

Lorsqu'un système intumescent est soumis à une source de chaleur, il développe en surface un bouclier carboné expansé possédant une structure complexe à la fois d'un point de vue chimique et d'un point de vue physique. L'amplitude de gonflement du matériau est généralement de l'ordre de 100 à 500 % en hauteur. L'efficacité des systèmes intumescents est liée au caractère "protecteur" du bouclier et par conséquent dépend de sa structure. Les propriétés du *char* ont déjà largement été reportées dans la littérature en considérant sa structure chimique et son caractère isolant thermique. L'inflammabilité de matériaux intumescents a été corrélée aux propriétés structurales du bouclier protecteur. En particulier, l'influence de la taille des pores sur le caractère isolant du *char* a été étudiée par Gibov et al.¹. Plus récemment, Reshetnikov et al.² ont étudié les propriétés mécaniques du *char* et, en particulier, sa stabilité lorsqu'il est soumis à des contraintes externes. Cette question semble très importante puisque lors d'un incendie, le bouclier protecteur peut être détruit soit par l'action de la flamme, soit par l'action d'un facteur externe tel que par exemple le vent.

1. KM Gibov, LN Shapovalova, BA Zhubanov, Fire Mat., 10:133 (1986).

2. I Reshetnikov, MY Yablokova, EV Potapova, N Khalturinkij, VY Chernyh, LN Mashlyakovskii, J. Appl. Polym. Sci., 67:1827-1830 (1998) - I Reshetnikov, AN Garashchenko, VL Strakhov, Polymers for Advanced Technologies, 11:392-397 (2000).

Il est donc nécessaire de développer des systèmes intumescents conduisant à la formation d'un *char* présentant de bonnes propriétés mécaniques. Les propriétés mécaniques des chars n'ont fait l'objet que de très peu d'études jusqu'à présent. Ce point méritait donc d'être développé.

Le bouclier carboné ou *char* étant constitué d'un mélange contenant une phase solide (structure carbonée), une phase liquide (les goudrons) plus des gaz piégés dans la structure, l'étude de ses propriétés viscoélastiques apparaît donc complexe. Nous avons envisagé de mener cette étude par rhéométrie dynamique. Cette méthode consiste à appliquer au matériau une déformation sinusoïdale de faible amplitude et à mesurer la contrainte sinusoïdale résultante. Un matériau viscoélastique possède une viscosité dynamique complexe. Son module de conservation G' caractérise l'énergie emmagasinée dans l'échantillon sous forme élastique et son module de perte G'' caractérise l'énergie dissipée dans l'échantillon sous forme visqueuse. G' est élevé quand le polymère est à l'état amorphe et il diminue lorsque la température augmente c'est à dire quand elle est supérieure à celle de sa transition vitreuse. Le polymère devient alors caoutchoutique. Si le polymère est réticulé, dans ce cas, la diminution de G' après la transition vitreuse est plus faible. Le facteur de dissipation ou tangente de l'angle de perte ($\tan \delta = G'' / G'$) traduit la capacité d'un matériau à se déformer. Le suivi de ces paramètres en fonction du temps, de la température ou encore des contraintes permet d'obtenir des informations intéressantes au niveau de la structure du bouclier carboné. Lorsque la température augmente et sous l'effet de contraintes, ce dernier peut soit se déformer, soit se fissurer. Dans le cas de la fissuration, le matériau va rapidement se dégrader puisque la diffusion d'oxygène ainsi que les échanges chaleur / matière vont pouvoir avoir lieu entre la flamme et le matériau vierge. Par conséquent, pour qu'une structure intumescence soit efficace, elle doit pouvoir se déformer sans se fissurer.

Nous avons appliqué la méthode développée dans le cadre de ma thèse à différents types de revêtements intumescents (peintures à base acrylique et peintures à base époxy) afin de la valider. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que la méthode s'avère être très intéressante dans le cadre de développement de peintures intumescences. En effet, en ce qui concerne les peintures à base acrylique, nous avons mis en évidence qu'une viscosité élevée des peintures dans la zone de développement du processus d'intumescence permet d'obtenir une expansion optimale et donc des performances intéressantes. Dans le cadre de l'étude menée sur les peintures intumescences à base époxy, l'étude de la force de compression du *char* ap-

paraît essentielle. En effet, ces peintures sont développées pour permettre la protection au feu des structures métalliques dans des conditions extrêmement sévères (feu avec explosions). La force de résistance mécanique du *char* est alors apparue comme un paramètre fortement corrélé au temps de protection obtenu lors de l'évaluation en conditions quasi-réelles de ces peintures.

Cet outil apparaît donc très intéressant lorsque nous souhaitons comparer entre elles des peintures de même nature. Cependant, il ne permet pas de comparer entre elles des peintures dont le type de liants et/ou le type de compositions varient fortement. L'utilisation de la technique de rhéométrie dynamique s'avère donc être un outil de choix lors de l'étape d'optimisation des peintures intumescentes.

2.1.2 Dispositif expérimental d'évaluation de la protection au feu des peintures intumescentes

Dans le cadre de ma thèse, j'avais été amenée à développer au sein du Laboratoire un outil d'évaluation de la protection au feu des revêtements intumescents sur la base d'un test normalisé (American Bureau of Mines Fire Endurance Test (4) ; 1966) utilisé pour l'évaluation des mousses de PU). Le test normalisé consiste à évaluer le temps de percement des mousses, lorsque celles-ci sont soumises à une flamme de type « torche ». Nous avons dû adapter cet essai dans la mesure où le temps de percement observé dans le cadre des mousses étudiées (mousses rigides de polyuréthanes revêtues) était très long (>60min). Par conséquent, nous avons adapté l'essai en mesurant un profil de température au dos de la mousse lorsque celle-ci est soumise à une flamme. Cet outil s'était avéré particulièrement intéressant dans le cadre de cette étude. Sur la base de ces travaux, nous avons développé un dispositif expérimental permettant, à l'échelle du laboratoire, d'évaluer l'efficacité des peintures intumescentes utilisées dans le domaine de la protection incendie des structures métalliques. Dans ce cadre, nous avons été amenés à faire plusieurs choix notamment en ce qui concerne la source de chaleur et le dispositif utilisé pour faire la mesure de température. Contrairement à l'essai développé dans le cadre de l'étude portant sur les mousses rigides, nous avons choisi d'utiliser un épiradiateur comme source de chaleur. La chaleur fournie au matériau est alors principalement de type radiative. Ce type de chaleur correspond bien à celui fourni au matériau lors du test mené à l'échelle industrielle après la phase de réchauffement du dispositif d'évaluation. En ce qui concerne la mesure de température, nous avons fait le choix d'effectuer cette mesure par pyrométrie

infrarouge. La mesure par thermocouple nécessite un contact intime entre le matériau et la sonde (que nous pouvions parfaitement avoir lors des essais effectués sur les mousses de polyuréthane). Ce n'est pas le cas de la mesure infrarouge qui, elle, nécessite une connaissance de l'émissivité de la surface sur laquelle est faite la mesure. Ainsi, nous avons appliqué une peinture d'émissivité connue thermiquement stable dans la zone de mesure au dos de notre échantillon. L'étude des corrélations entre les performances obtenues lors de ce test et lors du test à grande échelle a montré la validité du dispositif développé. Cependant, cet outil ne permet pas une discrimination fine des peintures. C'est pourquoi, nous sommes en train de développer un outil utilisant un four afin d'imposer à l'échantillon une contrainte thermique augmentant au cours de l'essai et ainsi de se rapprocher des courbes de température normalisées (ISO834, ASTM E119...).

2.1.3 Plans d'expériences et méthodes statistiques

Nous avons pu mettre en évidence que l'étude des systèmes intumescents nécessitait une approche holistique du phénomène. A titre d'exemple, dans le cadre de l'étude menée sur les peintures à base époxy, l'approche chimique nous a permis de mettre en évidence que la formation de borophosphates permet une amélioration de la stabilité thermique du matériau et pourrait être corrélée à la protection au feu des peintures. D'autre part, la force de compression du *char* apparaît également être un critère important lors de l'étude des performances de protection au feu des peintures. Il est donc nécessaire à la fois de s'intéresser aux réactions chimiques conduisant à la formation de la structure carbonnée protectrice mais également d'étudier le mécanisme d'expansion.

L'utilisation des méthodes statistiques et en particulier de l'analyse en composante principale, s'est donc avérée très importante lors de l'analyse de nos résultats. D'autre part, les formulations développées sont relativement complexes et peuvent contenir parfois plus de dix composants. L'utilisation des plans d'expériences et des méthodes statistiques s'avère indispensable lorsque l'on s'intéresse au développement de matériaux ignifuges et en particulier aux revêtements intumescents. Une formation à ces différentes méthodes reçue à l'ENSCL m'a permis de les mettre à profit dans les différentes études que j'ai suivies depuis mon arrivée au Laboratoire ; cette approche ayant jusqu'alors été peu abordée dans cette thématique. L'utilisation des plans d'expériences a également été élargie à l'étude des nanocomposites à matrice polymère.

2.2 *Ignifugation de matériaux souples*

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'un projet européen (Nerefite) et d'un projet national (PTI Matériaux - Anvar). Ces différents projets ont été et sont réalisés dans le cadre de la thèse de C. Drevelle et de F. Dépinoy. Il ont donné lieu à deux stages de DEA (B. Lefort, C. Drevelle), 4 publications ([17],[25], [29]), 8 communications ([55],[77],[80],[81], [92], [93],[94], [96]) et un brevet [101].

2.2.1 Application aux matériaux textiles

Les matériaux textiles constituent une classe particulière de matériaux et les contraintes auxquelles se heurte l'homme de l'art dans le développement de textiles ignifuges sont souvent complexes. A titre d'exemple, le toucher d'un matériau textile est un critère important qui doit être pris en considération. Les propriétés physiques dont dépend le toucher sont l'état de surface, les caractéristiques de compression transversale, de traction, de cisaillement et de flexion... Le traitement d'un matériau textile pour le rendre ignifuge ne doit donc pas affecter ces propriétés. La tenue à l'eau des propriétés ignifuges apparaît également être un paramètre très important dans ce domaine. Sur les bases des travaux menés sur la protection incendie des structures métalliques, nous avons envisagé différents procédés d'ignifugation des matériaux textiles, plus précisément d'un non-tissé de polypropylène.

Nous avons, dans un premier temps, sélectionné deux procédés de traitement de surface : l'imprégnation et l'enduction d'envers. D'autre part, sur la base des travaux antécédents du Laboratoire, nous avons également envisagé l'incorporation en masse d'additifs intumescents dans le polypropylène avant l'étape de filage. Une étude systématique a été menée sur des matériaux issus des trois procédés. Le processus de développement du système intumescent étudié diffère selon que le système est dispersé dans la matrice ou dans un revêtement en surface du matériau. Lorsque le procédé d'imprégnation est utilisé, le revêtement protecteur se met en place très tôt et crée en surface de chaque fibre une barrière protectrice. Cependant, cette dernière n'est pas assez stable (mécaniquement ou thermiquement) pour interrompre le cycle du feu et la dégradation de la fibre située sous le revêtement protecteur se produit. Dans le cas de l'enduction, dès le début de l'essai, une migration du revêtement protecteur en surface de l'échantillon se produit pendant que le non-tissé de PP, directement exposé à la flamme

fond et se dégrade partiellement. La migration de cette structure protectrice en surface de l'échantillon permet une amélioration des performances «retard au feu» du matériau. Nous avons également pu mettre en évidence que le procédé d'enduction permettait à la fois de ne pas modifier la souplesse du matériau et présentait une tenue à l'eau très intéressante. Enfin, dans le cas du traitement en masse, le revêtement intumescent protecteur se forme dès que le matériau est soumis à une source de chaleur et protège le matériau sous-jacent. Ce procédé apparaît très prometteur, car il permettrait d'éviter l'étape de traitement de surface des non-tissés pour permettre de les ignifuger. Cependant, les matériaux issus du polypropylène ignifugé en masse n'ont pas pu être filés du fait de la taille trop importante des additifs ce qui entraîne une baisse non négligeable des propriétés mécaniques du polypropylène. C'est pourquoi, nous avons ensuite envisagé l'incorporation d'additifs de taille nanométrique pour permettre le filage du polymère, qui sera décrit dans le paragraphe 2.3.

2.2.2 Application aux élastomères

L'ignifugation des matériaux souples par traitement de surface apparaît donc une solution intéressante puisqu'elle permet de concentrer les additifs intumescents à la surface du matériau, c'est-à-dire là où se produit en général l'incendie. Sur la base des résultats obtenus sur le non-tissé de polypropylène, nous avons développé un film élastomère à base de polyoléfines ignifugé en surface pour application dans le domaine de l'automobile en substitution des PVCs.

Les PVCs (Polychlorure de vinyle), et en particulier les PVCs souples obtenus par addition de plastifiants, sont des thermoplastiques très utilisés dans les domaines du bâtiment et du transport. La présence d'un atome de chlore dans le motif monomère leur confère des propriétés «retard au feu» naturellement. Cependant, ces matériaux universellement utilisés dans la vie courante sont actuellement violemment attaqués du fait de leur potentielle nocivité (même si aucune enquête scientifique sérieuse n'a pu à ce jour la révéler). C'est pourquoi, la recherche de solutions de substitution éventuelle s'avère être très importante. Les TPOs (ThermoPlastiques polyOlefines), dont l'apparition date des années 70, semblent être une bonne alternative à l'utilisation des PVCs souples. Les TPOs consistent en un alliage de polyoléfines : d'homopolymères (polypropylène - PP, polyéthylène - PE, ...) et de copolymères (Ethylene-Propylene-Diene-Monomer- EPDM, Hydrogenated-Styrene-Butadiene-Rubber - HSBR, etc....). Le caractère souple à température ambiante des copolymères permet d'élargir le champ

des applications des polyoléfinés. Le caractère oléfinique de tous les constituants de la formulation permet l'obtention d'une assez bonne miscibilité du fait des similitudes des structures chimiques. Ainsi, l'éventail des propriétés mécaniques de ce type de produit est très large, car l'on peut très facilement varier le ratio des monomères pour les copolymères, mais aussi la proportion homopolymères / copolymères. Il existe donc deux classes de TPOs : les TPOs rigides (les copolymères sont incorporés en faible proportion afin d'améliorer les propriétés choc du PP) et les TPOs souples (les copolymères sont incorporés en forte proportion afin de former des mélanges souples). Les propriétés mécaniques de ces derniers se rapprochent alors de celles des élastomères vulcanisés ou encore des PVC souples. C'est à ce type de matériaux que nous nous sommes intéressés. Les TPOs combinent la facilité de mise en oeuvre à haute température des thermoplastiques avec les propriétés physiques des élastomères à température ambiante. De plus, l'absence de plastifiant pour rendre les composés souples dans les formulations permet d'éviter le phénomène de « Fogging », odeur très gênante pour les intérieurs de voitures par exemple. Cependant, à l'inverse des propriétés mécaniques intéressantes des TPOs, leur mauvais comportement au feu est un inconvénient majeur.

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés aux propriétés mécaniques de deux systèmes : un système « classique » PP/EPDM et un système plus novateur PP/HSBR. Le mélange PP/HSBR conserve ses propriétés d'élastomère pour une incorporation de PP pouvant atteindre 75%, contre 25% seulement pour le mélange PP/EPDM. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'étude des propriétés thermomécaniques ont permis d'expliquer ces différences. En effet, la microstructure monophasique des mélanges PP/HSBR met en évidence la miscibilité de l'HSBR avec le PP, ce qui a été confirmé par l'étude des propriétés thermomécaniques. Dans le cas des mélanges PP/EPDM, la microstructure est clairement biphasique. Cependant, le prix de l'HSBR est environ trois fois supérieur au prix de l'EPDM. Or le coût de la formulation est un point essentiel en vue de son application industrielle.

Nous avons donc dans un second temps développé des films souples ignifugés à base d'un mélange PP/EPDM. Nous avons, tout d'abord, cherché à diminuer la vitesse de combustion du matériau en incorporant les additifs dans le film PP/EPDM. L'ajout à la formulation de systèmes intumescents nous a permis de confirmer les limites du traitement en masse dans le cas des matériaux souples. Le traitement de surface est alors apparu comme une autre voie d'ignifugation très prometteuse et a été exploré. Un revêtement ignifuge est appliqué à la feuille de PP/EPDM par enduction. Les vitesses de combustion obtenues sont alors satisfaisantes. De plus, comme aucun

composant n'est ajouté à la feuille, les propriétés mécaniques de ces formulations sont conservées. Ces travaux se poursuivent actuellement sur le complexe final constitué non seulement du film élastomère mais également d'un textile dont la nature peut varier (fibres naturelles ou synthétiques). Ces travaux ne seront pas présentés dans ce mémoire pour des raisons de confidentialité (dépôt de brevet en cours).

2.3 *Nanocomposites à matrice polymère*

Ces travaux ont été en partie réalisés dans le cadre d'un projet européen (Meltnanocomp). Ils ont donné lieu à deux stages de DEA (A. Bendahoudi et F. Dépinoy), 6 publications ([16],[31], [33],[36],[37],[40]), 7 communications ([49],[51],[52],[54],[68],[79],[83]) et un brevet [100].

2.3.1 Procédés d'élaboration de nanocomposites à matrice polymère

Un nanocomposite à matrice polymère est composé ou constitué de nano-objets (dont la taille est comprise, dans au moins une direction de l'espace, entre 1 et 100 nm) dispersés dans une matrice polymère. Les nano-objets, également appelés charges ou renforts, peuvent se présenter sous la forme de particules sphériques, de feuillets, de fibres, de tubes... Les nano-objets sont incorporés dans la matrice pour lui apporter une nouvelle fonctionnalité ou pour modifier ses propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. Ces nano-objets sont déjà utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Par exemple, les fumées de silice dans le béton, pour améliorer sa fluidité et ses propriétés mécaniques, le noir de carbone utilisé dans les encres d'imprimantes et les pneumatiques, les pigments colorés organiques et minéraux pour les peintures et vernis, les nano-particules de dioxyde de titane comme protection au rayonnement ultraviolet dans les crèmes solaires... Cette catégorie de nanomatériaux inclut également les nano-charges naturelles telles que par exemple l'argile, la cellulose, le mica ou encore le calcaire.

Le développement de nanocomposites à matrice polymère nécessite une approche pluridisciplinaire. Elle intègre le savoir faire et les connaissances de la chimie minérale et organique. Ces développements requièrent l'implication de toute la chaîne industrielle : les fournisseurs de matières premières (plastiques, nano-particules), les fournisseurs de formulations, les transformateurs, les fournisseurs de procédés et les utilisateurs finaux. La demande d'amélioration des propriétés des matériaux existants est une

demande récurrente de la part des industriels, quels que soient leurs domaines d'activité. Face à cette demande, il est possible de renforcer les matériaux traditionnels en leur incorporant des nano-particules présentant des propriétés spécifiques. Cette solution suppose de maîtriser l'organisation des nano-particules à l'échelle des nanomatériaux. L'élaboration des nanocomposites à matrice polymère peut être envisagée selon différents procédés : la polymérisation in-situ, la voie solvant ou encore la voie fondue (extrusion ou malaxage). Nous avons choisi ce dernier procédé dans le cadre de notre étude. Nous avons étudié l'influence des paramètres de mise en oeuvre sur l'état de dispersion de nano-objets dans une matrice polypropylène. La température est un paramètre clé qui va régir à la fois les performances et la structure du matériau obtenu. Une température de malaxage élevée va conduire à une meilleure dispersion des plaquettes d'argile dans le polymère. Ce phénomène peut être facilement expliqué par le fait que dans ce cas la viscosité du polymère va diminuer et donc la mobilité des chaînes moléculaires va augmenter. Lorsque l'on considère le phénomène de dispersion des plaquettes de montmorillonite dans une matrice polymère, deux phénomènes sont à prendre en considération. Il faut d'une part exercer une « force » importante sur les agglomérats d'argile pour les disperser et d'autre part il faut considérer la diffusion des macromolécules dans les galeries séparant deux feuillets. Nous avons pu mettre en évidence qu'une température de mise en oeuvre plus faible, permet l'obtention de propriétés «retard au feu» intéressantes, la stabilité thermique et thermomécanique des différents matériaux étant également supérieure à celle du polypropylène.

2.3.2 Développement de formulations ignifuges innovantes

Ainsi, dans le domaine des matériaux «retard au feu», l'incorporation de nano-charges lamellaires, en particulier de la montmorillonite, à une matrice polymère entraîne une amélioration de certaines propriétés du matériau. En particulier, le débit calorifique libéré par un matériau au cours de sa combustion est largement diminué. Cependant, ces matériaux ne passent pas les tests métiers, ce qui limite leur développement dans ce domaine. Nous avons donc envisagé l'association de nano-particules et d'un système intumescent pour développer un effet de synergie. Nous avons envisagé l'utilisation de nano-particules sphériques et lamellaires. Ces dernières résultent de la succession et de l'empilement de feuillets, généralement de nature inorganique. Ces feuillets peuvent être soit neutres, soit cationiques (par exemple dans les hydroxydes doubles lamellaires) soit anioniques (par exemple dans la montmorillonite). Nous avons pu mettre en évidence que

L'ajout de particules lamellaires permet une amélioration des performances des systèmes intumescents. Le mode d'action a été attribué à un renforcement des propriétés mécaniques du *char* ce qui permet de retarder la formation de fissures et donc conduit à une amélioration des propriétés «retard au feu» des formulations envisagées.

2.4 Perspectives

Les travaux, réalisés sur ces deux thématiques (intumescence et nanocomposites à matrice polymère), se poursuivent à l'heure actuelle dans le cadre d'un projet européen (Flexifunbar) qui fait l'objet de la thèse de A. Vanier. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à améliorer les performances «retard au feu» d'un polymère largement utilisé dans le domaine de l'industrie textile : le polyéthylène téréphtalate. Cette étude comporte principalement deux parties : le développement de matériaux nanocomposites et le développement de traitements de surface.

Nous nous intéresserons, en particulier, à l'incorporation d'hydroxydes doubles lamellaires (LDH) fonctionnalisés dans une matrice polymère. Les LDH sont composés de feuillets hydroxylés constitués de cations divalents et trivalents. La charge positive induite par la présence simultanée des deux états d'oxydation est contrebalancée par des anions situés dans le domaine interlamellaire. La diversité des éléments incorporés aussi bien dans les feuillets que dans l'interfeuille confère à ces matériaux des propriétés très variées, débouchant sur de multiples applications. Le choix de ce renfort lamellaire a été fait d'une part du fait de la taille des feuillets élémentaires constituant la particule qui permettra l'obtention de fibres et d'autre part du fait de la diversité de l'agent pouvant être intercalé entre les feuillets. Il sera ainsi possible d'envisager l'incorporation entre les feuillets hydroxylés d'agents «retard au feu» par exemple. Les LDH seront donc utilisés comme « vecteur » des fonctions que l'on souhaite apporter au matériau final.

Un traitement de surface par polymérisation par plasma froid en vue d'une application «retard au feu» est dans un second temps envisagé. Les plasmas froids présentent des avantages certains : obtention de propriétés de surface très spécifiques conduisant à des applications performantes, modification chimique de la surface sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau traité et sans modifier son aspect de surface... D'autre part, un choix judicieux des gaz de traitement permet de conduire, avec une faible quantité de matière première, à une chimie de surface très spécifique. De plus, il est possible par cette technique de réaliser des traitements ou des revêtements sur des surfaces de forme quelconque afin de leur conférer des propriétés spécifiques. Ces couches peuvent être réalisées de manière performante,

contrôlée, automatisable, et non polluante à l'inverse des procédés chimiques utilisés actuellement. Dans le cadre de ce projet, nous développerons des revêtements obtenus par polymérisation par plasma sur les matériaux issus de la première partie du projet. Cette étude sera réalisée avec l'aide de C. Jama, Maître de Conférences au Laboratoire.

D'autre part, un projet de recherche (projet national) a également été initié en Janvier 2006 avec pour objectif le développement de nanocomposites à matrice polycarbonate pour applications dans le domaine de l'automobile et de la lunetterie. L'objectif de ce projet est d'améliorer certaines propriétés du polycarbonate par l'introduction de nano-charges dans la matrice sans dégrader les propriétés acquises de ce matériau (résistance aux chocs et propriétés optiques). Son originalité repose sur le caractère innovant associant phase de renfort et transparence. Il est proposé d'introduire des nano-particules (SiO_2 , CaCO_3 , Al_2O_3 , ZnO etc..) sphériques, lamellaires ou fibrillaires avec un état de surface modifié de façon adaptée dans la matrice polycarbonate ce qui conduira à l'élaboration de nouveaux types de composites atteignant le profil de caractéristiques souhaité. Le choix des nano-particules reposera dans un premier temps sur deux critères : l'indice de réfraction et la taille de la charge. La taille doit être largement inférieure à la longueur d'onde de la lumière (nano-particules d'une dimension de l'ordre de 10 nm qui ne soient pas agrégées). Nous chercherons donc, dans cette étude, soit à garder ces propriétés après séchage de la suspension, soit à passer d'une suspension aqueuse à une suspension dans un solvant organique compatible avec le polymère. Cette étude nécessitera le développement de procédés d'élaboration de nanocomposites adaptés puisqu'il est généralement admis que les particules forment au sein de la matrice polymère des agrégats et que le maintien de particules à l'état élémentaire voire à l'état de petits agrégats est difficile à obtenir.

3 Collaborations et contrat de recherche

Le Laboratoire était et est toujours fortement impliqué dans des collaborations avec des partenaires industriels ou universitaires que ce soit dans le cadre de contrat de recherche ou encore de projets européens ou nationaux. Lors de mon recrutement au Laboratoire en tant que Maître de Conférences, j'ai donc été amenée à m'intégrer dans différents projets de recherche. J'ai ensuite cherché, bien sûr à entretenir les collaborations existantes et également à en développer des nouvelles afin de dynamiser mes travaux et de

mettre en commun différentes compétences. C'est l'ensemble de ces collaborations que je vais détailler dans ce paragraphe.

3.1 Projets européens

Lorsque j'ai intégré le Laboratoire en 2002, celui-ci était impliqué dans plusieurs projets européens dont le projet Meltnanocomp (G5RD-CT-2000-00348) et le projet Nerefite (New FIRE RETardant Textile - G1R-CT-2001-00579) dans lesquels j'ai été amenée à contribuer. Le projet Meltnanocomp avait pour objectif le développement de nanocomposites à matrice polymère à partir d'argile non modifiée chimiquement, le rôle du Laboratoire dans ce projet étant d'évaluer les propriétés «retard au feu» des matériaux développés et d'étudier le mécanisme d'action des argiles. Ces travaux, détaillés dans le paragraphe 2.3, ont donné lieu à 2 publications ([16],[36]) et 2 communications[68][79]). De plus, un brevet [100] a été déposé sur la base des travaux réalisés dans ce projet. Le projet Nerefite, quant à lui, avait pour objectif le développement de non-tissés synthétiques ignifugés pour le domaine des transports et de l'ameublement. Ces travaux, décrit dans le paragraphe 2.2.1, ont permis la publications de 4 articles ([17],[23],[25],[29]) et 5 communications ([55],[80],[81],[93],[94]) et le dépôt d'un brevet [101]. Suite à la collaboration établie entre le Laboratoire et l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (coordinateur du projet Nerefite), j'ai été amenée à contribuer à la rédaction d'une nouvelle proposition de projet déposé et financé dans le cadre du 6^{ième} PCRD : Flexifunbar (Development of multiFUNctionnal FLEXible BARrier). Ce projet est un projet intégré dédié PME. Le consortium compte 48 partenaires, une trentaine de PME dont Duflot Industries qui coordonne le projet. L'objectif global des travaux est le développement de structures multifonctionnelles à effets barrières. Le développement de telles barrières sera envisagé de différentes manières : soit en modifiant le matériau constituant la structure et en développant en particulier des matériaux nano-structurés, soit en modifiant la surface du matériau par des traitements chimiques et/ou physiques, soit finalement en travaillant sur le design de la structure. D'autre part, le Laboratoire était impliqué dans un contrat de recherche avec la société Eliokem (ex Good-Year Chemical). Les travaux réalisés dans ce cadre ont permis d'établir une proposition d'étude déposée dans le cadre des projets Eureka. Ce projet (acronyme : Incoat) compte trois partenaires (le Laboratoire, Eliokem et Leigh's Paint). L'objectif de ce projet est le développement de peintures intumescents en phase aqueuse présentant des temps de protection supérieur à 1h et autorisant une application off-site (c'est-à-dire

que le revêtement intumescent peut être appliqué sur les structures métalliques avant assemblage).

3.2 *Projets nationaux*

Un contrat entre l'Anvar, Pennel Industries (Roubaix, France) et le Laboratoire a été établi sur la période [2003-2005]. Dans le cadre de ce projet, nous avons développé des matériaux souples ignifugés non-halogénés pour application dans l'industrie automobile. L'ensemble de ces travaux a été présenté dans le paragraphe 2.2.2 et a été disséminé via 3 communications ([77][92][96]).

J'ai également été amenée à rédiger, en collaboration avec Renault (L. Le-Goff, Guyancourt, France) un projet déposé en Juillet 2005 dans l'appel lancé par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) sur le thématique RNMP (Réseau National Matériaux – Procédés). Ce projet (acronyme : Pocana) a pour objectif principal l'élaboration de polycarbonate renforcé par des nano-charges. Les domaines de l'automobile et de la lunetterie sont les domaines d'applications des matériaux qui seront développés dans cette étude. Ce projet a débuté en Janvier 2006.

3.3 *Collaborations industrielles*

Outre les collaborations entre le Laboratoire et différents partenaires industriels menées dans le cadre des projets européens et nationaux, le Laboratoire collabore également sous le biais de contrat de recherche avec différentes sociétés françaises ou européennes. Un contrat de recherche avec Akzo Nobel (New Castel, UK) a débuté avec le Laboratoire en Septembre 2003. Ce contrat est renouvelé chaque année depuis. L'objectif de ce projet est l'optimisation des performances de protection au feu d'une peinture à base époxy, la compréhension du processus d'intumescence ainsi que la modélisation des transferts thermiques. Le Laboratoire collabore également depuis de nombreuses années avec Schneider Electric sur différents projets. Le projet que j'ai été amenée à suivre a pour objectif l'élaboration de matériaux thermoplastiques à propriétés «retard au feu» et thermomécaniques améliorées. Ces travaux ont permis la publication d'un article ([28]).

3.4 Collaborations universitaires

Le Laboratoire, et moi-même, entretenons dans le cadre des projets européens de nombreuses collaborations avec d'autres laboratoires ou centre de recherche en Europe. Il est, par exemple, possible de citer des collaborations avec la Queen University (Belfast, UK) et en particulier l'équipe de P. Hornsby, ainsi qu'avec l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (Villeneuve d'Ascq, France) et en particulier avec C. Magniez et M. Vouters ([23],[29],[80],[81],[83][93],[94],[101]).

Outre ces collaborations, le centre de recherche CDCMP (Centro Di Cultura per l'ingegneria delle Materie Plastiche) de l'Ecole Polytechnique de Turin (Alessandria, Italie) entretient depuis de nombreuses années des collaborations étroites avec le Laboratoire. C'est d'ailleurs en collaboration avec ce laboratoire que j'ai réalisé ma thèse. L'équipe de G. Camino est spécialisée dans l'étude de la dégradation thermique et de la combustion des matériaux polymères à l'aide de techniques spécifiques développées dans son Laboratoire. Elle a également largement contribué à la connaissance des mécanismes chimiques impliqués dans le processus de dégradation des polymères. Cette équipe de recherche s'intéresse également depuis une dizaine d'année environ aux matériaux nanocomposites. Nous avons pu mettre en place, en Septembre 2004, une co-tutelle de thèse dans le cadre des travaux réalisés par A. Vannier. Cette collaboration est soutenue par l'Université franco-italienne (Programme Vinci - bourse d'accompagnement pour une thèse en co-tutelle).

Nous collaborons également avec différents laboratoires de l'Université des Sciences et Technologies de Lille et en particulier avec :

- le laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES) et l'équipe de J.M. Lefebvre (depuis Janvier 2006, le Laboratoire PERF est associé à ce Laboratoire dans le cadre de l'UMR8008). Cette équipe s'intéresse aux phénomènes de plasticité dans les matériaux polymères, composites et également dans les nanocomposites à matrice polymère. Notre travail commun porte sur l'élaboration et la caractérisation de ces matériaux. Cette collaboration a permis la publication de 2 articles [16],[36]) et le dépôt d'un brevet [100].

- le laboratoire Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires. Un des axes de recherche de ce Laboratoire s'intéresse à l'étude des interactions fluides-roches dans les bassins et dans les sols. Il s'agit notamment de préciser les compositions, les chemins des fluides et les transferts de matière

qui leur sont associés. Ce Laboratoire possède ainsi des compétences quant à la caractérisation des minéraux argileux. C'est sur cette thématique que nous collaborons. Ce qui a permis la publication de 3 articles ([16][36],[40]) et d'une communication [49].

- enfin, le Laboratoire de Mécanique de Lille, et plus particulièrement l'équipe de G. Mesmacque travaille sur les aspects expérimentaux et de modélisation de la fatigue des milieux métalliques et polymères et notamment des milieux élastomères. Nous avons ainsi pu mettre en place une collaboration dans le cadre de la thèse de F. Dépinoy. Le but de notre travail commun est de déterminer l'impact de l'ajout d'additifs «retard au feu» sur le comportement mécanique d'élastomères. Le but ultime de cette étude est de déterminer le meilleur compromis entre l'amélioration du comportement au feu et la modification du comportement mécanique. Ce travail a donné lieu à l'encadrement de deux stages de trois mois en France d'étudiants de l'Université Autonome de Querétaro ; Mexique (J. Duarte Correa et M. Suarez Cabrera) et a permis de faire une communication ([96]).

4 Publications et communications

Type de publication/communication	Nombre
Revue internationale avec comité de lecture	33
Chapitres d'ouvrage	8
Autres publications	3
Communications invitées	12
Communications orales	27
Communications par affiche	15
Brevets	3

4.1 Liste des publications

4.1.1 Publications dans des revues avec comité de lecture

- [1]. BOURBIGOT, S.; **DUQUESNE, S.**; LEROY, J.M. « Modeling of heat transfer of a polypropylene-based intumescent system during combustion », *Journal of Fire Sciences* (1997), 17, 42-56.
- [2]. **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R. « Use of inorganic phosphates in fire retarded thermoplastics – A review », *Phosphorus Research Bulletin* (1999), 10, 88-93.
- [3]. MAMLEEV, V.; BOURBIGOT, S.; LE BRAS, M.; **DUQUESNE, S.**; SESTAK, J. « Modelling of nonisothermal kinetics in thermogravimetry », *Physical Chemistry and Chemical Physics* (2000), 2, 4708-4716.
- [4]. MAMLEEV, V.; BOURBIGOT, S.; LE BRAS, M.; **DUQUESNE, S.**; SESTAK, J. « Thermogravimetric analysis of multistage decomposition of materials », *Physical Chemistry and Chemical Physics* (2000), 2, 4796-4803.

- [5]. MAMLEEV, V.; BOURBIGOT, S.; LE BRAS, M.; **DUQUESNE, S.**; SESTAK, J. « Thermogravimetric analyses of nonisothermal decomposition kinetics of substances », *Eurasian ChemTech Journal* (2000), 2, 201-222.
- [6]. **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R., POUTCH, F.; CAMINO, G.; ELING, B.; LINDSAY, C.; ROELS, T. « Analysis of fire gases released from polyurethane and fire-retarded polyurethane coatings », *Journal of Fire Sciences* (2000), 18, 456-482.
- [7]. BOURBIGOT, S.; FLAMBART, X.; **DUQUESNE, S.** « Thermal degradation of poly(p-phenylenebenzobisoxazole) and poly(p-phenylenediamine terephthalamide) fibers », *Polymer International* (2001), 50(1), 157-164.
- [8]. **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R., CAMINO, G.; ELING, B.; LINDSAY, C.; ROELS, T.; VEZIN, H. « Mechanism of fire retardancy of polyurethanes using ammonium polyphosphate », *Journal of Applied Polymer Science* (2001), 82(13), 3262-3274.
- [9]. **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R., CAMINO, G.; ELING, B.; LINDSAY, C.; ROELS, T. « Thermal degradation of Polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings », *Polymer Degradation and Stability* (2001), 74, 493-499.
- [10]. BOURBIGOT, S.; FLAMBARD, X.; POUTCH, F.; **DUQUESNE, S.** « Cone calorimeter study of high performance fibres-application to polybenzazole and p-aramid fibres », *Polymer Degradation and Stability* (2001), 74, 481-486.
- [11]. **DUQUESNE, S.**; DELOBEL, R.; LE BRAS, M.; CAMINO, G. « A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane », *Polymer Degradation and Stability* (2002), 77, 333-344.
- [12]. **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; JAMA, C.; WEIL, E.; GENGEMBRE, L. « X-ray photoelectron spectroscopy investigation of fire retarded polymeric materials application to the study of an intumescent system », *Polymer Degradation and Stability* (2002), 77, 203-211.
- [13]. **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; DELOBEL, R.; CAMINO, G.; GENGEMBRE, L. « X-ray photoelectron spectroscopy study of the ammonium polyphosphate – polyurethane system used as fire-retardant additive in EVA », *Journal of Fire Sciences* (2003), 21, 89-115.
- [14]. **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R., VEZIN, H.; CAMINO, G.; ELING, B.; LINDSAY, C.; ROELS, T. « Expandable graphite : a fire retardant additive for polyurethane coatings », *Fire and Materials* (2003), 27, 103-117.
- [15]. LEFEBVRE, J.; **DUQUESNE, S.**; MAMLEEV, V.; LE BRAS, M.; DELOBEL, R. « Study of the kinetics of pyrolysis of a rigid polyurethane foam: use of the invariant kinetics parameters method », *Polymer for Advanced Technologies* (2003), 14, 796-801.
- [16]. **DUQUESNE, S.**; JAMA, C.; LE BRAS, M.; DELOBEL, R.; RECOURT, P. ; GLAOGUEN, J.M. « Elaboration of EVA-nanoclay systems-characterization,

- thermal behaviour and fire performance », *Composites Science and Technology* (2003) 63, 1141-1148.
- [17]. LEFEBVRE, J.; LE BRAS, M.; LEFORT, B.; DREVELLE, C.; **DUQUESNE, S.**; VOUTERS, M.; MAGNIEZ, C. « Effect of bonding resin on the flammability properties and thermal behaviour of cotton and cotton/PESFR woven fabrics », *Journal of Industrial Textiles* (2003), 33(1), 55-72.
- [18]. **DUQUESNE, S.**; LEFEBVRE, J.; DELOBEL, R.; CAMINO, G.; LE BRAS, M.; SEELEY, G. « Vinyl acetate/butyl acrylate copolymers - part 1: Mechanism of degradation », *Polymer Degradation and Stability* (2004), 83, 19-28.
- [19]. LEFEBVRE, J.; BASTIN, B.; LE BRAS, M.; **DUQUESNE, S.**; RITTER, C.; PALEJA, R.; POUTCH, F. « Flame spread of flexible polyurethane foam: comprehensive study », *Polymer Testing* (2004), 23, 281-290.
- [20]. **DUQUESNE, S.**; MAGNET, S.; JAMA, C.; DELOBEL, R. « Intumescent paints: fire protective coatings for metallic substrates », *Surface and Coatings Technology* (2004) 180-181, 302-307.
- [21]. BOURBIGOT, S.; LE BRAS, M.; **DUQUESNE, S.**; ROCHERY, M. « Recent advances for intumescent polymers », *Macromolecular Materials and Engineering* (2004) 289, 499-511.
- [22]. **DUQUESNE, S.**; LEFEBVRE, J.; SEELEY, G.; CAMINO, G.; DELOBEL, R.; LE BRAS, M. « VA/BA copolymers – Part 2: Fire retardancy using phosphorous containing additives and monomers », *Polymer Degradation and Stability* (2004) 85(2), 883-892.
- [23]. DREVELLE, C.; **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; LEFEBVRE, J.; DELOBEL, R.; CASTROVINCI, A.; MAGNIEZ, C.; VOUTERS, M. « Influence of ammonium polyphosphate on the mechanism of thermal degradation of an acrylic binder resin », *Journal of Applied Polymer Science* (2004) 94(2), 717-729.
- [24]. LE BRAS, M.; **DUQUESNE, S.**; FOIS, M.; GRISEL, M.; POUTCH, F. « Intumescent Polypropylene/Flax blends - Preliminary study », *Polymer Degradation and Stability* (2005) 88, 80-84.
- [25]. DREVELLE, C.; LEFEBVRE, J.; **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; POUTCH, F.; VOUTERS, M.; MAGNIEZ, C. « Thermal and fire behaviour of ammonium polyphosphate / acrylic coated cotton / PESFR fabric », *Polymer Degradation and Stability* (2005) 88, 130-137.
- [26]. LEFEBVRE, J.; BASTIN, B.; LE BRAS, M.; **DUQUESNE, S.**; PALEJA, R.; DELOBEL, R. « Thermal stability and fire properties of conventional flexible polyurethane foam formulations », *Polymer Degradation and Stability* (2005) 88, 28-34.
- [27]. **DUQUESNE, S.**; MAGNET, S.; JAMA, C.; DELOBEL, R. « Thermoplastic resins for thin film intumescent coatings – toward a better understanding of their effect on intumescence efficiency », *Polymer Degradation and Stability* (2005) 88, 63-69.
- [28]. RENAUT, N.; **DUQUESNE, S.**; ZANARDI, S.; BARDOLLET, P.; STEIL, C.; DELOBEL, R. « Fire retardancy, thermomechanical and thermal properties of

- PP/PC blends », *Journal of Macromolecular Sciences – Part A : Pure and Applied Chemistry* (2005) 42, 977-991.
- [29]. CASTROVINCI, A.; CAMINO, G.; DREVELLE, C.; **DUQUESNE, S.**; MAGNIEZ, C.; VOUTERS, M. « Ammonium polyphosphate – aluminium trihydroxide antagonism in fire retarded butadiene-styrene block copolymer », *European Polymer Journal* (2005) 41, 2023-2033.
- [30]. JIMENEZ, M.; **DUQUESNE, S.**, BOURBIGOT, S. «Characterization of the performances of an intumescent fire protective coating», *Surface and Coatings Technology*, sous presse.
- [31]. BELVA, F.; BOURBIGOT, S.; **DUQUESNE, S.**, LE BRAS, M.; JAMA, C.; PELIGRIS, C.; RIVENET, M. «Heat and fire resistance of polyurethane – polydimethylsiloxane hybrid materials», *Polymer for Advanced Technology* (2006) 17, 304-311.
- [32]. BOURBIGOT, S.; **DUQUESNE, S.**, JAMA, C. «Polymer Nanocomposites : how to reach low flammability», *Macromolecular Symposia*, sous presse.
- [33]. JIMENEZ, M.; DUQUESNE, S.; BOURBIGOT, S. «Correlation between small-scale test and lab-scale tests on intumescent polymer based formulations», *Industrial and Engineering Chemistry Research*, sous presse.

4.1.2 Publications dans des ouvrages avec comité de lecture

- [34]. CAMINO, G.; DUQUESNE, S., DELOBEL, R.; ELING, B.; LINDSAY, C., ROELS, T. « Mechanism of expandable graphite fire retardant action in polyurethane », *Fire and Polymers*, ACS Symposium Series 797, Editeurs: Wilkie, C.A. et Nelson, G.L, Pub. ACS (2001), Chap8, 90-109.
- [35]. FLAMBART, X.; BOURBIGOT, S.; **DUQUESNE, S.**; POUTCH, F. « Comprehensive study of thermal and fire behavior of para-aramid and polybenzazole fibers », *Fire and Polymers*, ACS Symposium Series 797, Editeurs: Wilkie, C.A. et Nelson, G.L, Pub. ACS (2001), Chap6, 63-75.
- [36]. BENDAOUDI, A.; **DUQUESNE, S.**; JAMA, C.; LE BRAS, M.; DELOBEL, R.; RECOURT, P.; GLOAGUEN, J.M.; LEFEBVRE, J.M.; ADDAD, A. "Effect of processing conditions on the fire retardant and thermomechanical properties of PP-clay nanocomposites" *Fire Retardancy of Polymers – The use of mineral fillers*, Editeurs: Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Wilkie, C.; Duquesne, S.; Jama, C., Pub. RSC (2005), Chap8, 114-125.
- [37]. **DUQUESNE, S.**; BOUBIGOT, S.; LE BRAS, M.; JAMA, C.; DELOBEL, R.; "The use of clay-nanocomposite matrixes in FR polyolefin-based intumescent systems" *Fire Retardancy of Polymers – The use of mineral fillers*, Editeurs: Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Wilkie, C.; Duquesne, S.; Jama, C., Pub. RSC (2005), Chap17, 239-247.
- [38]. FOIS, M.; GRISEL, M.; LE BRAS, M.; **DUQUESNE, S.**; POUTCH, F. "Fire retardant polypropylene/flax blends – The use of hydroxides" *Fire Retardancy of Polymers – The use of mineral fillers*, Editeurs: Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Wilkie, C.; Duquesne, S.; Jama, C., Pub. RSC (2005), Chap21, 291-301

- [39]. BOURBIGOT, S.; LE BRAS, M.; **DUQUESNE, S.** "Zinc borates as synergists for flame retarded polymers" Fire Retardancy of Polymers – The use of mineral fillers, Editeurs: Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Wilkie, C.; Duquesne, S.; Jama, C., Pub. RSC (2005), Chap24, 327-335.
- [40]. **DUQUESNE, S.**, LEFEBVRE, J.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R.; RECOURT, P. « Nano-particules in intumescent systems – Thermal stability and fire behaviour », Fire and Polymers, ACS Symposium Series 922, Editeurs: Wilkie, C.A. et Nelson, G.L, Pub. ACS, (2005), Chap8, 89-102.
- [41]. BOURBIGOT, S.; **DUQUESNE, S.**, SEBIB, Z.; SEGURA, S.; DELOBEL, R. « Synergistic aspects of the combination magnesium hydroxide / ammonium polyphosphate in flame retardancy of EVA copolymer », Fire and Polymers, ACS Symposium Series 922, Editeurs: Wilkie, C.A. et Nelson, G.L, Pub. ACS, (2005), Chap16, 200-212.

4.1.3 Autres Publications

- [42]. **DUQUESNE, S.**, LE BRAS, M.; DELOBEL, R. « Visco-elastic behaviour of intumescent systems », Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials (2002) 13, 50-64.
- [43]. BOURBIGOT, S. **DUQUESNE, S.**, LE BRAS, M.; DELOBEL, R.; FLAMBARD, X. « Synergy in flame retardancy of polymers: Application and recent development », Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials (2005) 16, 1-15.
- [44]. JIMENEZ, M.; **DUQUESNE, S.**, BOURBIGOT, S. « Increasing intumescence efficiency by a systematic approach », Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials (2005) 16, 104-118.

4.2 Liste des communications

4.2.1 Communications orales invitées

- [45]. **DUQUESNE, S.**; JAMA, C.; DELOBEL, R.; LE BRAS, M. « The use of nanocomposites in intumescent EVA », Additives Conference, 2003, 6-9 Avril, San Francisco, California, USA.
- [46]. **DUQUESNE, S.**; JAMA, C. « Nanocomposites à matrice polymère et comportement au feu », Euroforum, 2003, 20-21 Mai, Paris, France.
- [47]. **BOURBIGOT, S.**, LE BRAS, M.; **DUQUESNE, S.**; DELOBEL, R. « Progress in fire retardancy of polyolefins », 3rd Symposium Additives for Polyolefins, 2004, 10-11 Mars, Namur-Wepion, Belgique.
- [48]. **LEFEBVRE, J.**; BASTIN, B.; PALEJA, R.; LE BRAS, M.; **DUQUESNE, S.**; DELOBEL, R. « Fire retardant flexible polyurethane foams », Additives Conference, 2004, 22-24 Mars, Clear Water Beach, Florida, USA.

- [49]. **DUQUESNE, S.**; LEFEBVRE, J.; BOURBIGOT, S.; LE BRAS, M.; DELOBEL, R. RECOURT, P. « Nano-particules as potential synergists in intumescent systems », ACS National Meeting – Fire and Polymers symposium, 2004, 22-26 Août, Philadelphia, USA.
- [50]. **BOURBIGOT, S.**; **DUQUESNE, S.**; SEBIB, Z.; SEGURA, S. « Flame retardancy of EVA copolymer containing MDH and APP », ACS National Meeting – Fire and Polymers symposium, 2004, 22-26 Août, Philadelphia, USA.
- [51]. **DUQUESNE, S.**; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R. « Les nanocomposites à matrice polymère et renfort de plaquettes d'argile : une alternative aux retardateurs de flamme conventionnels », Congrès de la Société de l'Industrie Minérale (SIM), 2004, 6-8 Octobre, Lille, France.
- [52]. **BOURBIGOT, S.**; **DUQUESNE, S.**; JAMA, C.; BELLAYER, S.; DEVAUX, E. « Polymer nanocomposite : an efficient route to flame retardancy ? », 8th European Symposium on Polymer Blends and Eurofillers, 2005, 9-12 mai, Bruges, Belgique.
- [53]. **JIMENEZ, M.**; **DUQUESNE, S.**; BOURBIGOT, S. « Increasing intumescence efficiency systematically », 16th BCC Conference – Recent advances in flame retardancy of polymeric materials, 2005, 22-25 mai, Stamford, Connecticut, USA.
- [54]. **BOURBIGOT, S.**; **DUQUESNE, S.**; FLAMBARD, X.; LE BRAS, M.; DELOBEL, R. « Synergy in flame retardancy of polymers : applications and recent developments », 16th BCC Conference – Recent advances in flame retardancy of polymeric materials, 2005, 22-25 mai, Stamford, Connecticut, USA.
- [55]. **BOURBIGOT, S.**; **DUQUESNE, S.**; FLAMBARD, X.; BELLAYER, S.; GIRAUD, S.; VROMAN, I. « Flame retardancy of textiles : recent advances », FRPM'05, 2005, 7-9 Septembre, Berlin, Allemagne.
- [56]. **DUQUESNE, S.**; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R. « Intumescence : Overview and future developments », FRPM'05, 2005, 7-9 Septembre, Berlin, Allemagne.

4.2.2 Communications orales

- [57]. **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R. « Use of inorganic phosphates in fire retarded thermoplastics – A review », 3^{ième} symposium international sur les matériaux phosphates inorganiques, 1999, 14-16 Septembre, Villeneuve d'Ascq, France.
- [58]. **DUQUESNE, S.**; BOURBIGOT, S.; LEROY, J.M. « Modelling of heat transfer in intumescent material during combustion », 2^{ème} congrès européen de Génie des Procédés, 1999, 5-7 Octobre, Montpellier, France.
- [59]. **BOURBIGOT, S.**; FLAMBARD, X.; POUTCH, F.; **DUQUESNE, S.** « Comparative study of the thermal and fire behaviour of poly-p-phénylènezobenzisoxazole and poly-p-phénylènediamine-therephtalamide fibers », The fiber society – Spring meeting, 2000, 17-19 Mai, Minho, Portugal.

- [60]. FLAMBARD, X.; BOURBIGOT, S.; POUTCH, F.; **DUQUESNE, S.** «Thermal and fire behavior of polybenzazole fibers», ACS National Meeting – Fire and Polymers symposium, 2000, 20-24 Août, Washington, USA.
- [61]. CAMINO, G.; **DUQUESNE, S.**; DELOBEL, R.; ELING, B.; LINDSAY, C.; ROELS, T. «Mechanism of expandable graphite fire retardant action in polyurethanes», ACS National Meeting – Fire and Polymers symposium, 2000, 20-24 Août, Washington, USA.
- [62]. **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; BOURBIGOT, S.; CAMINO, G.; DELOBEL, R.; ELING, B.; LINDSAY, C.; ROELS, T. «Use of expandable graphite as fire retardant for polyurethane coating», MODEST Conference, 2000, 3-7 Septembre, Palerme, Italie.
- [63]. BOURBIGOT, S.; FLAMBARD, X.; **DUQUESNE, S.**; POUTCH, F. «Study of thermal and fire behaviour of high performance fibres – Application to polybenzazole and p-aramide fibres», MODEST Conference, 2000, 3-7 Septembre, Palerme, Italie.
- [64]. **DUQUESNE, S.**; DELOBEL, R.; CAMINO, G. «Le graphite expandable : un additif «retard au feu» pour revêtement polyuréthane», 5^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs, 2001, 30 Novembre, Villeneuve d'Ascq, France.
- [65]. **DUQUESNE, S.**; DELOBEL, R.; LE BRAS, M.; CAMINO, G. «A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane», FRPM Conference, 2001, 24-27 Juin, Alessandria, Italie.
- [66]. **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; DELOBEL, R. «Visco-elastic behaviour of intumescent systems », 13th BCC Conference – Recent advances in flame retardancy of polymeric materials, 2002, 3-5 Juin, Stamford, Connecticut, USA.
- [67]. LEFEBVRE, J.; **DUQUESNE, S.**; MAMLEEV, V.; LE BRAS, M.; DELOBEL, R. «Modelling of the kinetics of pyrolysis of a rigid polyurethane foam», MODEST Conference, 2002, 30 Juin – 4 Juillet, Budapest, Hongrie.
- [68]. **DUQUESNE, S.**; JAMA, C.; DELOBEL, R. «Elaboration of EVA/Nanoclay systems – Characterisation, thermal behaviour and fire performances», EMRS Spring meeting, 2002, 18-21 Juin Strasbourg, France.
- [69]. LEFEBVRE, J.; **DUQUESNE, S.**; MAMLEEV, V. «Modélisation de la dégradation thermique d'une mousse polyuréthane rigide», 6^{èmes} Journées des Jeunes Chercheurs, 2002, 5-6 Décembre, Villeneuve d'Ascq, France.
- [70]. DREVELLE, C.; DELOBEL, R.; **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M. «Etude de la dégradation de films à base de résine acrylique utilisée dans l'industrie textile», 6^{èmes} Journées des Jeunes Chercheurs, 2002, 5-6 Décembre, Villeneuve d'Ascq, France.
- [71]. BENDAOUJI, A.; JAMA, C.; **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; DELOBEL, R.; GLOAGUEN, J.M. «Elaboration et caractérisation de nanocomposites à matrice polypropylène», 6^{èmes} Journées des Jeunes Chercheurs, 2002, 5-6 Décembre, Villeneuve d'Ascq, France.
- [72]. **DUQUESNE, S.**; JAMA, C.; DELOBEL, R.; LE BRAS, M.; RECOURT, P. «Effect of the processing parameters on the fire retardant performance of ther-

- moplastics», ICCE-10 Composites and Nano Engineering, 2003, 20-26 Juillet New Orleans, Louisiana, USA.
- [73]. LEFEBVRE, J.; LE BRAS, M.; **DUQUESNE, S.**; DELOBEL, R.; BASTIN, B.; PALEJA, R. « Fire retardant flexible PU foams : chemical and physical approaches», FRPM Conference, 2003, 17-19 Septembre, Villeneuve d'Ascq, France.
- [74]. JAMA, C.; **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; DELOBEL, R. « Synergism in polyolefin based nanocomposite materials», FRPM Conference, 2003, 17-19 Septembre, Villeneuve d'Ascq, France.
- [75]. **DUQUESNE, S.**; JAMA, C.; DELOBEL, R.; MAGNET, S. « Thermoplastic resins for thin intumescent coatings – Towards a better understanding of their effect on intumescence efficiency», FRPM Conference, 2003, 17-19 Septembre, Villeneuve d'Ascq, France.
- [76]. JAMA, C.; **DUQUESNE, S.**; DELOBEL. « Recent developments in fire retardancy of nanocomposites», Nanomat Congress, 2003, 22-24 Octobre, Brussels, Belgium.
- [77]. DEPINOY, F.; **DUQUESNE, S.**; JAMA, C.; TRAISNEL, M.; DELOBEL, R. «Elaboration of fire retardant thermoplastic olefins», Journées Nord Européennes des Jeunes Chercheurs, 2004, 16-17 Mars, Villeneuve d'Ascq, France.
- [78]. JIMENEZ, M.; **DUQUESNE, S.**; BOURBIGOT, S. «Use of rheology to characterize an intumescent coating», Journées Nord Européennes des Jeunes Chercheurs, 2004, 16-17 Mars, Villeneuve d'Ascq, France.
- [79]. JAMA, C.; **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; DELOBEL, R. «The use of fillers and nanocomposites in fire retardancy», EMRS Spring meeting, 2004, 24-28 Mai, Strasbourg, France.
- [80]. DREVELLE, C.; **DUQUESNE, S.**; LEFEBVRE, J.; MAGNIEZ, C.; LE BRAS, M.; DELOBEL, R.; «Développement de fibres synthétiques ignifuges à base de polypropylène», JEPO, 2004, 19-24 Septembre, La Brosse Montceaux, Ile de France, France.
- [81]. DREVELLE, C.; MAGNIEZ, C.; **DUQUESNE, S.**; VOUTERS, M.; DELOBEL, R. «Flame retardancy of polypropylene non-woven», 10th International Conference Fire and Materials, 2005, 31 janvier – 1 février, San Francisco, USA.
- [82]. MAGNIEZ, C.; VOUTERS, M.; DUBOIS, A.; DREVELLE, C.; CASTROVINCI, A.; CAMINO, G.; **DUQUESNE, S.** «Development of fireproof back-coating for PP non-woven», Non-Wovens Research Academy, 2005, 13-14 Avril, Genève, Switzerland.
- [83]. VANNIER, A.; DUQUESNE, S.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R.; MAGNIEZ, C.; VOUTERS, M. «Synergism between intumescent formulations and nanocomposites – A comprehensive study», Formula IV – Frontiers in Formulation Science, 2005, 4-7 juillet, Londres, UK.

4.2.3 Communications par affiches

- [84]. **DUQUESNE, S.**; BOURBIGOT, S.; LEROY, J.M. «Modeling of heat and mass transfer in intumescent materials during combustion», Fire chemistry discussion group, 1998, 10 Novembre, Nottingham, UK.
- [85]. **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R. « Couplage réacteurs-feu / IRTF pour l'étude des produits de combustion de polymères», 7ièmes journées du groupe français de spectroscopie vibrationnelle, 2000, 10-12 Octobre, Villeneuve d'Ascq, France.
- [86]. **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; JAMA, C.; WEIL, E.D.; GENGEMBRE, L. « X-ray photoelectron spectroscopic investigation of fire retarded polymeric materials – Application to intumescent EVA/APP/PA6 system», FRPM Conference, 2001, 24-27 Juin, Alessandria, Italie.
- [87]. **DUQUESNE, S.**; JAMA, C., DELOBEL, R.; MAGNET, S. «Intumescent paints : fire protective coatings for metallical substrates», EMRS Spring Meeting, 2003, 10-13 Juin, Strasbourg, France.
- [88]. BENDAOUDI, A.; **DUQUESNE, S.**; JAMA, C., LE BRAS, M. «Polypropylene-clay nanocomposites : effect of processing conditions on fire retardancy properties», FRPM Conference, 2003, 17-19 Septembre, Villeneuve d'Ascq, France.
- [89]. DREVELLE, C.; LEFEBVRE, J; **DUQUESNE, S.**; LE BRAS, M.; POUTCH, F.; MAGNIEZ, C. «Thermal and fire behaviour of ammonium polyphosphate/acrylic coated cotton/PESFR and PESFR fabrics», FRPM Conference, 2003, 17-19 Septembre, Villeneuve d'Ascq, France.
- [90]. FOIS, M.; GRISEL, M.; LE BRAS, M.; **DUQUESNE, S.**; POUTCH, F. «Intumescent polypropylene-flax blends», FRPM Conference, 2003, 17-19 Septembre, Villeneuve d'Ascq, France.
- [91]. MAGNET, S.; BARRIERE, A.; **DUQUESNE, S.**; DELOBEL, R.; JAMA, C. «Importance of the binder design in the performance of intumescent coatings», FRPM Conference, 2003, 17-19 Septembre, Villeneuve d'Ascq, France.
- [92]. DEPINOY, F.; **DUQUESNE, S.**; JAMA, C., DELOBEL, R.; TRAISNEL, M. «Characterization and fire performance of nano- and micro- PP/EPDM composites», MODEST Conference, 2004, 29 Août-2Septembre, Lyon, France.
- [93]. CASTROVINCI, A.; CAMINO, G.; DREVELLE, C.; **DUQUESNE, S.**; MAGNIEZ, C., VOUTERS, M. «Thermal behaviour of fire retardant SBR back-coatings», MODEST Conference, 2004, 29 Août-2Septembre, Lyon, France.
- [94]. DREVELLE, C.; **DUQUESNE, S.**; LEFEBVRE, J.; MAGNIEZ, C., LE BRAS, M.; DELOBEL, R.; REVEL, B. «Mechanism of degradation of fire proofed polypropylene», 17th EENC / 32nd AMPERE, 2004, 6-11Septembre, Lille, France.
- [95]. JIMENEZ, M.; **DUQUESNE, S.**; BOURBIGOT, S.; REVEL, B. «¹¹B and ³¹P solid state NMR study of the thermal degradation of boric acid / ammonium polyphosphate mixture», 17th EENC / 32nd AMPERE, 2004, 6-11 Septembre, Lille, France.

- [96]. DEPINOY, F.; BRIEU, M.; **DUQUESNE, S.**; JAMA, C.; MESMACQUE, G.; DELOBEL, R. «PP/HSBR and PP/EPDM blends: elastic and morphological aspects», 8th European Symposium on Polymer Blends and Eurofillers, 2005, 9-12 mai, Bruges, Belgique.
- [97]. **DUQUESNE, S.**; SAMYN, F.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R.; AMIGOUET, P.; JOUFFRET, F.; SHEN, K. « Zinc borates : Potential synergists in intumescent systems », FRPM'05, 2005, 7-9 septembre, Berlin, Allemagne.
- [98]. JIMENEZ, M.; **DUQUESNE, S.**; BOURBIGOT, S. « Modelling of heat transfers on a steel plate – First approach in presence of an intumescent coating », Conference FEMLAB 2005, 2005, 15 novembre, Paris, France.

4.3 Liste des brevetss

- [99]. **DUQUESNE, S.**; JAMA, C.; DELOBEL, R.; MAGNET, S. «Polymer Binder for intumescent coatings» N° de dépôt : 02293183.6, le 20/12/02.
- [100]. LEFEBVRE, J.M.; GLOAGUEN, J.M.; **DUQUESNE, S.**; JAMA, C.; DELOBEL, R.; BARDOLLET, P. « Composites à matrice polymère contenant une bi-population de charges » N° de dépôt : FR0408050, le 20/07/04.
- [101]. DREVELLE, C.; **DUQUESNE, S.**; DELOBEL, R.; MAGNIEZ, C.; VOUTERS, M. « Elément, notamment textile, à propriétés au feu améliorées » N° de dépôt : 0501045, le 02/02/05.

5 Activités d'enseignement, d'encadrement et responsabilités collectives

5.1 Activités d'enseignement

Depuis le début de mes activités d'enseignement, commencées dès ma thèse, j'ai eu l'occasion d'avoir des expériences très diversifiées:

- des publics différents : école d'ingénieurs (1^{ère} et 2^{ième} année), cycle préparatoire intégré aux Ecoles de la Fédération Gay Lussac, auditeurs CNAM ;
- des types d'enseignements variés : cours magistraux, TD, TP ;
- des approches différentes : approches théoriques, approches pratiques ;
- et enfin des matières diversifiées : chimie organique, chimie analytique et chimie industrielle.

Le Tableau ci-dessous présente l'ensemble de mes activités d'enseignement :

Année	Fonction	Lieu	Niveau	Discipline	Nombre d'heures
1998-2001	Moniteur CIES	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille	Cycle Préparatoire Intégré	TP de chimie analytique	96h/an
1999-2000 2001-2002 2004-2005	Chargé d'enseignement	Conservatoire Nationale des Arts et Métiers, Lille	Cycle B	TP de chimie industrielle	90h/an
2002- aujourd'hui	Maitre de Conférences	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille	Cycle Ingénieur 1ère année	TP de chimie organique	80h/an
2002- aujourd'hui	Maitre de Conférences	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille	Cycle Ingénieur 2ième année	Projet – Chimie organique	25h/an
2002- aujourd'hui	Maitre de Conférences	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille	Cycle Préparatoire Intégré	TD de chimie organique	120h/an
2002-2003	Chargé d'enseignement	Conservatoire Nationale des Arts et Métiers,	Cycle B	Cours de chimie organique industrielle	24h
2005- Aujourd'hui	Maitre de Conférences	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille	Cycle Préparatoire Intégré	Cours de chimie organique	30h/an
2005-2006	Chargé d'enseignement	Conservatoire Nationale des Arts et Métiers	Cycle C	Initiation à la recherche bibliographique	24h

Dans le cadre du monitorat, j'ai enseigné la chimie analytique aux élèves de 1ère année en cycle préparatoire intégré à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. L'enseignement s'organise de la façon suivante :

- deux TP préparatoires (dosage acide/base) dont le but est d'enseigner aux élèves les gestes corrects lors d'un dosage et le bon usage de la verrerie.

- treize TP tournants dont l'objectif est l'enseignement des bases de la chimie analytique : calorimétrie, cinétique, colorimétrie, pH-métrie, conductimétrie, complexométrie, potentiométrie... Ma mission a été d'encadrer les étudiants en prenant soin de leur apporter les outils théoriques nécessaires à la compréhension des TP, en commentant les résultats obtenus (nécessité de refaire certaines expériences) et en corrigeant les comptes-rendus.

Les travaux pratiques de chimie organique que j'enseigne aux élèves de 1^{ère} année de l'ENSCL s'organisent en deux parties : une première partie dont l'objectif est d'apprendre aux étudiants les techniques de base utilisées en chimie organique (distillation, extraction...) et une seconde partie où les étudiants réalisent deux synthèses multi-étapes. Ces synthèses sont l'occasion pour les étudiants de faire le lien entre les enseignements théoriques qu'ils reçoivent et la pratique. L'évaluation se fait via des comptes-rendus.

A l'occasion des projets de chimie organique réalisés par des élèves de 2^{ième} année de l'ENSCL, j'ai pu proposer des sujets sur la base de mes travaux de recherche. Les sujets proposés concernent la synthèse de monomères acryliques phosphatés pouvant être intégrés dans une chaîne polymérique, par exemple, en le copolymérisant avec le méthacrylate de méthyle. Les

étudiants ont ainsi pu mettre à profit les enseignements tant pratiques que théoriques qu'ils reçoivent à l'Ecole dans le cadre d'un sujet de recherche ayant pour but ultime la synthèse de matériaux polymères ignifuges.

En ce qui concerne les travaux dirigés effectués aux élèves de CPI, j'ai rédigé les sujets de TD en synchronisation avec le programme de cours (chimie organique générale et chimie organique descriptive). Je suis également intervenue plus récemment dans le cours de chimie organique dispensé aux étudiants de CPI. Dans ce cadre, j'ai créé les supports de cours, j'ai élaboré le sujet d'examen du premier et du second semestres et assuré leur correction.

Les travaux pratiques du CNAM sont, quant à eux, dispensés aux auditeurs de Cycle B (préparant un diplôme de niveau bac + 4). Sur la période 1999-2002, ils consistaient à présenter l'aspect pratique de larges domaines de la chimie industrielle et notamment la distillation sur colonne pilote, la chromatographie en phase gaz, le principe du BET... L'enseignement s'organisait en deux séries de huit TP tournants. Cependant, le nombre d'auditeurs CNAM dans la section Chimie Industrielle et dans la section Chimie Organique étant en diminution constante, il a été nécessaire, pour la rentrée 2004 de regrouper le module correspondant aux épreuves pratiques de chacune de ces formations. J'ai donc été amenée à mettre en place de nouveaux travaux pratiques incluant une partie chimie organique et une autre partie chimie industrielle. Ces travaux pratiques ont également été déplacés de l'IUT A de Villeneuve d'Ascq à l'Ecole de Chimie de Lille. Ma mission a donc consisté à mettre en place ces TP. Les outils théoriques nécessaires à la compréhension des TP ont été enseignés. L'évaluation des étudiants s'est faite par le biais de comptes-rendus et d'un examen final (théorique et pratique).

5.2 Encadrement – Animation scientifique

5.2.1 Thèses

Christophe Drevelle, « Conception et développement de systèmes retardateurs de flamme pour fibres synthétiques », étude menée dans le cadre d'un contrat européen de type Growth (5ième PCRD, Nerefite), 16 décembre 2005.

Maude Jimenez, « Etude des mécanismes de protection et de réaction au feu dans les revêtements intumescents », étude menée dans le cadre d'une collabo-

ration industrielle avec Akzo Nobel (Newcastle, UK), thèse en cours, soutenance prévue en 2006.

Florent Dépinoy, « Recherche et développement de solutions innovantes pour l'amélioration du comportement au feu de matériaux complexes utilisés dans le transport », étude menée dans le cadre d'un contrat ANVAR et en collaboration avec Pennel Industries, thèse en cours, soutenance prévue en 2006.

Aurore Vannier, « Développement de structures flexibles multifonctionnelles à effets barrières. Application à la réaction et la résistance au feu », étude menée dans le cadre d'un contrat européen de type projet intégré (6ième PCRD, Flexi-funbar), thèse en cours, soutenance prévue en 2007.

Nicolas Renault, « Contribution à l'étude des procédés d'ignifugation du polypropylène - Modifications de surface du polypropylène induites par plasma », étude menée dans le cadre d'une collaboration industrielle avec Schneider Electric (Grenoble, France), thèse en cours, soutenance prévue en 2007.

5.2.2 Diplômes d'Etudes Approfondies

Benoîte Lefort, « Modifications induites par les résines acrylique et styrène-butadiène sur les dégradations thermiques de tissus coton-polyester », 2002.

Christophe Drevelle, « Etude de la dégradation de films à base de résine acrylique utilisée dans l'industrie textile », 2002.

Nicolas Renault, « Amélioration des propriétés thermomécaniques du polypropylène par la voie alliage de polymères », 2003.

Florent Dépinoy, « Développement de polyoléfines thermoplastiques ignifuges pour applications dans le domaine de l'automobile. », 2003.

Abdel Bendaoudi, « Elaboration et caractérisation de nanocomposites à matrice polypropylène et renfort de plaquettes d'argile », étude menée dans le cadre d'un contrat européen de type Growth (5ième PCRD) (MELT NANOCOMP), 2003.

5.3 Responsabilités collectives

J'ai été co-responsable de l'ensemble des appareils de mesures thermiques au sein du Laboratoire lors de ma thèse. Le Laboratoire étant, à l'époque, équipé de deux Analyses Thermogravimétriques et d'une DSC (Differential

Scanning Calorimetry). Ma tâche consistait à veiller au stock de consommables et également à régler les éventuels problèmes techniques avec l'aide des sociétés ayant fournies ces appareils. L'organisation au sein du Laboratoire est telle que l'ensemble des appareils, divisés selon leurs fonctions est sous co-responsabilité d'une personne en thèse et d'un permanent. Lors de mon recrutement en tant que Maître de Conférences, j'ai donc été amenée à prendre la co-responsabilité des appareils de mesures viscoélastiques (rhéomètre plan-plan et DMA (dynamic mechanical analysis)).

D'autre part, je suis membre titulaire de la commission de spécialistes de l'Université de Lille 1 section 62 et de la commission de spécialistes de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles depuis 2004.

Je suis également membre élu du Conseil d'Administration de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

5.4 Rayonnement

La gestion du projet Flexifunbar est assuré par trois comités distincts : le comité d'exploitation, le comité de direction et le comité scientifique. J'assume la responsabilité, en collaboration avec G. Camino (CDCMP, Alessandria, Italie) de ce dernier comité. Le rôle du comité scientifique est de s'assurer de la cohérence des activités de recherche engagées dans le projet et également de gérer la dissémination des résultats au sein du consortium et également à l'extérieur du consortium. Dans ce cadre, nous avons proposé aux divers centres et laboratoires de recherche d'éditer un livre présentant l'état de l'art des effets barrières. J'ai donc été amenée à contacter différents éditeurs possibles. L'édition du livre est en cours et sa parution est prévue pour la fin de l'année 2006. Nous réalisons également dans le cadre de ce projet des journées de formation sur une thématique précise abordée dans le cadre de Flexifunbar. J'ai ainsi organisé une journée thématique sur le thème de l'évolution de la législation dans le domaine des transports. Cette journée de formation a eu lieu le 10 Avril 2006 à Tampere (Finlande).

Le Laboratoire a organisé, en collaboration avec l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles, l'Université de Lille 1 et le Centre de Recherche et d'Etude sur les Procédés d'Ignifugation des Matériaux le 9^{ième} Congrès Européen portant sur l'ignifugation des matériaux (*FRPM ; Fire Retardancy and Protection of Materials*). Ce congrès, organisé en Septembre 2003, a réunit plus de 280 personnes dont plus de 50% d'industriels du monde entier. J'ai eu le rôle de Secrétaire Générale dans l'organisation de

ce congrès, en collaboration avec C. Jama, Maître de Conférences au Laboratoire. Mon rôle a été multiple : recherche de subventions (auprès du Ministère des Affaires Etrangères par exemple...), gestion des inscriptions, organisation et gestion du programme de la conférence... J'ai également été amenée à participer à l'édition d'un livre (Fire Retardancy of Polymers – The use of mineral fillers, Editeurs: Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Wilkie, C.; Duquesne, S.; Jama, C., Pub. RSC (2005)) édité à l'issue de ce congrès.

Enfin, je suis également référencé dans plusieurs journaux internationaux :

Nom du journal	Référé depuis	Nombre d'articles/an
Journal of Applied Polymer Science	2001	1 à 2
Polymer Degradation and Stability	2002	1 à 2
Journal of Polymer Research	2003	1
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis	2003	1
Fire and Materials	2005	1 à 2
Surface and Coatings Technology	2005	1 à 2
Corrosion Science	2006	1
Journal of Molecular Structure	2006	1

Deuxième Partie

Présentation détaillée des
activités de recherche

Introduction

Aujourd'hui, dans de nombreux domaines d'applications, les polymères synthétiques, communément appelés matières plastiques, remplacent avantageusement les matériaux traditionnels : métal, bois ou encore verre... En effet, ils allient, entre autres, facilité de mise en œuvre et de mise en forme, bonnes propriétés mécaniques, faible densité et coût modéré. Au cours des 30 dernières années, la production mondiale de matières plastiques a été multipliée par 5 pour atteindre, en 2003, 169 millions de tonnes [1].

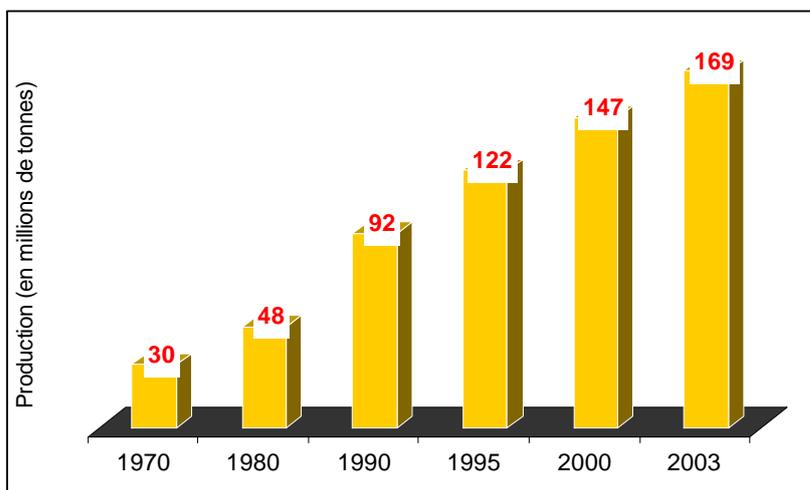


Figure 1. Production mondiale de matières plastiques

Polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polychlorure de vinyle (PVC) et polystyrène (PS) constituent les plus gros tonnages. Ils représentent respectivement 28,5 % - 16 % - 14,5 % et 7,5 % de la production mondiale. Les polymères techniques : polyamides (PA), polycarbonates (PC), polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et polyéthylène téréphtalate (PET) représentent quant à eux 10,5 % de la production totale de matières plastiques.

En 2003, la production française de matières plastiques a atteint 6,72 millions de tonnes, en progression de 0,8% par rapport à 2002, pour un chiffre d'affaires de 7,5 milliards €, en augmentation de 1,4% par rapport à 2002. La plasturgie française maintient ainsi son 2^{ème} rang européen et sa quatrième position mondiale derrière les USA, le Japon et l'Allemagne.

L'emballage reste le premier débouché (40% de la consommation réelle estimée) Le bâtiment (BTP, bâtiment travaux publics) se place en deuxième position (22% de la consommation). Les transports représentent quant à eux 14% de la consommation. Ensuite, se place le secteur électrique et électronique qui correspond à 7% de la consommation. Ce secteur est en légère décroissance en raison de la saturation de certains marchés et de la miniaturisation des matériels. Le solde se répartit entre divers secteurs

où trouvent à s'employer des plastiques techniques à forte valeur ajoutée : sports et loisirs (5%), ameublement (3%), secteur médical (1%), etc.

Les polymères, du fait de leur nature organique, sont inflammables. Ce caractère constitue un frein à leurs utilisations croissantes. De nombreuses données et statistiques intéressantes portant sur les polymères et les agents retardateurs de flamme (FR) sont fournies sur Internet par des associations répertoriées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Les associations et leur site Internet

Association	Villes	Site Internet
Alliance for Consumer Fire Safety in Europe	Londres, Francfort, Bruxelles, Boulogne-Billancourt, La Haye	http://www.acfse.org/
National Fire Protection Association	Quincy, Massachusetts, USA	http://www.nfpa.org/
Bromine Science and Environmental Forum	Bruxelles	http://www.bsef.com/
Industry Council for Electronic Equipment Recycling	Londres	http://www.icer.org.uk/
European Brominated Flame Retardant Industry Panel	Bruxelles	http://www.ebfrip.org/
Greenpeace	Amsterdam, Bruxelles	http://www.greenpeace.org/international_en/

Un rapport détaillé publié en octobre 2004 par la NFPA (*National Fire Protection Association*) présente les statistiques récentes sur les pertes humaines et matérielles provoquées par les incendies aux Etats-Unis pour l'année 2003 [2]. Les chiffres sont sans équivoque : 1 584 500 incendies se sont déclarés en 2003, en diminution de 16 % par rapport à 2002. Ils ont entraîné la mort de 3 925 personnes : un nombre en augmentation de 16%. Le nombre de blessés s'élève à 18 125 personnes. Le coût économique est en augmentation de 19 % par rapport à 2002 et atteint 12 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, a toujours revêtu une importance considérable.

Ainsi, même si le premier brevet (n°551) déposé par Obadiah Wyld en Angleterre concernant l'utilisation de retardateurs de flamme pour papiers et textiles ne date « que » de 1735 [3], des démarches empiriques pour synthétiser des matériaux présentant un caractère retardateur de flamme (FR) sont particulièrement anciennes. Par exemple, en 360 avant J.-C., un traité portant sur les fortifications recommande l'enduction des charpentes par du vinaigre. En 1638, Nicolas Sabbatini suggère l'utilisation d'argile et de gypse comme agents retardateurs de flamme pour les toiles peintes utilisées pour

les décors de théâtre [3]. Au début du XIX^{ième} siècle, Gay-Lussac emploie l'acide orthophosphorique comme ignifugeant dans la cellulose [3].

Le processus de naissance et de développement du feu (Figure 2) n'est, quant à lui, connu que depuis le XIX^{ième} siècle. Pour qu'un incendie se déclare, il faut réunir trois éléments : le combustible (propane, bois, huile, ...), le comburant (généralement l'oxygène de l'air) et la chaleur (cigarette, flamme, lampe, ...). Ces trois éléments constituent le triangle du feu et doivent être réunis dans des conditions particulières. En effet, il n'est pas possible d'enflammer du bois avec une étincelle. Ainsi la source d'ignition doit posséder une énergie minimale d'inflammation, le comburant (air) doit avoir une concentration optimale dans l'environnement du combustible, et le combustible doit être proche de la source d'inflammation.

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 une grande quantité 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). Il s'agit du cycle du feu [4].

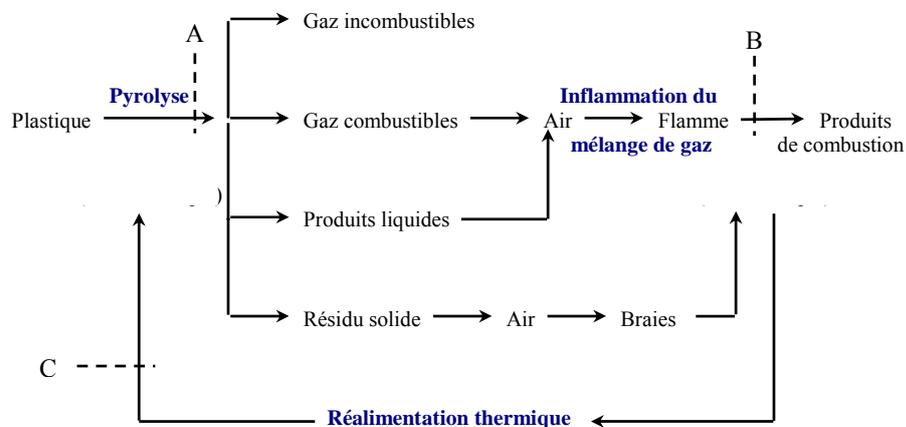


Figure 2. Différentes étapes de la combustion des polymères

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. Au cours de cette phase de propagation du feu, la quantité de comburant (air) est suffisante pour entretenir le régime de combustion. L'oxygène de l'air diffuse 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. Le feu se transmet sous l'action des échanges par transferts de chaleur (rayonnement, convection et conduction) qui agissent séparément ou simultanément (Figure 3).

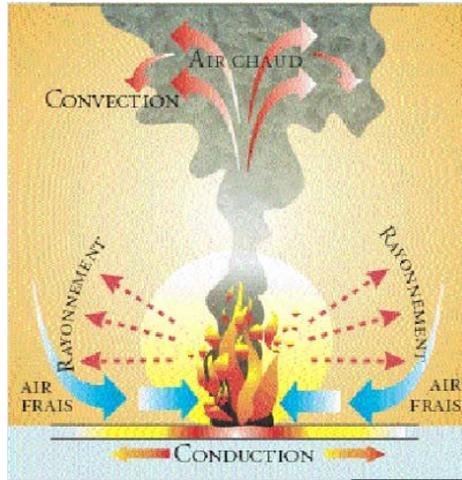


Figure 3. Le développement du feu

Le but des systèmes «retard au feu» est de réduire la quantité de chaleur fournie au polymère en dessous du niveau critique qui assure la stabilité de la flamme en stoppant le cycle du feu à une ou plusieurs étapes du processus de combustion représentées sur la Figure 2 par les points A, B et C. Cela implique la modification ou la suppression du processus de dégradation thermique (A), l'extinction de la flamme (B) ou la réduction des transferts de chaleur entre la flamme et le polymère (C).

Concrètement, plusieurs démarches peuvent être suivies par l'homme de l'art quant au choix d'un matériau polymère présentant des propriétés «retard au feu» :

- l'utilisation de polymères, tels que certaines résines therm durcissables (résine phénol / formaldéhyde) ou certains thermoplastiques (polyphénylène sulfone, polyaramides, poly(bis-maléimides)) qui sont intrinsèquement résistants à la chaleur et/ou FR. Ces systèmes sont néanmoins particulièrement coûteux,

- le greffage de groupements FR 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-après,

- l'ajout d'additifs FR lors de la synthèse ou lors de la mise en forme du polymère. C'est la voie la plus utilisée dans l'industrie. Les additifs FR constituent en effet la seconde famille d'additifs pour les matières plastiques [5] derrière les plastifiants : 850 000 tonnes (12 % de la consommation) pour une valeur de 2 milliards US \$,

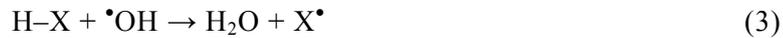
- ou encore l'emploi d'un revêtement ignifugeant (coating) qui permet la concentration des propriétés «retard au feu» à la surface du polymère. Cette approche évite la modification des propriétés en masse du polymère.

Ce sont les deux dernières approches qui seront privilégiées dans cette étude.

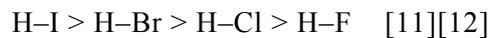
Dans la famille des additifs FR, les charges inorganiques hydratées, notamment l'hydroxyde d'aluminium (ATH) et l'hydroxyde de magnésium (MDH), constituent une classe importante tant en volume qu'en domaines d'applications (aux USA : 55 % du volume ; en Europe : 47 % du volume) [5]. Outre les bonnes performances feu qu'elles permettent d'obtenir, ces charges sont peu onéreuses. Lors de leur dégradation thermique, elles subissent une déshydratation endothermique. Par conséquent, incorporées dans un polymère placé dans des conditions de dégradation thermique, elles permettent un retard à l'inflammation. De plus, après ignition, en surface du matériau, la céramique protectrice [6] formée à l'issue de leur dégradation joue un rôle de bouclier thermique. Bien que l'ATH soit très répandu dans les élastomères, les résines thermodurcissables et les thermoplastiques, son utilisation est limitée pour les polymères dont la température de mise en oeuvre excède 200°C [7]. Au contraire, le MDH est stable jusque 300°C et peut être incorporé à des polymères tels que le PP ou les PA. Son utilisation dans les polyesters est déconseillée à cause de leur tendance à catalyser la décomposition thermique de ces polymères pendant la mise en oeuvre [8].

Les additifs halogénés, et notamment bromés, constituent la seconde grande classe d'additifs FR (aux USA : 24 % du volume ; en Europe : 20 % du volume) [5]. Les agents retardateurs de flamme bromés dont la consommation annuelle mondiale est estimée à 205 000 tonnes [9] (compte tenu des marchés du papier et des textiles) sont utilisés en particulier dans le domaine d'application électrique et électronique (56% de leur marché). Leur mode d'action en phase gaz [10] suit un mécanisme radicalaire. Leur décomposition dégage des halogénures d'hydrogène qui stoppent les réactions en chaîne du processus de combustion en remplaçant les radicaux très réactifs H^\bullet et OH^\bullet par des radicaux halogénés X^\bullet moins réac-

tifs selon les réactions (1-3) où RX et PH représentent l'additif FR et le polymère respectivement :



En piégeant les radicaux très énergétiques H^\bullet et OH^\bullet de la flamme, la balance thermique est modifiée, ce qui réduit fortement l'avancée de la combustion. Des études menées sur l'efficacité des additifs halogénés ont montré que celle-ci décroît selon :



Les composés bromés et chlorés sont les plus utilisés en raison de l'instabilité thermique des iodures aux températures de mise en œuvre des principaux thermoplastiques et de l'efficacité trop faible des fluorures. Leur choix dépend du type de polymères, des conditions de process et/ou des propriétés et de la stabilité à long terme du matériau final.

En particulier, il est conseillé d'utiliser un additif qui libère les halogénures à la flamme dans la gamme de température pour laquelle le polymère se décompose en produits combustibles volatils. Pour obtenir des propriétés «retard au feu» intéressantes, ils doivent être incorporés en grande quantité (typiquement entre 40 % et 20 % en masse respectivement pour les composés chlorés et bromés) [13]. L'ajout d'agents de synergie tels que des oxydes métalliques, des sels métalliques ou des composés à base de phosphore, d'azote ou de zinc permet de réduire de façon significative la teneur en additif FR [14]. Ces mélanges libèrent des halogénures métalliques en se dégradant. Il s'agit d'inhibiteurs de flamme plus efficaces que les halogénures d'hydrogène.

Les additifs intumescents agissent principalement en phase condensée (solide). Sous l'action d'un flux de chaleur externe, ils forment un résidu expansé appelé *char* (ou bouclier) isolant thermiquement qui limite le transfert de chaleur de la source de chaleur vers le matériau.

Cela entraîne une diminution de la dégradation du polymère et par conséquent une réduction des gaz de pyrolyse qui alimentent la flamme. Il s'agit donc d'un processus physique, même si le développement du *char* est provoqué par des réactions chimiques se produisant en phase condensée. Les formulations intumescents sont constituées, en général, de trois additifs actifs. La source du *char* est un matériau organique riche en carbone possé-

dant des groupements fonctionnels (hydroxyles par exemple) mais il peut s'agir du polymère lui-même s'il possède les groupements fonctionnels appropriés. Le promoteur du *char* est un composé qui, en se dégradant, va libérer des acides minéraux (acide phosphorique par exemple). Les gaz libérés lors de la formation du *char* par dégradation thermique d'additifs type amine ou amide assurent l'expansion de la structure. En résumé, les formulations intumescentes contiennent :

- une source acide
- un composé polyhydrique
- un agent gonflant

Le Tableau 2 fournit quelques exemples des matériaux constitutifs des formulations intumescentes.

Tableau 2. Exemples de composants de formulations intumescentes

Source acide Acide sulfurique, borique phosphates, polyphosphates, phosphates d'amide ou d'amide phosphate de mélamine
Composés polyhydriques Sorbitol, dextrine, pentaerythritol, polyuréthane, polyamide
Amines ou amides Urée, mélamine

Dans une première étape, les espèces acides réagissent avec l'agent carbonisant pour former un mélange d'esters.

Puis débute le processus de carbonisation mettant en jeu des réactions de Friedel – Crafts et des processus radicalaires. Dans une deuxième étape, l'agent gonflant se décompose en produits gazeux provoquant l'expansion de la structure carbonnée. Le matériau intumescent ainsi formé se décompose et perd sa structure à haute température.

L'action du matériau formé au cours de la deuxième étape dans le processus «retard au feu» est double :

- il contient des espèces radicalaires libres qui vont réagir avec les espèces gazeuses radicalaires produites durant la dégradation du polymère en les piégeant ;
- il sert de support aux espèces acides catalytiques qui réagissent avec les produits oxydés formés pendant la dégradation thermo-oxydante du matériau.

Le choix d'une formulation présentant des propriétés «retard au feu» s'accompagne également de préoccupations concernant le danger que constituent les fumées, la fumée étant définie par l'ASTM (E 176) comme l'ensemble des « *particules solides et liquides et des gaz en suspension émis lorsqu'un matériau subit une pyrolyse ou une combustion* ». Dans un

incendie, deux types d'exposition aux fumées sont à considérer dans l'étude de leur impact toxique. Le premier se rapporte au milieu confiné et concerne essentiellement les équipes d'intervention et les personnes piégées par l'incendie. Le second concerne plus particulièrement les populations voisines et environnantes distantes de quelques dizaines de mètres à quelques kilomètres du sinistre. Les risques encourus sont moins importants que dans le cas précédent, cependant, il est important de noter que ces risques ne sont pas nuls.

Les personnes directement exposées à l'incendie sont soumises au risque d'hypoxie. En effet, dans le cas d'un incendie, il existe une déplétion en oxygène et donc son apport à l'organisme est diminué. En plus, différents types de produits mettent en danger les vies humaines [3] (avec d'éventuelles synergies) : les suies et les produits toxiques de dégradation.

Les suies (substances polyaromatiques ou autres, en suspension) réduisent l'opacité et donc gênent le travail des combattants du feu. Elles sont, en plus, responsables de la panique de civils, provoquant leur refus de fuir. Néanmoins, elles peuvent également avoir un rôle positif puisqu'elles permettent la détection des incendies. Les produits toxiques peuvent, quant à eux, éventuellement entraîner la mort. Les gaz produits lors d'une combustion sont classés en deux catégories : les asphyxiants tels que le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone ou l'acide cyanhydrique et les irritants (tels que l'ammoniac, les halogénures d'hydrogène et les oxydes d'azote NO_x). Le monoxyde de carbone (CO) est le toxique majeur contenu dans les fumées [15]-[16]. Il provient de la combustion incomplète des matériaux. C'est un gaz toxique, incolore, inodore et non irritant. L'inhalation de monoxyde de carbone cause une asphyxie due à une combinaison de l'hémoglobine à la suite d'une réaction réversible qui donne naissance à la carboxyhémoglobine. La formation de ce corps se fait aux dépens de l'oxyhémoglobine (l'affinité du CO pour l'hémoglobine étant 210 fois plus importante que celle de l'oxygène) [17]. Il s'en suit une réduction de la quantité d'oxygène disponible pour l'organisme pouvant conduire à la mort si sa concentration dépasse un seuil limite (on observe dès 5% de carboxyhémoglobine des signes neurologiques caractéristiques d'une intoxication au CO) [17]. Le dioxyde de carbone (CO_2) est quant à lui, le produit de la combustion complète d'éléments contenant du carbone. Il est généralement émis en grande quantité lors d'un incendie. L'inhalation du CO_2 stimule la respiration avec pour conséquence un accroissement de l'inhalation des gaz toxiques résultant de l'incendie. Au dessus d'une exposition à 70 000ppm, l'inconscience survient en quelques minutes.

L'incorporation de dérivés halogénés présente l'inconvénient d'entraîner, durant la combustion, le dégagement de fumées opaques et corrosives [18]-

[19] et de composés toxiques (dibenzodioxines et dibenzofuranes [20]-[21]). Des problèmes se posent aussi lors du recyclage. Le 27 janvier 2003, l'Union Européenne a adopté la *directive 2002/96/EC* sur les déchets des équipements électriques et électroniques [22]. La récupération, le recyclage et la réutilisation des produits électriques et électroniques (E&E) sont de la responsabilité de leurs producteurs. Des problèmes, semble-t-il, se manifestent également pendant la durée de vie du matériau. Des quantités particulièrement importantes d'agents retardateurs de flamme halogénés ont été détectées dans le sang d'utilisateurs quotidiens d'ordinateurs et des personnels d'usines de recyclage de composants électroniques [23]. En conséquence, en 1998, l'Organisation Mondiale de la Santé a proposé le bannissement des retardateurs de flamme bromés. La *directive 2002/95/EC* adoptée par le parlement européen contient une liste de substances à proscrire de l'équipement E&E à partir du 1^{er} juillet 2006 [24]. Elle inclut le biphényle polybromé (PBB), ainsi que les éthers de diphényle octabromé (Octa-BDE) et pentabromé (Penta-BDE). L'exclusion du Deca-BDE des composants électriques et électroniques est en cours de discussion [25].

Par conséquent, le développement d'une formulation FR est un processus particulièrement complexe. Ce choix doit faire l'objet de compromis entre différents aspects tels que performances, toxicité des produits formés lors de la dégradation, conservation des propriétés physiques du polymère (mécaniques, électriques...), aspects économiques, recyclabilité... sachant que ces divers paramètres sont liés entre eux. Ainsi, le développement de nouveaux matériaux à propriétés ignifuges nécessite une approche holistique de la problématique. Il faut en effet, prendre conscience que toute démarche analytique menée à partir d'un tout ne permet pas la compréhension du tout, en d'autres termes que le tout n'est pas égal à la somme de ses parties. Ainsi, cela peut se traduire par le fait que lors du développement d'un nouveau matériau, le problème ne peut être réduit à une seule propriété (le débit calorifique par exemple) sans ignorer qu'une foule d'autres paramètres vont conditionner les propriétés globales du matériau. Nous verrons au cours de ce mémoire comment les analyses statistiques et en particulier l'analyse en composantes principales peuvent nous aider dans cette démarche.

Les travaux qui vont être exposés suivent une approche pluridisciplinaire globale. Les formulations ignifuges ou résistantes au feu qui seront développées dans ce mémoire utiliseront un concept de base que l'on peut qualifier d'« effet barrière ». C'est-à-dire que dans l'éventualité d'un incendie, les matériaux vont développer en surface une barrière qui aura pour

rôle de limiter les transferts de chaleur et/ou de matière entre la flamme et le polymère, interrompant par conséquent le cycle de combustion ou triangle du feu.

L'utilisation de revêtements intumescents a fait l'objet d'une attention particulière. En effet, l'utilisation de traitements de surface pour apporter la propriété ignifuge à un matériau est dans le principe la méthode la plus simple et la plus efficace. Elle présente de nombreux avantages : la propriété est apportée à la surface du matériau, lieu de départ de l'incendie en général ; la propriété peut être apportée uniquement en un point précis du matériau, là où il y a danger. Cette solution est envisageable sur une large gamme de matériaux, textiles, polymères, bois, métaux... Cependant, certains problèmes sont également liés au traitement de surface des matériaux : adhésion, durabilité... Par conséquent, il est nécessaire d'envisager le traitement en masse des matériaux dans le cas d'un certain nombre d'applications. Sur cette base, des solutions originales, telles que le développement de nanocomposites à matrice polymère et renfort de plaquettes d'argile, seront étudiés. Les nanotechnologies trouvent actuellement une large place dans les laboratoires. Le concept qui nous intéresse consiste à introduire dans une matrice polymère un renfort de taille nanométrique qui au cours de l'incendie va créer « une barrière » limitant ainsi la diffusion des gaz du polymère vers la flamme.

Dans la première partie de ce mémoire, un bref rappel sur les travaux de thèse permettra de comprendre comment nous avons abouti à une approche systématique de la problématique de développement de nouveaux matériaux. En effet, ces travaux ont eu pour objet le développement de revêtements intumescents à base de polyuréthanes (PU) pour substrat polymères. Deux solutions ont été envisagées : l'utilisation de polyphosphate d'ammonium (APP) et l'utilisation de graphite expansible (EG). Nous avons suivi une approche pluridisciplinaire des systèmes en considérant à la fois les processus chimiques mis en jeu au cours du développement du processus d'intumescence, les processus dynamiques viscoélastiques et avons analysé les performances de résistance au feu et de réaction au feu. Nous avons ainsi abouti à la conclusion que l'utilisation d'APP permet de conduire à la formation d'une structure phosphocarbonée stable et que le processus de carbonisation du système PU/APP inclut des mécanismes radicalaires. Il en résulte des performances intéressantes en terme de réaction au feu puisque la dégradation du polymère est limitée. A contrario, l'ajout de graphite expansé au PU ne conduit pas à une stabilisation thermique du polymère mais à la formation d'une couche épaisse, de faible densité et de

conductivité thermique très faible ce qui permet d'atteindre une résistance au feu améliorée.

Sur la base de ces concepts, mis en place dans le cas d'un revêtement polyuréthane et d'un substrat polymère, nous nous intéresserons dans une deuxième partie, au développement de peintures intumescentes pour substrat métallique. Les peintures intumescentes sont des systèmes complexes formulés à partir de matières premières qui leur confèrent des propriétés physico-chimiques spécifiques : le liant ou mélanges de liant, le solvant, les pigments, les additifs, les plastifiants... Un des problèmes qui se pose à nous lors de l'étude de ces peintures est l'identification du rôle des différents constituants. En particulier, l'influence de la nature du liant apparaît comme un point essentiel et sera étudiée dans cette deuxième partie. D'autre part, l'évaluation de la résistance au feu des peintures intumescentes se fait à l'aide de tests dans des conditions quasi-réelles d'incendie conduisant à un coût d'essai très important et à une logistique très lourde. Le développement de tests à l'échelle laboratoire sera donc envisagé dans ce mémoire.

Dans une troisième partie, nous aborderons le problème de l'ignifugation des matériaux synthétiques souples. Seuls les résultats concernant les matériaux textiles seront présentés. Ces matériaux peuvent être considérés comme une classe particulière dans la mesure où les problématiques qui se posent sont relativement différentes des matériaux massifs. En effet, la faible épaisseur, la souplesse des matériaux, le besoin de lavage... conduisent à un certain nombre de problèmes propres à cette famille de matériaux. Dans cette partie du mémoire, nous nous intéresserons à l'étude de l'influence du procédé d'ignifugation sur les performances «retard au feu» de non-tissé de polypropylène. Différents traitements de surface (fouardage et enduction d'envers) seront envisagés et comparés au traitement en masse de la fibre de polypropylène. Nous verrons que ce traitement en masse apparaît comme la solution la plus intéressante mais qu'elle est associée à un certain nombre de problèmes et en particulier à la réduction de la taille des additifs. Une solution à ce problème serait d'envisager l'incorporation de particules de taille nanométrique qui fera l'objet de la quatrième partie de ce mémoire.

Une des difficultés que pose l'obtention de nanocomposites est la dispersion à l'échelle nanométrique des particules. En effet, ces particules sont généralement disponibles sous forme d'agrégats, voire d'agglomérats et ce sont les particules élémentaires qui constituent la charge qui présente cette faible échelle. Nous nous intéresserons donc, dans un premier temps, à optimiser le procédé de mise en œuvre de ces matériaux afin de pouvoir obtenir une dispersion des particules et des propriétés satisfaisantes. Puis, nous

présenterons quelques solutions originales qui consistent à associer les nanocomposites à d'autres systèmes en vue du développement de matériaux à hautes performances.

Chapitre 1

Synthèse des travaux de thèse

1 Synthèse des travaux de thèse

- 1.1 Introduction**
- 1.2 Comportement au feu de mousses rigides de polyuréthane**
 - 1.2.1 Résistance au feu
 - 1.2.2 Réaction au feu
- 1.3 Phénomène de carbonisation des revêtements ignifuges de PU**
 - 1.3.1 La carbonisation du PU
 - 1.3.2 La carbonisation du système PU/APP
 - 1.3.3 La carbonisation du système PU/EG
- 1.4 Analyse viscoélastique dynamique du processus de développement de l'intumescence**
- 1.5 Discussion et conclusion**

1.1 Introduction

Le processus d'intumescence se définit comme une augmentation de volume. Dans l'étude des processus hydrologiques, ce terme caractérise une montée rapide d'une nappe d'eau se produisant lors d'épisodes pluvieux importants. Dans le domaine de la lutte contre l'incendie, un matériau ou un revêtement intumescent, chauffé au delà de sa température critique, se dégrade en bouillonnant et en gonflant. Le résultat de ce processus complexe consiste en la formation d'une barrière multicellulaire expansée susceptible de protéger le substrat ou le matériau résiduel de l'action de la flamme ou de la chaleur.

Le processus de développement de l'intumescence est un phénomène relativement complexe (Figure 4) qui combine carbonisation et gonflement. La structure carbonée, un mélange de phases solides et liquides doit posséder des propriétés dynamiques globales lui permettant de piéger les produits gazeux de la décomposition du matériau et des additifs FR.

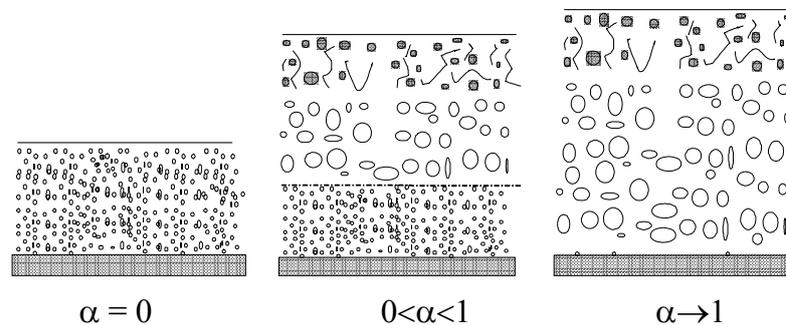


Figure 4. Processus de développement de l'intumescence (α : taux d'avancement de la réaction)

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude des procédés d'ignifugation d'une mousse rigide de polyuréthane principalement utilisée comme isolant thermique. Les applications incluent l'isolation des murs et des toitures dans les bâtiments résidentiels, industriels ou publics. Cette mousse est obtenue par polycondensation d'un polyester polyol sur un polydiisocyanate de diphenylméthane (PMDI). Elle contient un agent gonflant : le pentane, dont le rôle est non seulement de permettre l'expansion de la mousse mais également d'assurer une conductibilité thermique faible. L'ignifugation de cette mousse est obtenue par application d'un revêtement constitué de polyuréthane (liant) et d'un additif FR. Nous avons montré que l'utilisation de polyphosphate d'ammonium (APP) ou de graphite expansible (EG) permettait l'obtention de revêtements présentant des propriétés de réaction et de résistance au feu.

Le graphite expansible (EG) est un composé d'intercalation qui est cité dans la littérature dès 1841 [26]. Il s'agit d'un cristal composé de couches d'atomes de carbone entre lesquelles est introduit un agent d'intercalation (acide sulfurique (H_2SO_4), acide nitrique (HNO_3)...). L'EG est préparé par oxydation des couches de carbone soit par un agent chimique [27] ; soit de façon électrochimique [28] dans l'acide d'intercalation (H_2SO_4 , HNO_3 , etc.).

La structure de l'EG est illustrée dans la Figure 5. La charge positive des couches de carbone oxydées est neutralisée par la charge négative des anions de l'acide [29]. Des molécules d'acide sont également présentes entre les couches [30].

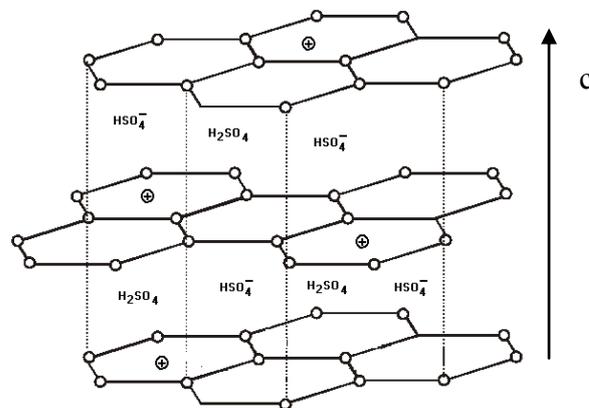


Figure 5. Structure du graphite expansible

Lorsque l'EG est soumis à une source de chaleur, une exfoliation du graphite c'est-à-dire une expansion irréversible suivant son axe c se produit. En résulte un matériau de faible densité et de conductivité thermique faible qui présente des propriétés feu intéressantes.

Le polyphosphate d'ammonium (APP), quant à lui, est un additif principalement utilisé dans les peintures intumescentes mais ils trouvent actuellement des débouchés grandissant dans les mousses de polyuréthane et dans les polyoléfines. Au cours de sa dégradation, il va libérer de l'acide phosphorique qui pourra jouer le rôle de précurseur de formation de la structure carbonnée via des réactions de phosphorylation.

Dans une première partie, les performances en terme de réaction et de résistance au feu de mousses de polyuréthane revêtues seront présentées. Puis, dans une deuxième partie, nous nous intéresserons au processus de carbonisation des deux revêtements envisagés. Nous analyserons ensuite d'un point de vue dynamique, l'évolution du comportement viscoélastique en vue de mieux comprendre les modes d'action des additifs ignifugeants étudiés.

1.2 Comportement au feu de mousses rigides de polyuréthane

La réaction au feu se définit comme l'aptitude des matériaux à alimenter et à favoriser le feu alors que la résistance au feu caractérise l'aptitude d'un produit ou d'un élément de construction et d'ouvrage à conserver pendant un temps déterminé le rôle qui lui est dévolu. La résistance au feu sera donc caractérisée par un temps ou plus précisément par une courbe temps/température alors que la réaction au feu sera caractérisée par des paramètres tels que le débit calorifique, l'indice limite d'oxygène, l'inflammabilité... Les systèmes intumescents apparaissent comme une solution intéressante pouvant répondre à ces deux critères. En effet, le processus de carbonisation ainsi que l'effet barrière, conduisent à un maintien d'une partie du matériau dans la phase condensée, limitant ainsi la quantité de produits gazeux dégagés ce qui permet l'amélioration de paramètres caractéristiques de la réaction au feu tels que l'indice d'oxygène limite ou le débit calorifique. L'amélioration de la résistance au feu d'un matériau apportée par un revêtement intumescent apparaît quant à elle évidente.

1.2.1 Résistance au feu

La résistance au feu des mousses de polyuréthanes est évaluée à l'aide d'un test, développé au sein du Laboratoire, sur la base du « test à la torche ». Le rôle de ces tests est de déterminer le risque au feu pour des matériaux et produits finis utilisés dans la construction, le transport, les équipements électriques ou encore l'ameublement. Les tests au feu ont été mis en place pour simuler des scénaris réels d'incendie mettant en danger les êtres humains et les biens. Le « test à la torche » ou « *torch-test* » est un test normalisé (American Bureau of Mines Fire Endurance Test (4) ; 1966) et per-

met de déterminer la résistance d'une mousse lorsque celle-ci est soumise à une flamme, la paramètre pris en référence étant le temps de percement de la mousse. Sur la base de ce test, nous avons développé un appareillage constitué d'un porte-échantillon, d'un brûleur au propane (micro bunsen de diamètre 3 mm), d'un débitmètre à bille et d'un thermocouple de type K (Figure 6).

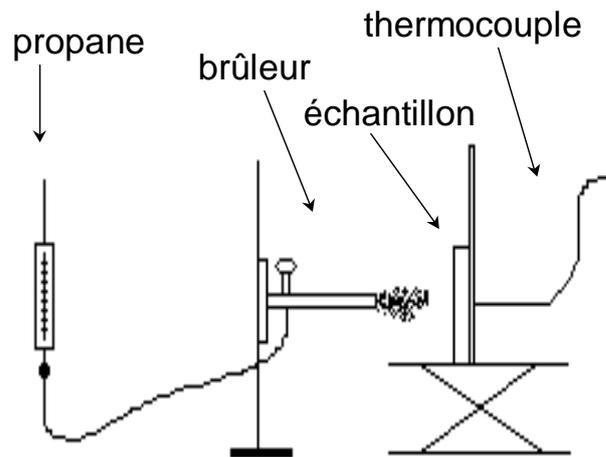


Figure 6. Représentation schématique du test à la torche.

L'échantillon est placé sur le porte échantillon et le brûleur positionné horizontalement. La température de flamme est calibrée à $1180 \pm 15^\circ\text{C}$ (c'est-à-dire qu'elle fournit une température à la surface de l'échantillon de l'ordre de 800°C). Le paramètre pris en compte lors de l'essai est la température au dos de l'échantillon en fonction du temps. La durée totale de la manipulation est de 15 min. Le test permet de classer les matériaux suivant leur caractère d'isolation thermique.

Les profils de température obtenus lors d'essais au test à la torche pour les formulations incluant le graphite expansible (EG) et le polyphosphate d'ammonium (APP) sont présentés dans la Figure 7. Ces courbes peuvent être décomposées en trois régions (à l'exception de celle obtenue pour la formulation PU/EG):

- dans une première étape, la température augmente fortement jusqu'à atteindre un maximum,
- dans une seconde étape, la température décroît de façon plus ou moins importante jusqu'à atteindre une température palier,
- enfin, dans une troisième étape, la température reste constante.

Un tel comportement peut être expliqué par la formation, au début de l'essai, de la couche carbonée protectrice. Le maximum pourrait être attribué à

un effet de dissipation de la chaleur vers l'extérieur [31]. Enfin, après un certain temps, un état stationnaire est atteint (apparition d'un plateau).

Il est intéressant de noter que le gradient de température varie d'un revêtement à l'autre. La température palier au dos de l'échantillon non revêtu est de l'ordre de 180°C (pour une température en surface de 800°C environ). Lorsque la mousse est revêtue de PU/EG à un taux de charge massique de 15 %, la température palier est de l'ordre de 90°C. Le caractère isolant de la couche intumescente formée par le revêtement est ainsi démontré. Les performances du revêtement PU/APP sont inférieures à celles obtenues dans le cas du graphite mais restent intéressantes.

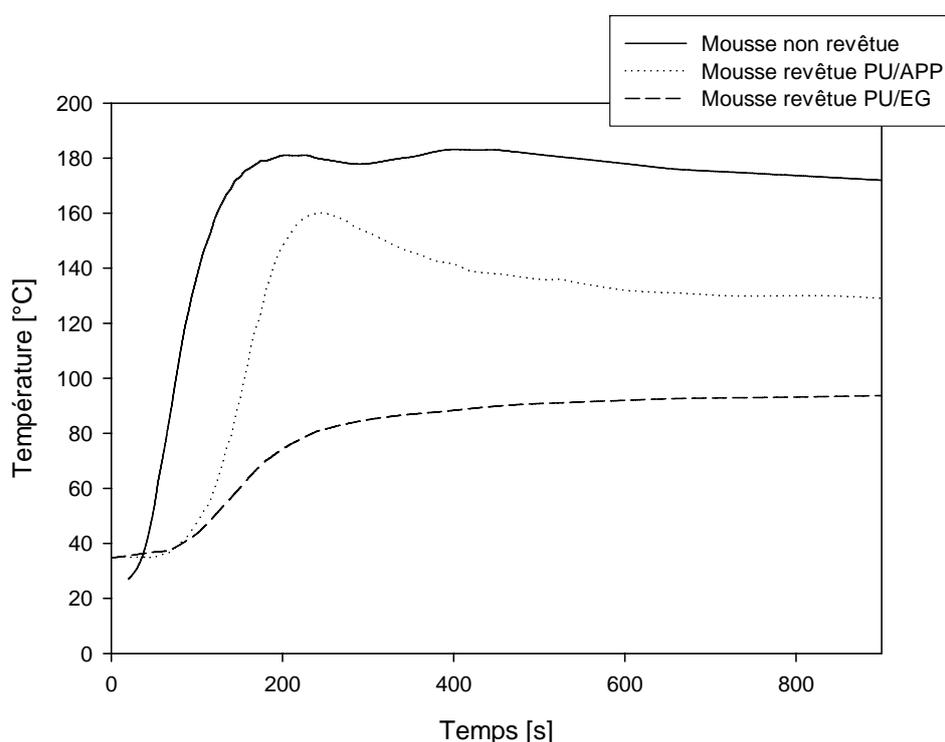


Figure 7. Profils de température obtenus lors du test à la torche pour les formulations incluant 15 kg.-% d'additif.

1.2.2 Réaction au feu

L'évaluation du comportement en terme de réaction au feu des mêmes formulations a été évaluée à l'aide du cône calorimètre dont le principe de fonctionnement sera présenté dans le paragraphe 3.2.2 (p. 135).

Le débit calorifique ou HRR (*Heat Release Rate*) et en particulier la valeur de son maximum constitue l'un des paramètres clé de quantification du risque d'incendie puisqu'il représente la quantité de chaleur émise par le maté-

riau et pouvant donc être cédée au milieu environnant. De plus, il faut noter que ce paramètre va être, de plus en plus, pris en compte dans la nouvelle réglementation (batiment, ferroviaire en particulier).

La Figure 8 présente les courbes de HRR pour les formulations incluant un taux de charge massique en additif de 15 %. Quel que soit le revêtement envisagé, la courbe de HRR ne présente qu'un seul pic suivi d'une «traînée» plus ou moins importante suivant les échantillons. La courbe peut être décomposée en plusieurs étapes. A $t = 0$ s, le HRR est nul. Le matériau se décompose en gaz de pyrolyse dont la concentration augmente jusqu'à atteindre une valeur limite correspondant à l'inflammation de ces gaz c'est-à-dire à l'ignition du matériau. Le HRR augmente alors de façon significative jusqu'à atteindre une valeur maximale. Puis, il décroît fortement dans un premier temps et ensuite de façon plus lente jusqu'à redevenir nul. Dans la zone de diminution lente du HRR, de petites flammes diffuses (feu couvant) sont présentes à la surface de l'échantillon quel que soit le revêtement appliqué sur la mousse.

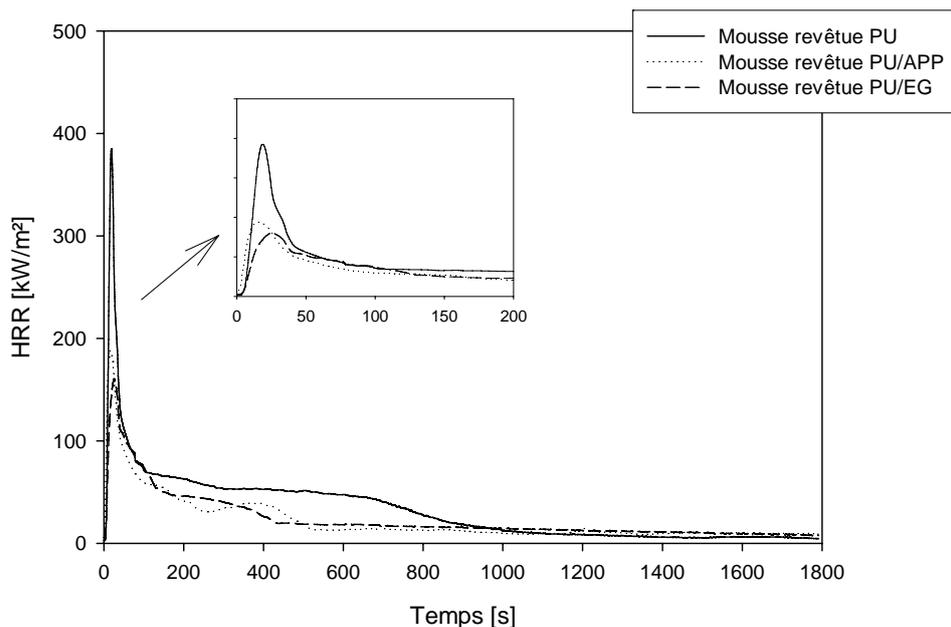


Figure 8. HRR en fonction du temps pour les formulations incluant 15 kg.-% d'additif.

Les performances feu sont similaires pour les deux systèmes (EG et APP). Une diminution du pic de HRR respectivement de l'ordre de 60 et 50 % relatif est observée. L'ajout de retardateur de flamme a, par ailleurs, peu d'effet sur le temps d'ignition qui reste très court.

Nous avons donc pu mettre en évidence dans ce paragraphe que le graphite expansible permettait d'atteindre un haut niveau de performances satisfaisant à la fois en terme de réaction et de résistance au feu alors que les performances de résistance au feu obtenues dans le cas de la mousse revêtue PU/APP sont plus modérées. Comme précédemment décrit, le processus d'intumescence combine carbonisation et gonflement, nous allons donc à présent nous intéresser successivement à ces deux phénomènes dans le but de mieux comprendre le mécanisme d'action des deux additifs utilisés et ainsi d'expliquer les performances obtenues.

1.3 Phénomène de carbonisation des revêtements ignifuges de PU

La protection au feu d'un matériau par un processus d'intumescence se fait principalement par un mécanisme en phase condensée, via la formation d'un bouclier carboné protecteur ou *char* qui va permettre de limiter les transferts de chaleur entre le polymère et la flamme ainsi que la diffusion de l'oxygène vers le matériau et le dégagement des produits de la pyrolyse vers la flamme. Le *char* est le résultat d'une succession de réactions intervenant entre les différents ingrédients constituant une formulation.

Les performances «retard au feu» d'un système sont conditionnées par les caractéristiques chimiques du bouclier carboné, en particulier par son caractère aromatique [32],[33].

Ce paragraphe aura donc pour objet d'étudier les réactions entraînant la modification et la carbonisation de la phase solide ainsi que la composition chimique du *char*. Des techniques spectroscopiques telles que la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN), la résonance paramagnétique électronique (RPE), la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X et la diffraction des rayons X se sont avérées, dans ce cas, être des outils de choix et sont apparues comme des techniques complémentaires.

1.3.1 La carbonisation du PU

Le polyuréthane est un polymère carbonisant naturellement, c'est-à-dire que sa dégradation conduit à la formation d'un résidu carboné stable à haute température contrairement à des polymères tels que les polyoléfines qui se dégradent totalement. Son processus de carbonisation est analysé à l'aide de techniques spectroscopiques adaptées.

Dans un premier temps, l'analyse élémentaire, réalisée sur les résidus de carbonisation, met en évidence que le rapport N/C augmente lorsque la température de traitement thermique augmente (Figure 9). Ainsi, le

maintien des espèces azotées est favorisé par rapport aux espèces carbonées. Nous pouvons donc supposer que l'azote est impliqué dans la structure carbonée stable à haute température.

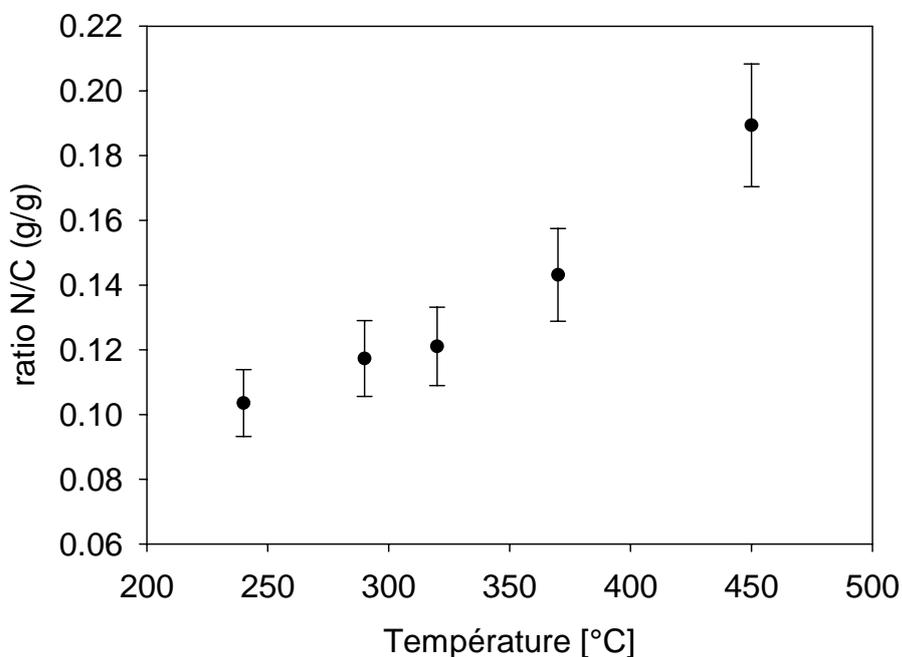


Figure 9. Evolution du rapport N/C en fonction de la température pour le revêtement PU.

La RMN ^{13}C à l'état solide est un outil puissant de caractérisation de la matière carbonée. Elle s'avère donc très utile pour mieux comprendre l'évolution de la structure carbonée du PU en fonction de la température.

Les spectres RMN ^{13}C des résidus de carbonisation du revêtement PU sont présentés dans la Figure 10 en fonction de la température de traitement thermique. La bande à 154 ppm, caractéristique des liaisons uréthanes, disparaît lorsque la température passe de 290°C à 320°C. Par conséquent la dépolymérisation et/ou la dégradation des fonctions uréthanes a lieu dans cette gamme de température.

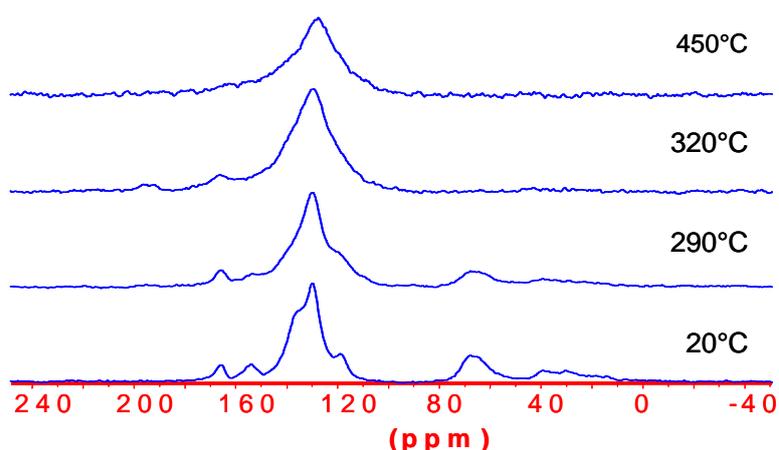


Figure 10. Spectres CP/DD-MAS RMN ^{13}C du revêtement PU en fonction de la température de traitement thermique.

La bande à 165 ppm attribuable au polyol est observée jusqu'à 320°C. Les chaînes du polyol sont plus stables que les liaisons uréthanées. De plus, le spectre du produit dégradé à 320°C montre un pic à 194 ppm attribuable à une fonction cétone. En effet, la décomposition d'un polyester conduit à la formation de cétone [34]. L'oxydation des chaînes du polymère peut également amener à la formation de groupements cétoniques.

Tous les spectres présentent un pic large compris entre 100 et 160 ppm, impliquant la présence de plusieurs types de carbones aromatiques magnétiquement non équivalents [35]. A température ambiante, cette bande est bien définie et trois composantes peuvent être distinguées et attribuées aux carbones du cycle du PMDI. A plus haute température, la bande s'élargit et sa définition est moindre. Par conséquent, elle résulte de la contribution de plusieurs types d'espèces aromatiques et polyaromatiques [36]-[38] qui résultent de réactions de cyclisation. L'élargissement du signal avec la température de traitement thermique peut être attribué à une condensation des espèces aromatiques et à une oxydation de la structure.

L'abondance naturelle de ^{15}N étant relativement faible (0,4 % atomique), la RMN du solide ne peut être utilisée pour analyser le type d'azote présent dans la structure. L'XPS est dans ce cas une technique d'analyse très utile. Elle va permettre de caractériser l'environnement des azotes présents dans la structure au niveau de la surface.

Le signal XPS de l'azote (Figure 11) a tendance « à glisser » vers des énergies de liaison plus faibles lorsque la température augmente (de 400,3 eV vers 399,2 eV). Les composantes détectées dans cette zone peuvent être attribuées à des liaisons de type $>\text{C}=\text{N}$ linéaires [39] ou cycliques [40] (de type pyridine). La présence de cycles stables permet d'expliquer le maintien

d'une quantité significative d'azote dans le *char*, même à des températures élevées.

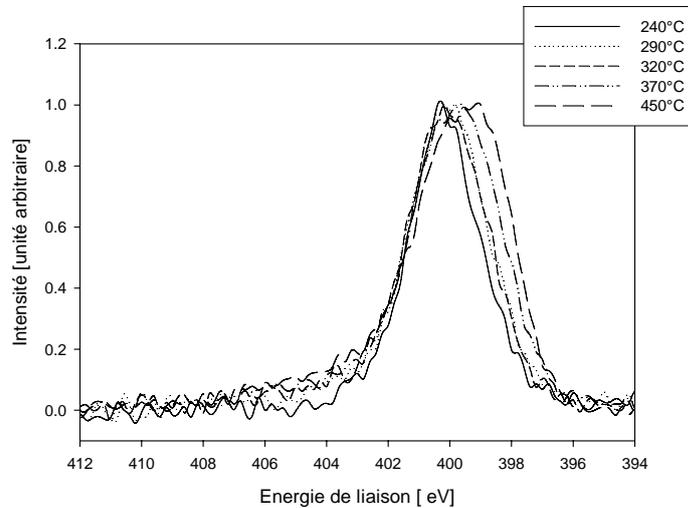


Figure 11. Evolution des spectres N1s XPS du revêtement PU en fonction de la température.

Nous avons étudié le mécanisme de carbonisation du PU, polymère carbonisant naturellement, lorsque la température de traitement thermique augmente. Le matériau formé est constitué d'espèces aromatiques qui se condensent et s'oxydent à haute température. La quantité d'azote piégé dans la structure carbonée, relativement importante, s'explique par la présence d'hétérocycles azotés qui vont également pouvoir se condenser lorsque la température augmente.

1.3.2 La carbonisation du système PU/APP

Comme dans le cas du PU, un maintien des espèces azotées et phosphorées à haute température est mis en évidence par analyse élémentaire lors du processus de carbonisation du mélange PU/APP (résultats non présentés).

La Figure 12 rassemble l'ensemble des spectres RMN du ¹³C du revêtement PU/APP en fonction de la température de traitement thermique. L'additif ne modifie pas la structure carbonée du polyuréthane à température ambiante. D'autre part, peu de différences sont observées sur le spectre du revêtement PU/APP ayant subi un traitement thermique à 240°C. Par contre, le produit dégradé à 370°C ne présente plus qu'une seule raie large, centrée autour de 130 ppm et attribuable à des espèces aromatiques. A 450°C, aucun signal n'a été observé. Cela peut être attribué au caractère fortement paramagnétique du matériau qui implique un élargissement important du signal conduisant à sa disparition [41]. En effet, la présence d'électrons peut entraîner de

très grandes variations du déplacement chimique du noyau associé à l'atome paramagnétique ou des noyaux voisins. Ce phénomène survient d'autant plus que l'électron célibataire peut se délocaliser sur la molécule entière ou sur une large partie de la molécule. Une étude RPE sur ce système a permis de conforter cette hypothèse.

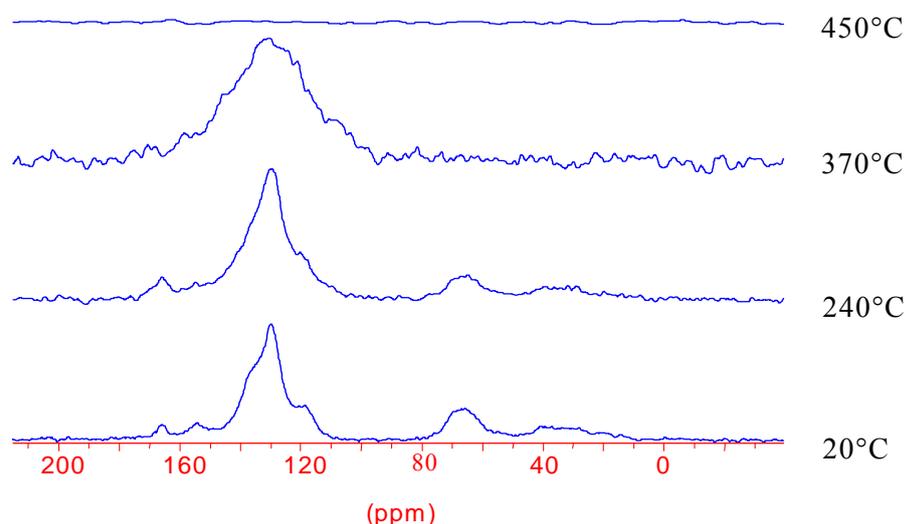


Figure 12. CP/DD-MAS RMN ^{13}C du revêtement PU/APP en fonction de la température.

La RMN ^{31}P à l'état solide permet d'étudier les espèces phosphorées qui conduisent à la formation de la structure stable à haute température. Les spectres réalisés avec découplage sont présentés dans la Figure 13. A 240°C, le spectre du PU/APP présente un doublet attribuable (à -22 et -24 ppm) à des liaisons P-O des chaînes polyphosphates [42]-[43]. Ce spectre est identique à celui de l'APP seul. L'additif «retard au feu» ne se dégrade donc pas à cette température. Dès 290°C, il apparaît une raie à 0 ppm et une raie à -11 ppm. Les spectres réalisés avec et sans découplage sont identiques, nous pouvons donc penser qu'il se forme des orthophosphates dans un environnement de type diphenyle ou triphenyle (raie à -11 ppm) et de l'acide phosphorique (raie à 0 ppm). Par conséquent, l'APP réagit avec le PU au cours du processus de carbonisation en formant une structure aromatique phosphocarbonée contenant des ponts P-O-C. Il apparaît sur le spectre de l'échantillon traité à 370°C une raie large et de faible intensité à -28 ppm. La formation d'espèces orthophosphates branchées (type acide polyphosphorique), état intermédiaire dans la dégradation de l'APP [44] est donc probable.

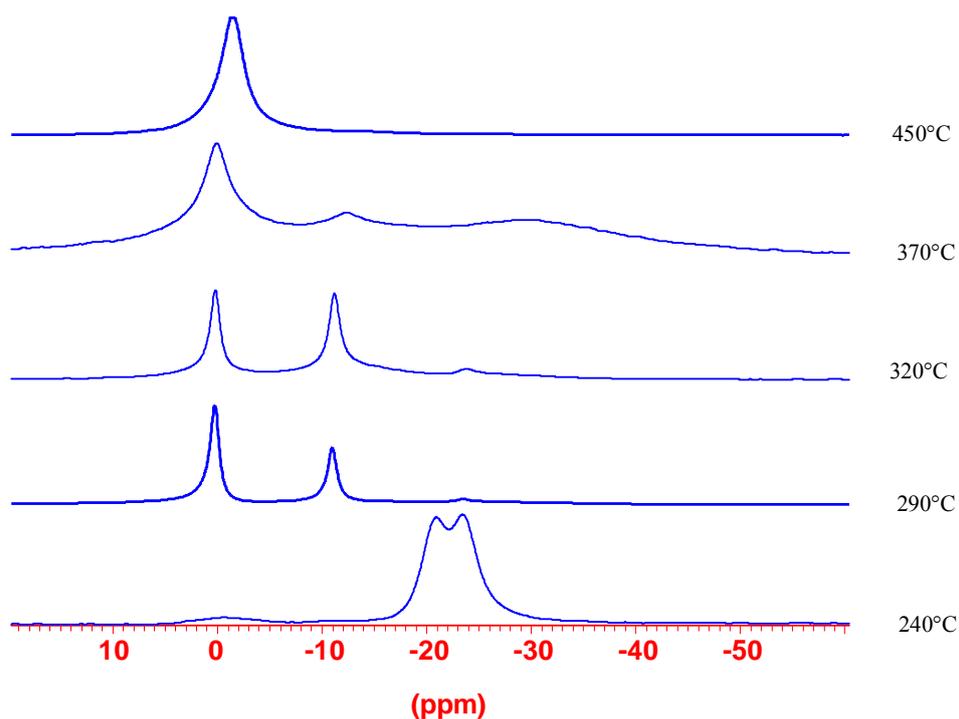


Figure 13. Spectres MAS-DD RMN ^{31}P du revêtement PU/APP en fonction de la température.

Le signal XPS de l' $\text{N}1\text{s}$ montre 2 composantes respectivement à 400,3 eV (PU) et à 402,3 eV (NH_4^+ de l'APP), les intensités des deux pics étant sensiblement équivalentes. Lorsque le revêtement PU/APP est traité à 220°C, la composante à 400,2 eV du spectre de l'azote (azote du polymère) décroît quand la température augmente en accord avec une première étape de dégradation du PU consistant en une réaction de dépolycondensation. A cette température, la dégradation de l'APP est faible. Ce dernier résultat est confirmé par l'analyse RMN du ^{31}P qui montre que les spectres des échantillons à $T = 20^\circ\text{C}$ et traité à $T = 220^\circ\text{C}$ sont similaires. L'apparition d'une composante centrée autour de 399,0 eV est observée sur le spectre de l' $\text{N}1\text{s}$ du système PU/APP traité thermiquement à 290°C. A cette température, les liaisons uréthanes n'existent plus (ceci a été précédemment démontré par RMN), de ce fait la composante peut être attribuée à une fonction $>\text{C}=\text{N}$ -linéaire [39] (autour de 399,3 eV) ou aromatique [40] (structure de type pyridine présentant une énergie de liaison plus faible aux environs de 398,8 eV). Les structures de type pyridine peuvent être formées par une réaction d'échange avec l'ammoniac (libéré au cours de la dégradation de l'APP) suivie d'une oxydation [45]. D'autre part, des amides peuvent être produites au cours de la dégradation des sels d'ammonium d'acides carboxyliques [46]. Enfin, des espèces azotées peuvent également être formées au cours de la dégradation des chaînes de PU qui, elles-mêmes, contiennent de

l'azote. Ces groupements fonctionnels seraient le résultat d'un processus de fragmentation des chaînes suivi de réactions de condensations et d'aromatizations. Une composante correspondant aux NH_4^+ subsiste et reste d'intensité constante entre 290 et 370°C (de l'ordre de 10% relatif). La présence de sels d'ammonium peut être surprenante à ces températures. Cependant, elle a été précédemment observée par Bourbigot et al. [46] et peut être expliquée par un piégeage de l'ammoniac émis lors de la dégradation de l'APP dans la structure intumescence. Au cours du refroidissement de l'échantillon, NH_3 réagit avec les phosphates acides ou les fonctions carboxyliques pour former des sels. Lorsque que l'échantillon est porté à 320°C, il apparaît peu d'évolution des spectres comparés à ceux à 290°C quel que soit l'élément considéré. Le spectre N1s de l'échantillon traité à 370°C présente toujours les trois composantes aux énergies de liaison: 398,7 eV ($>\text{C}=\text{N}-$), 400,4 eV (C-N) et 402,3 eV (NH_4^+). La composante correspondant aux structures de type pyridine a tendance à glisser vers les énergies de liaison plus faibles ce qui pourrait être expliqué par une aromatisation du système. De plus, la simulation demande une composante vers 404 eV (NO_x) mais cette composante reste au niveau du bruit. La présence de NO_x pourrait s'expliquer par nos conditions expérimentales, les échantillons étant traités sous air.

La composante P2p de l'échantillon traité thermiquement à 370°C reste centrée sur la même valeur et un affinement du pic est observé. A 450°C, les spectres de l'azote et du phosphore présentent quant à eux peu d'évolution.

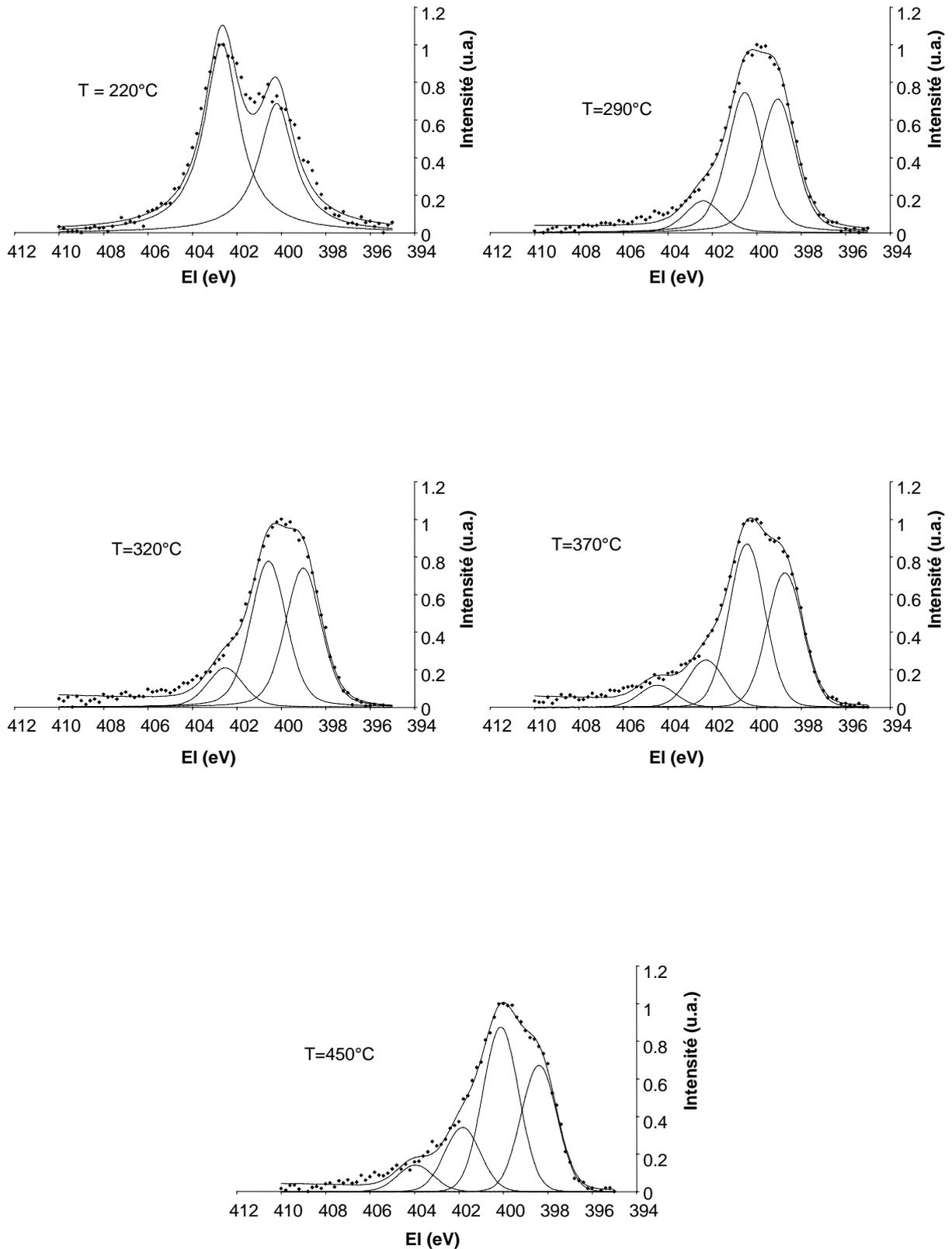


Figure 14. Evolution des spectres N1s XPS du revêtement PU/APP en fonction de la température.

L'étude spectroscopique a donc permis de mieux comprendre les phénomènes chimiques mis en jeu dans le processus de carbonisation du système PU/APP. Le rôle de l'APP sur ce processus est clairement mis en évidence. Le résidu de carbonisation consiste en une structure phosphocarbonée résultant de réactions entre l'additif et la matrice. Le maintien des espèces phosphorées à haute température a été observé grâce aux spectres RMN ^{31}P . Nous avons également pu mettre en évidence la participation de l'azote provenant de l'APP et/ou du polymère dans la formation de la structure intumescence. Des espèces azotées stables (structure de type pyridine et/ou $>\text{C}=\text{N}$ linéaire) sont formées lors de la carbonisation. La présence d'ammoniac piégé dans la structure intumescence a également été observée.

1.3.3 La carbonisation du système PU/EG

L'analyse élémentaire effectuée (résultats non présentés) sur les résidus de carbonisation du revêtement PU/EG met en évidence qu'il existe peu d'interactions entre la matrice et l'additif FR, excepté à haute température.

L'étude menée à l'aide de la RMN ^{13}C du système PU/EG confirme l'hypothèse précédemment avancée d'une faible interaction polymère / additif. D'autre part, dès 320°C , nous n'avons pas pu obtenir de spectres ce qui peut être corrélé au caractère paramagnétique des échantillons et/ou au caractère conducteur du graphite. En effet, tous les échantillons, à l'exception de celui traité à 450°C , présentent un signal RPE et donc un caractère paramagnétique. Il est généralement admis qu'un matériau intumescence devient paramagnétique lorsqu'il est exposé à une flamme [47].

Les paramètres caractéristiques obtenus à l'issue de l'étude RPE sont rassemblés en fonction de la température dans le Tableau 3. Le signal est attribué, selon Lewis et Singer [48], à la présence de radicaux libres piégés dans la structure. Ils sont libérés au cours de réactions complexes de décomposition du matériau (scission de liaisons, transfert d'hydrogène ou encore réarrangement moléculaire [49]). Une asymétrie du signal est observée et peut être corrélée au caractère électriquement conducteur du graphite. En effet, la conduction électrique a un impact direct sur le signal RPE et conduit à un signal complexe, en particulier asymétrique. La forme du signal RPE informe sur la nature de l'environnement des radicaux libres. Une courbe Lorentzienne est attribuable à une structure « spin-packets » c'est-à-dire à des larges radicaux délocalisés dans une structure aromatique et un signal Gaussien correspond, quant à lui, à des radicaux libres plus pe-

tits et plus localisés. En supposant la coexistence des deux structures précédemment citées, le signal est déconvolué à l'aide des deux fonctions (une Gaussienne et une Lorentzienne) en leur imposant le même facteur spectroscopique.

Lorsque la température augmente, la fonction devient préférentiellement Lorentzienne. Ceci correspond bien à un processus d'aromatization et/ou de condensation qui conduit à la formation d'une structure polyaromatique. Le facteur spectroscopique g est de l'ordre de 2,0070 et ne varie pas en fonction de la température. Cette valeur est relativement importante. Elle est généralement attribuée à des radicaux libres possédant de l'oxygène lié chimiquement à la structure. Une telle structure peut être le résultat de l'oxydation du matériau. Enfin, la concentration en radicaux libres est relativement faible comparée aux valeurs de la littérature [32]. Ce résultat peut être expliqué par la faible interaction polymère / additif préalablement mise en évidence. Le rapport carbone radicalaire / carbone total (en faisant l'hypothèse que tous les radicaux sont situés sur des carbones) est maximal à 320°C. A cette température, la vitesse de dégradation du système PU/EG est maximale.

Tableau 3. Caractéristiques des spectres RPE en fonction de la température du système PU/EG.

Température °C	Surf.-% des fonctions		Largeur de pic à mi- hauteur T	g Facteur spectro- scopique	log C* C*: spin/G	C*/C _{tot} x 10 ⁸ spin/G. atome de C dans 100g
	Lorentz %	Gauss %				
240	50	50	10,08	2,0071	14,56	1,02
290	40	60	10,11	2,0068	14,65	1,25
320	52	48	10,67	2,0068	14,87	2,11
370	63	37	8,78	2,0068	14,59	1,09

L'étude spectroscopique met donc en évidence qu'au cours du processus de carbonisation, l'additif (EG) et la matrice interagissent peu. Le processus de carbonisation du système PU/EG diffère peu de celui du PU seul. Il se forme, lorsque la température augmente, une structure carbonée aromatique paramagnétique.

1.4 Analyse viscoélastique dynamique du processus de développement de l'intumescence

Le comportement viscoélastique d'un système intumescent est un paramètre influençant la formation du *char* et donc ses propriétés structurales. Il est généralement admis que la viscosité du *char* doit être suffisam-

ment faible pour permettre au matériau de se déformer sans se fissurer mais suffisamment élevée pour permettre aux gaz de dégradation de diffuser lentement dans la matrice dégradée. Il se forme ainsi une couche expansée constituée de bulles de faible dimension. Une telle structure présente des propriétés isolantes optimales.

Nous avons développé au cours de ces travaux une méthode d'analyse du processus d'intumescence par rhéologie dynamique. Cette méthode consiste à appliquer au matériau une déformation sinusoïdale de faible amplitude et à mesurer la contrainte sinusoïdale résultante. La méthode développée présente l'avantage de pouvoir étudier à la fois le processus d'intumescence (propriétés viscoélastiques du matériau, gonflement) et la force du bouclier carboné. Une description détaillée de la méthode sera présentée dans la deuxième partie de ce mémoire (paragraphe 2.2.1.4).

L'évolution de la viscosité en fonction de la température des revêtements PU, PU/APP et PU/EG est présentée dans la Figure 15. Entre 150 et 240°C et à partir de 370°C (sauf dans le cas du système PU/APP), les valeurs de viscosité ne peuvent pas être prises en compte. L'aptitude à la déformation des matériaux est trop faible pour permettre une mesure de viscosité. Dans le cas du polymère vierge, la viscosité augmente entre 240 et 370°C ce qui est attribuable au processus de carbonisation et d'aromatisation mis en évidence lors de l'étude spectroscopique. Le processus est plus complexe dans le cas du système PU/APP. La viscosité:

- augmente entre 240 et 270°C,
- décroît entre 270°C et 300°C,
- reste stable entre 300 et 400°C,
- puis, augmente rapidement entre 400 et 500°C.

Le paragraphe précédent a mis en évidence que la structure intumescence développée par la formulation PU/APP est constituée de cycles aromatiques condensés reliés entre eux par des ponts phosphates. La présence de ces ponts a été détectée entre 290 et 320°C. Ainsi, il est possible de corréler la formation puis la destruction de ces ponts au comportement viscoélastique du matériau entre 240 et 300°C. De plus, entre 290 et 400°C, de l'acide phosphorique a été détecté dans la structure intumescence. La présence d'une phase liquide peut également contribuer à la stabilisation de la viscosité entre 300 et 400°C. L'augmentation rapide de la viscosité après 400°C peut être attribuée à un processus de carbonisation du revêtement c'est-à-dire à une disparition de la phase liquide et à une condensation des espèces aromatiques.

En ce qui concerne le système PU/EG, le processus d'intumescence peut être divisé en trois étapes :

- une augmentation lente de la viscosité entre 240 et 300°C,
- une augmentation rapide de la viscosité entre 300 et 400°C,
- sa diminution lente entre 400 et 500°C.

La première étape est attribuable à la zone d'expansion du système. Cette expansion est majoritairement due à la décomposition du graphite. Nous avons précédemment démontré que dans cette gamme de température, le polymère et l'additif se dégradent de façon indépendante. Il en résulte une augmentation lente de la viscosité. Lorsque la température augmente, la carbonisation du PU débute et le bouclier carboné intumescent se forme. Lorsque l'expansion a atteint sa valeur maximale, le processus de carbonisation se poursuit ce qui conduit à une augmentation importante de la viscosité. Enfin, dans une dernière étape, il se produit une destruction faible de la structure intumescente. A haute température, la matrice de PU a quasiment totalement disparu, les plans de graphite expansés subsistent. Ils peuvent glisser les uns sur les autres entraînant une diminution faible de la viscosité.

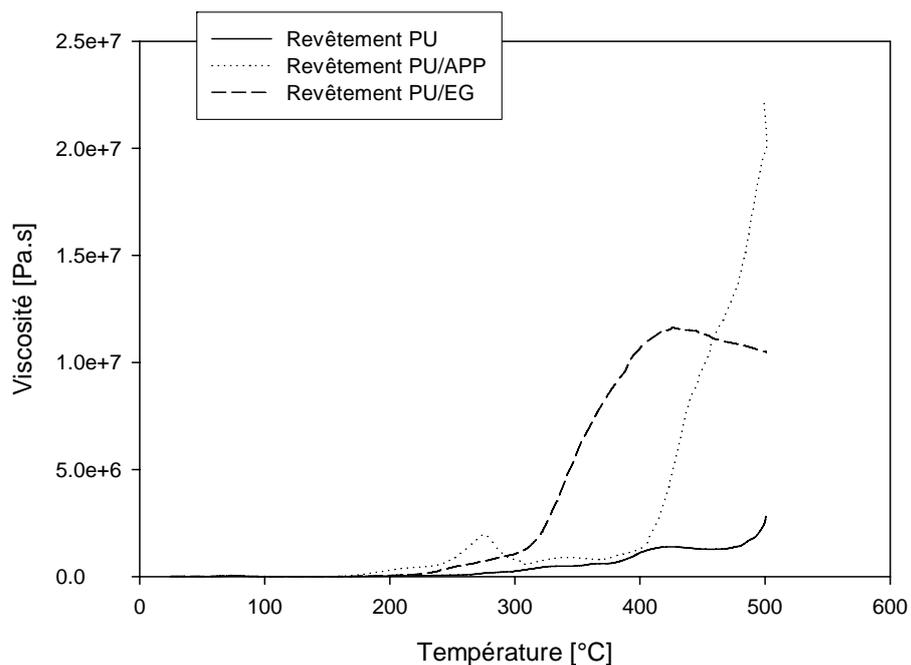


Figure 15. Evolution de la viscosité dynamique apparente en fonction de la température pour le PU, le système PU/APP et le système PU/EG.

La variation du gap en fonction du temps à $T=240^{\circ}\text{C}$ (température correspondant au début du développement de l'intumescence) apporte des informations intéressantes sur la force du *char* et sur son comportement en

terme de gonflement. En effet, dans le cas du revêtement PU/EG, une couche épaisse est formée. Elle est maintenue pendant toute la durée de l'expérience (1800 sec). Cette couche est suffisamment épaisse pour permettre une bonne protection du substrat. Dans le cas du PU/APP, le gonflement est nul mais nous n'observons pas de destruction de la couche carbonée puisque la valeur du gap reste proche de zéro pendant les 1800 sec de l'expérience. Enfin, la couche carbonée formée dans le cas du PU seul n'est pas stable mécaniquement. En effet, le gap diminue de 20% environ dès le début de l'essai. Le cisaillement et/ou la force normale imposée par l'appareil va entraîner une destruction de la couche carbonée.

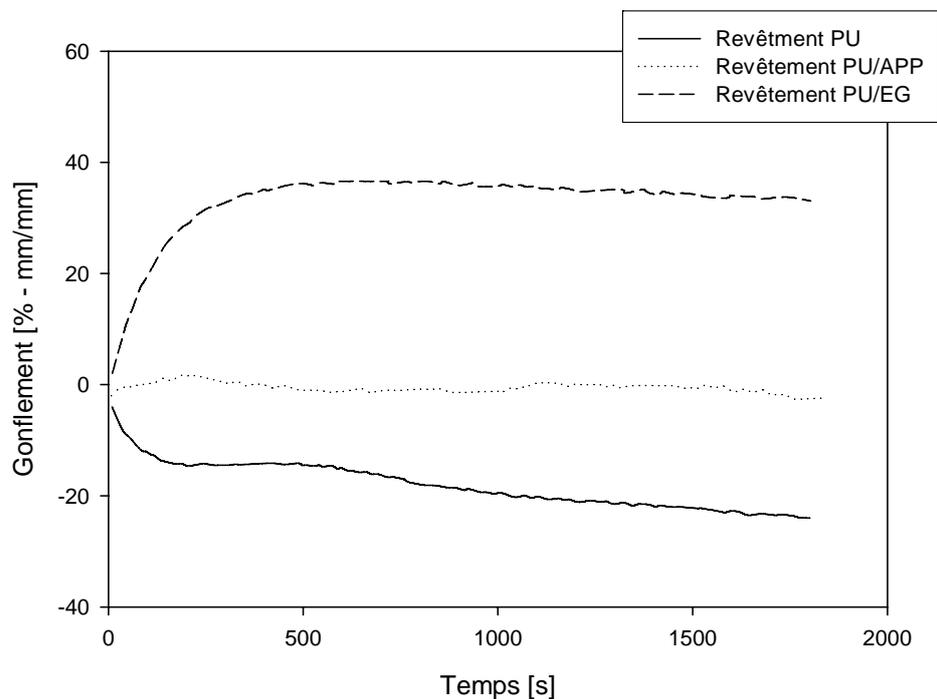


Figure 16. Evolution du gap en fonction du temps pour le PU, le système PU/APP et le système PU/EG à 240°C.

Les modes d'action des deux additifs(EG et APP) sont donc différents. Dans le cas de la formulation PU/APP, il se produit de fortes interactions polymère / additif conduisant à la formation d'une structure phosphocarbonée. L'expansion est relativement faible pour le système PU/APP mais le bouclier carboné formé dans ce cas, présente un comportement viscoélastique qui lui permet d'assurer la protection au feu sur une large gamme de température et pendant un temps relativement long.

Pour le système PU/EG, l'expansion est très importante. La couche est suffisamment épaisse pour assurer la protection. Cette couche est relativement stable mécaniquement lorsqu'elle est soumise à des contraintes externes (cisaillement, force normale...). Les caractéristiques physiques du bouclier protecteur (faible densité, isolation thermique...) assurent la protection au feu du matériau.

1.5 Discussion et conclusion

Le PU développe, lors de sa carbonisation, une structure aromatique rigide proposée à la surface de laquelle peuvent se créer des fissures. A travers ces fissures, il peut se produire des échanges de chaleur et/ou de matière, ce qui conduit à une perte du caractère protecteur du bouclier carboné. Au contraire, dans le cas du système PU/APP, le bouclier est constitué de structures polyaromatiques condensées reliées entre elles par des ponts de type P-O-C. Ce type de structure possède une aptitude à la déformation lui permettant d'éviter la formation de fissures au cours du processus de carbonisation et donc d'améliorer ses propriétés de réaction au feu. Cependant, la couche carbonée étant relativement peu expansée, les propriétés obtenues en terme de résistance au feu sont certes intéressantes mais plus modérées. Dans le cas du système, PU/EG, l'additif et le polymère se décomposent de façon indépendante. Cependant, l'épaisseur importante, la faible densité de la structure développée et également, comme il est possible de le supposer, la faible conductivité thermique de la couche intumescence permettent d'expliquer le mode d'action de l'EG. D'autre part, l'expansion du graphite est très rapide. La libération des gaz de dégradation (CO_2 , H_2O et SO_2) se fait quasi-instantanément. L'additif peut donc également contribuer au mécanisme de protection au feu en étouffant la flamme.

Nous avons pu mettre en évidence au cours de ces travaux que l'étude des phénomènes chimiques et physiques conduisant au développement de l'intumescence permet de mieux comprendre les résultats feu des systèmes développés. Ces travaux ont donc permis dans une première étape de mettre en évidence les paramètres les plus pertinents lors de l'étude des procédés d'ignifugation. Les travaux réalisés depuis ont permis une systématisation et un développement de l'approche mise en place. Le chapitre suivant s'intéressera donc aux peintures intumescences à base acrylique et base époxy. Les peintures intumescences représentent à l'heure actuelle le plus gros marché des composés intumescents même si le principe d'intumescence a été appliqué à bon nombre de matériaux plastiques. Ces peintures sont utilisées pour la protection du bois, de câbles ou encore de structures métalliques. La validation de l'approche que nous avons suivie

au cours des travaux de thèse à d'autres types de revêtements permettra de mettre au point une approche systématique des systèmes intumescents.

Chapitre 2

Protection au feu par revêtements intumescent des substrats métalliques

2 Protection au feu par revêtements intumescents des substrats métalliques

2.1 Introduction

2.2 Influence du liant sur les performances de protection au feu des peintures intumescentes

2.2.1 Matériaux et techniques expérimentales

2.2.1.1 Formulations et mise en œuvre

2.2.1.2 Analyse thermogravimétrique

2.2.1.3 Analyses spectroscopiques

2.2.1.3.1 Infrarouge à transformée de Fourier

2.2.1.3.2 Résonance magnétique nucléaire à l'état solide du ¹³C

2.2.1.3.3 Résonance magnétique nucléaire à l'état solide du ³¹P

2.2.1.4 Analyses viscoélastiques dynamiques

2.2.1.4.1 Propriétés viscoélastiques

2.2.1.4.2 Mesure du taux d'expansion

2.2.1.5 Evaluation de la résistance au feu

2.2.1.6 Analyse en composantes principales

2.2.2 Résultats et discussion

2.2.2.1 Dégradation thermo-oxydante des liants ou résines

2.2.2.2 Etude des interactions liants / polyphosphate d'ammonium

2.2.2.3 Etude du comportement viscoélastique

2.2.2.3.1 Etude du comportement viscoélastique des liants

2.2.2.3.2 Comportement viscoélastique des mélanges résines/APP

2.2.2.3.3 Comportement viscoélastique des formulations intumescentes

2.2.2.4 Résistance au feu des peintures intumescentes

2.2.2.5 Approche statistique du phénomène – L'analyse en composantes principales

2.2.3 Conclusion

2.1 Introduction

Que demande-t-on à la structure d'un bâtiment en cas d'incendie? On lui demande deux choses: une stabilité et une résistance au feu. Il est en effet nécessaire que la structure d'un bâtiment soit stable le plus longtemps possible et, au minimum, durant le temps nécessaire à l'évacuation des personnes. D'autre part, il est normal qu'elle ne soit pas un facteur de propagation de l'incendie. C'est pourquoi dans cette partie nous allons nous intéresser aux facteurs influençant la résistance des structures métalliques en cas d'incendie. La structure d'un bâtiment peut être élaborée à partir de différents matériaux : le béton, le bois ou encore l'acier. Chaque élément a des avantages et des inconvénients [50].

Le bois brûle mais se consume lentement (0.05 mm par minute) et sa réaction face au feu est prévisible et planifiable. C'est parce que le bois conserve toutes ses propriétés mécaniques et portantes sans déformation à haute température que l'on peut évacuer occupants et matériel en toute sécurité (Figure 17).



Figure 17. Charpente en lamellé-collé après un incendie.

Un bâtiment en bois ne présente pas plus de risque face aux incendies qu'une autre construction, il répond, en effet, aux mêmes exigences de résistance au feu. Cependant, pour répondre à ses exigences, la structure a besoin d'être surdimensionnée entraînant ainsi une augmentation du coût du bâtiment ainsi qu'une limitation quant aux désirs des architectes et designers. De plus, le bois a deux ennemis : le champignon et l'insecte nécessitant un entretien régulier.

Un avantage indéniable de l'acier est qu'il est incombustible (classification M0 des matériaux de constructions). Autre avantage de l'acier, il dispose d'une bonne ductilité, c'est à dire d'une capacité à se déformer et à absorber une énergie sans rupture. Cette caractéristique est principalement employée dans le domaine parasismique. Cependant, l'acier a une forte conductibilité thermique, sa température augmente rapidement lors d'une exposition à la chaleur. A compter de 500°C, l'acier perd ses capacités portantes, et il s'en suit un effondrement du bâtiment.

L'échauffement des éléments de structure dépend de leurs massivités. Cette notion désigne le quotient de la masse linéique par la surface exposée linéique. Plus le facteur de massivité est grand, plus la surface affectée à l'échauffement est importante, plus l'échauffement sera rapide (Figure 18). En limitant les surfaces métalliques exposées, on diminue la surface d'échange et donc la diffusion de la chaleur dans toute la structure. On peut également jouer sur l'élaboration de l'acier. L'addition de chrome, de vanadium, de molybdène permet d'accroître la résistance des aciers aux températures élevées. Cependant, la durée de stabilité au feu d'un profilé métallique sans traitement spécifique n'excède que rarement la demi-heure lorsqu'il est placé sous une charge courante.

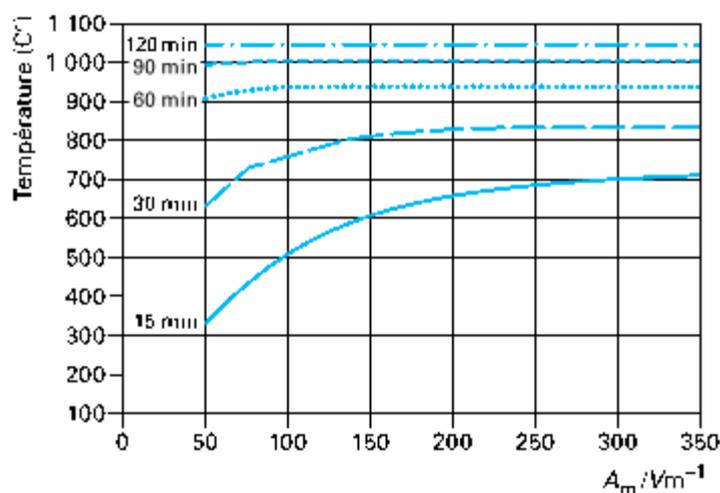


Figure 18. Température de profilés en acier en fonction du facteur de massivité (en m^{-1}) et de la durée d'échauffement sous incendie conventionnel [51]

Pour augmenter le délai et ainsi satisfaire aux exigences, la première solution est basée sur la mise en œuvre d'un élément entre l'acier et la zone de feu. Cet élément de protection thermique interposé peut être de nature diverse et en contact ou non avec l'acier conduisant à une famille de trois systèmes : la protection par écran, horizontal ou vertical ; la protection rapportée autour de l'acier ou le refroidissement par eau. La seconde solution repose sur l'éloignement de la structure, en particulier vers l'extérieur.

La protection par écran [52] est le principe le plus couramment utilisé. Au XIX^{ième}, on tentait de protéger la structure du feu à l'aide de blocs de terre cuite. Aujourd'hui, trois types de produits sont utilisés. Les produits projetés ou flocages peuvent être fibreux ou pâteux. Ils sont généralement composés de fibres minérales, de vermiculite, de laitier ou de plâtre accompagnés d'un liant. Leur application nécessite un appareillage spécial, la projection a lieu en milieu humide, plusieurs couches peuvent être nécessaires allongeant alors les temps de séchage et augmentant également le poids de la structure. Les produits en plaques sont à base de plâtre, de vermiculite, de fibres minérales ou de composés silico-calcaires. Le principe consiste à former un caisson autour de l'élément métallique. Les modes de fixation sont mécaniques (vis, agrafes) ou par collage. Les risques de passage de gaz chauds aux joints requièrent une attention particulière lors de l'exécution. Ces travaux privent les designers de la possibilité de conférer aux espaces intérieurs une esthétique industrielle où la puissance de l'acier pourrait être mise en valeur.

Les peintures intumescentes sont des produits dont la particularité réside dans la transformation à la chaleur. A froid, l'épaisseur du film varie de 0,5 à 4 mm d'épaisseur. Porté à une température entre 180°C et 300°C, le produit gonfle et se transforme en « mousse », atteignant des épaisseurs de 30 à 40 mm, qui assure la protection de l'élément métallique. Ces peintures sont mises en œuvre selon un mode traditionnel (pistolet ou brosse), mais nécessitent une grande rigueur dans leur phase d'application afin de s'assurer de l'homogénéité de la protection. La conservation de l'esthétique de l'acier constitue le principal intérêt de ce type de protection qui peut atteindre des durées de protection de 1h voire pour certaines solutions 1h½ à 2 h. 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 [53]. 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 époxy a élargi le domaine d'application des peintures intumescentes à des secteurs demandant de hauts niveaux de performances (feu d'hydrocarbures, explosion « jet-fire »).

Presque toutes les peintures intumescentes commercialisées pour les structures métalliques sont constituées de quatre composants principaux [54]-[55] :

- la source acide : composé susceptible de libérer de l'acide phosphorique lorsqu'il est soumis à une élévation de température. Le polyphosphate d'ammonium (APP) ou des phosphates de mélamine sont généralement utilisés,

- la source de carbone : composé organique (typiquement le pentaerythritol) contenant des groupes hydroxyles susceptibles de réagir avec l'acide phosphorique,

- l'agent d'expansion : composé libérant sous l'action de la chaleur une quantité importante de gaz ininflammables provoquant l'expansion de la structure phosphocarbonée, comme par exemple la mélamine,

- et enfin le liant (résine acrylique ou époxy par exemple) : substance généralement liquide associée ou non à un solvant qui emprisonne les particules de pigment ou d'additif et forme un film solide après séchage. Le liant est l'élément de base de la peinture qui permet de la caractériser (peinture à l'huile, glycéro, cellulosique, vinylique, alkyde, acrylique, etc).

Il est généralement admis que le mécanisme conduisant au développement de l'intumescence est le suivant. Dans un premier temps, la source acide sous l'action d'une élévation de température se décompose 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* ». Puisque ces réactions se produisent entre 200 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 (Figure 19), sur la taille des cellules qui composent la mousse et donc sur les performances de résistance au feu de la structure intumescence.

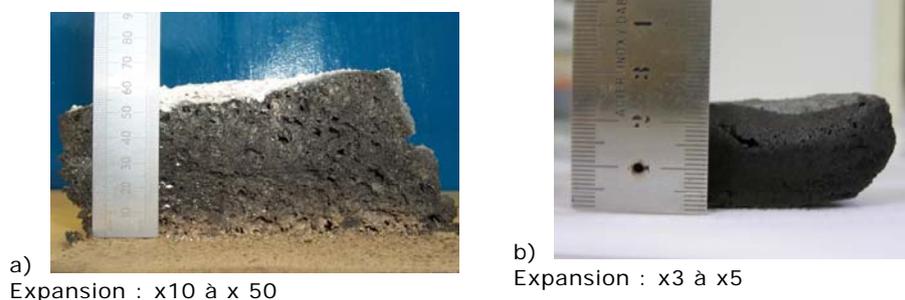


Figure 19. Exemple de *char* développé à partir de peintures intumescentes (a : peinture à base acrylique ; b : peinture à base époxy).

La résistance au feu d'un élément est déterminée par des essais effectués en utilisant une action thermique issue de la courbe publiée dans la norme ISO 834 (courbe d'incendie conventionnel - Figure 20).

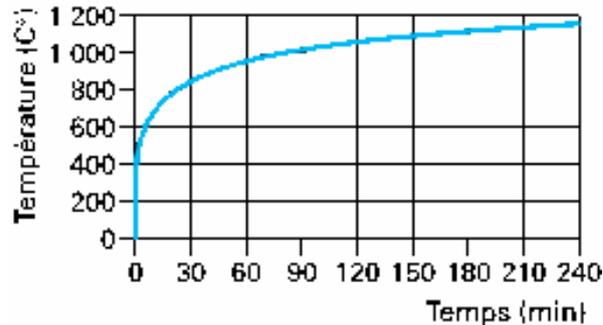


Figure 20. Courbe de température d'un incendie conventionnel.

Les critères de résistance au feu définissent le classement de résistance au feu qui, associé au degré de résistance au feu (durée pour atteindre les critères), constitue les caractéristiques de résistance au feu d'un élément de construction. Définis dans l'arrêté du 3 août 1999, les critères de résistance au feu (Figure 21) sont la stabilité mécanique sous charge (SF : Stable au feu), l'étanchéité aux gaz chauds et aux flammes (PF : pare-flammes) et l'isolation thermique (CP : coupe-feu).

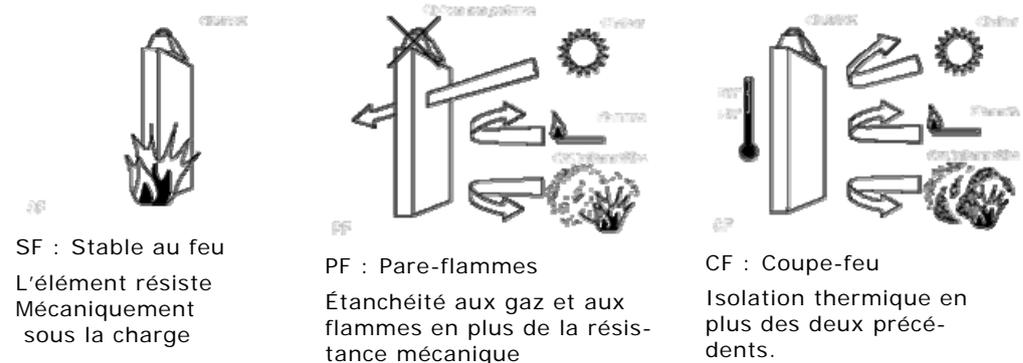


Figure 21. Critères de résistance au feu.

Il faut toutefois savoir que l'incendie de référence utilisé pour établir ces classements est représenté par une évolution température-temps conventionnelle, ce qui signifie que les degrés de résistance au feu que doivent présenter les éléments de construction ne peuvent pas refléter le comportement qu'ils auront lors d'un incendie réel. À la différence de l'incendie conventionnel, l'incendie naturel (également dénommé « réel ») dépend du local dans lequel le feu démarre. Cette dépendance est fonction des caractéristiques de ce local et des matériaux combustibles présents (nature des pa-

rois ; nature et quantité du combustible...). L'influence du scénario incendie sur les performances de résistance au feu des structures est donc également un sujet d'investigation important.

La problématique qui se pose est double. D'une part, il faut pouvoir comprendre le rôle de chaque constituant d'une peinture en vue d'en développer des plus performantes qui répondront à la législation à venir. D'autre part, il faut pouvoir prédire le comportement des peintures dans le cas d'un incendie réel. Dans ce premier chapitre, nous nous intéresserons dans une première partie à analyser l'influence de la résine utilisée comme liant sur les performances de résistance au feu des peintures. Nous chercherons ensuite à étudier les interactions existantes entre les différents constituants des formulations.

2.2 Influence du liant sur les performances de protection au feu des peintures intumescentes

2.2.1 Matériaux et techniques expérimentales

2.2.1.1 Formulations et mise en œuvre

Les produits utilisés dans cette étude sont rassemblés dans le Tableau 4.

Tableau 4. Produits utilisés pour l'élaboration des peintures intumescentes

Abréviation	Formule	Propriétés ; Rôle
A	Copolymère styrène substitué / acrylate	Résine newtonienne ; <i>liant</i>
B	Copolymère styrène substitué / acrylate / méthacrylate	Résine newtonienne ; <i>liant</i>
C	Copolymère styrène / acrylate / méthacrylate	Résine newtonienne ; <i>liant</i>
D	Copolymère styrène substitué / acrylate	Résine thixotrope ; <i>liant</i>
E	Copolymère styrène / acrylate / méthacrylate	Résine thixotrope ; <i>liant</i>
APP	Polyphosphate d'ammonium	Exolit AP422, forme cristalline II ; <i>agent source acide</i>
Xylène	Xylène	Grade Aldrich ; <i>solvant</i>

Les mélanges résine/APP sont préparés à l'aide d'un mélangeur de laboratoire muni d'une pale d'agitation à hélice. Dans un premier temps, la résine est dissoute dans le xylène puis l'APP est ajouté à la solution. La solution ainsi obtenue est placée dans une étuve ventilée à 60°C jusqu'à masse constante afin d'obtenir des films de mélanges résine/APP. Les films ainsi obtenus

nus sont broyés à l'aide d'une broyeuse cryogénique afin d'obtenir une poudre de taille de particule élémentaire de l'ordre de 25 μ m.

Des peintures intumescents ont été formulées à base de différentes résines par Eliokem. Les principaux constituants des peintures sont : le liant (A à E), le plastifiant (2,2,4-Triméthyl-1,3-Pentanediol Diisobutyrate, Eastman TxiB), le système intumescent (APP, Melamine, Dipentaerythritol), le pigment (TiO₂, tioxide TR92, Hunstman) et le solvant (Fluides aromatiques, Solvesso 100, Esso). Les formulations exactes des peintures sont soumises à confidentialité.

2.2.1.2 Analyse thermogravimétrique

Les manipulations sont effectuées en utilisant un ensemble d'analyse thermogravimétrique Setaram constitué d'un module TG 92 avec microbalance B 92, d'un four toutes atmosphères 1600°C, d'un dispositif de balayage de gaz porteur et de circuits gaz et vide de protection du résistor.

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) avec un débit de 5 mL.min⁻¹ (mesuré dans des conditions standard, à 25°C). Les échantillons, d'une masse de l'ordre de 10.10⁻⁶ kg, sont placés dans des nacelles ouvertes en silice.

Il est possible de tracer la courbe de différence des masses résiduelles d'une formulation en fonction de la température. Elle représente la différence entre l'ATG expérimentale de la formulation considérée et l'ATG déduite des ATG des différents constituants du mélange pondérées par leur concentration en considérant que la dégradation de chaque composant est indépendante de celles des autres composants. Elle permet de mettre en évidence d'éventuelles interactions existant entre les différents constituants d'une formulation.

La différence des masses résiduelles est calculée de la façon suivante :

$$\Delta(M(T)) = M_{\text{exp}}(T) - M_{\text{theo}}(T)$$

avec :

$M_{\text{exp}}(T)$: masse résiduelle expérimentale de la formulation en fonction de la température T et $M_{\text{theo}}(T)$: masse résiduelle calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales des constituants de la formulation en fonction de T et pondérées par leurs concentrations :

$$M_{\text{theo}}(T) = \sum x_i \times M_{\text{exp}i}(T)$$

avec x_i : taux de charge (kg.-%) en constituant i et $M_{\text{exp}i}(T)$: masse résiduelle expérimentale du constituant i en fonction de T.

2.2.1.3 Analyses Spectroscopiques

2.2.1.3.1 Infrarouge à transformée de Fourier

Les échantillons dispersés dans KBr (1 à 3 % massique) sont obtenus par pastillage avec une pastilleuse Beckman sous une pression de $10 \cdot 10^8$ Pa. Les études infrarouge sont menées dans la gamme spectrale 400 - 4000 cm^{-1} en utilisant un spectromètre IRTF NICOLET 400D piloté par le système informatique OMNIC. Soixante quatre scans ont été accumulés dans le but d'obtenir un bon rapport signal/bruit.

2.2.1.3.2. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide du ^{13}C

Les mesures RMN ^{13}C sont réalisées sur un spectromètre Bruker ASX100 avec une sonde de 7 mm opérant à 25,2 Mhz (2,35T) avec découplage dipolaire des protons [56][57] (DD), rotation à l'angle magique de l'échantillon [58] (MAS) et polarisation croisée [58] (CP) entre ^1H et ^{13}C . La condition de Hartman-Hahn de la polarisation croisée a été obtenue en ajustant la puissance du canal des protons pour le *free induction decay* (FID) maximum du ^{13}C du signal de l'adamantane. La condition de Hartman Hahn est réglée sur l'adamantane et non sur le produit analysé à cause du nombre d'accumulations que nécessitaient nos échantillons.

Pour obtenir un bon rapport signal sur bruit, des accumulations de 10 000 balayages sont nécessaires pour toutes les formulations avec un lissage par multiplication exponentielle du FID. Les vitesses de rotation utilisées étaient de l'ordre de 5 kHz. Le délai entre chaque impulsion est pris égal à 5 s. Les mesures de déplacements chimiques ont été faites par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Le temps de contact est de 1 ms sous les conditions de Hartman-Hahn.

2.2.1.3.2. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide du ^{31}P

Les mesures RMN ^{31}P sont réalisées sur le même spectromètre que décrit précédemment opérant à 40.5 kHz avec MAS (vitesses de rotation comprises entre 5 et 7 kHz). Les expériences ont été réalisées avec et sans découplage. Nous avons choisi un délai entre chaque impulsion de 450 s car le temps de relaxation dans les phosphores condensés est de l'ordre de 90 s [59]. Tous les spectres sont accumulés sur 500 scans et la référence utilisée pour la mesure des déplacements chimiques est H_3PO_4 à 85% en solution aqueuse.

2.2.1.4 Analyses viscoélastiques dynamiques

Le suivi des propriétés viscoélastiques et du gonflement est effectué à l'aide d'un rhéomètre Rheometric Scientific ARES-20A utilisé dans une configuration plan / plan. Ce rhéomètre est connecté à un système informatique permettant un suivi des paramètres viscoélastiques en fonction de la température, du temps ou encore de la contrainte. Cet appareil présente l'avantage de pouvoir étudier à la fois le processus d'intumescence et la force du bouclier carboné.

2.2.1.4.1. Propriétés viscoélastiques

L'échantillon ($\varnothing=25\text{mm}$, $h=1\text{mm}$) est placé entre les plateaux du rhéomètre ($\varnothing = 25 \text{ mm}$). Une force normale est systématiquement appliquée afin d'assurer un bon contact entre l'échantillon et les plateaux. Dans une première étape, les mesures de viscosité ont été menées en faisant varier l'amplitude et la fréquence de cisaillement ainsi que la force normale dans le but de déterminer les conditions opératoires optimales dans la gamme de température 180 - 400°C.

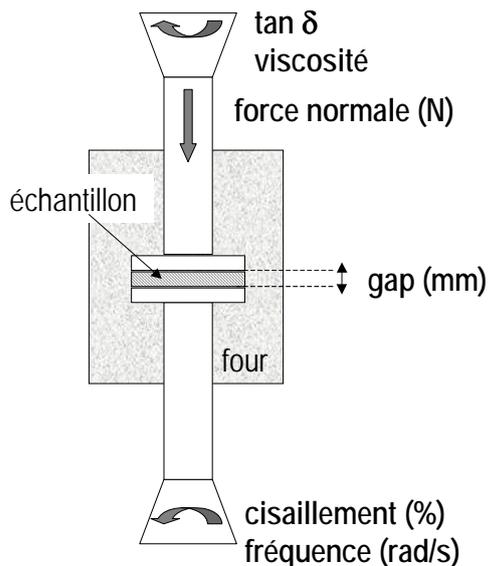


Figure 22. Représentation schématique du rhéomètre.

Ces conditions sont les suivantes : amplitude de cisaillement : 10 %, fréquence de cisaillement : 10 rad.s^{-1} .

Dans ces conditions, le développement de l'intumescence peut se faire sans perturbation extérieure. Le test est réalisé sur toute la gamme de température à une vitesse de chauffe de 10°C/min. Il est possible, au cours de cet

essai, de suivre à la fois les propriétés viscoélastiques du matériau (G' , G'' , $\tan \delta$, viscosité...) et le *gap* (c'est-à-dire la distance entre plateaux).

2.2.1.4.2. Mesure du taux d'expansion

L'expansion de l'échantillon en fonction de la température est obtenue en fixant la force normale à sa valeur minimale (30 g c'est-à-dire 600 Pa de pression relative) et l'amplitude de cisaillement à 0 %. L'échantillon n'est pas écrasé dans ce cas et les valeurs obtenues peuvent être considérées comme valides. Les mesures sont effectuées dans la gamme de température 20 - 500°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

2.2.1.5 Evaluation de la résistance au feu

La résistance au feu d'un élément de construction se définit comme une mesure de son aptitude à remplir, malgré l'action d'un incendie, la fonction qui lui est normalement dévolue. Qu'il s'agisse d'une fonction portante ou autre, la résistance au feu est donc caractérisée par la durée pendant laquelle l'élément de construction satisfait à sa fonction. Dans cette étude, la mesure de la résistance au feu des peintures intumescentes est obtenue par mesure des profils de température à l'interface revêtement intumescent / substrat métallique pour une exposition dans les conditions du cône calorimètre à 35 kW/m² (Figure 23).

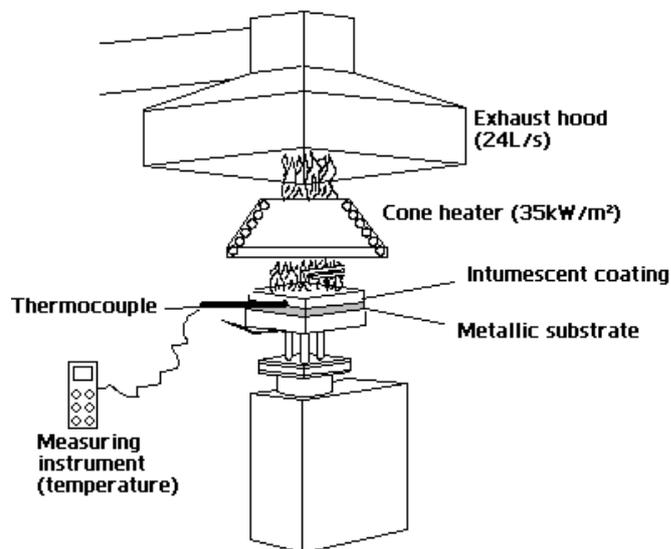


Figure 23. Mesure de la résistance au feu des peintures intumescentes.

2.2.1.6 Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) est une technique mathématique permettant de réduire un système complexe de corrélations en un plus petit nombre de dimensions. L'ACP est une méthode factorielle car la réduction du nombre des variables ne se fait pas par une simple sélection de certaines d'entre elles, mais par la construction de nouvelles variables synthétiques obtenues en combinant les variables initiales au moyen des "facteurs". C'est une méthode linéaire car il s'agit de combinaisons linéaires. L'ACP a été réalisée à l'aide du logiciel Nemrod Version 2000 (D. Mathieu, J. Nony, R. Phan-Tan-Luu, LPRAI, Marseille, France).

La méthode ACP peut être résumée par ces différentes étapes :

- ✓ acquisition des différentes variables toutes quantifiées,
- ✓ description élémentaire de ces données (moyenne, déviation standard)
- ✓ changement des variables en variables centrées,
- ✓ reproduction de la matrice de corrélations qui permet l'édition des vecteurs principaux des axes principaux,
- ✓ édition des composants principaux décrits mathématiquement par une relation linéaire entre variables,
- ✓ édition des cercles de corrélation dans le plan correspondant à deux axes principaux et étude de la représentation de chaque entité individuelle dans le plan graphique correspondant.

L'interprétation des résultats [60] consiste tout d'abord à vérifier la représentativité des variables sur les cercles de corrélation et à distinguer les entités faiblement, moyennement et fortement représentées. Ensuite, la rotation des axes principaux permet de définir des groupes distincts de variables corrélées. Sur le cercle des corrélations, des vecteurs colinéaires traduisent une forte corrélation entre les variables qu'ils représentent. Au contraire, des vecteurs orthogonaux traduisent une absence totale de relation.

Dans cette étude, les cercles de corrélation ont été représentés dans un plan formé par deux axes pour lesquels le maximum de variables est représenté de manière significative et est associé à un tableau regroupant les valeurs des coefficient de corrélations.

2.2.2 Résultats et discussion

2.2.2.1 Dégradation thermo-oxydante des liants ou résines

L'influence des paramètres intrinsèques des résines ou liants (composition monomérique et réticulation en particulier) sur leur stabilité thermique est dans un premier temps évaluée. La Figure 24 et le Tableau 5 comparent la stabilité thermique des différentes résines étudiées.

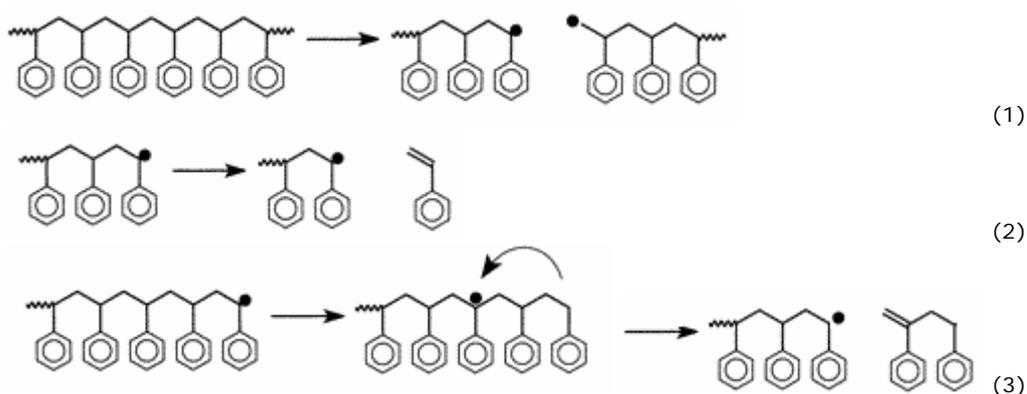
Le mécanisme de dégradation du polystyrène [61]-[71] et de ses copolymères [71]-[74] est déjà largement reporté dans la littérature.

Il est généralement admis que sous atmosphère inerte le polystyrène (PS) se dégrade en une seule étape entre 250 et 500°C. Sous air, deux étapes de dégradation sont observées respectivement entre 200 et 450°C et entre 450 et 575°C (étape minoritaire).

Tableau 5. Paramètres caractéristiques de la stabilité thermique des résines

Résine	A	B	C	D	E	F	
1 ^{ère} étape	T _{onset} (°C)	306	314	319	304	284	315
	T _{max} (°C)	380	347	352	398	361	347
	T _{endset} (°C)	404	382	387	416	386	383
	Perte de masse (%)	85.0	92.9	94.6	85.1	93.7	93.8
2 ^{ème} étape	T _{onset} (°C)	404	382	387	416	386	383
	T _{max} (°C)	520	509	483	525	532	488
	T _{endset} (°C)	552	530	517	549	557	528
Perte de masse (%)	13.7	6.4	3.9	13.2	5.0	4.5	

Le mécanisme de dégradation est attribué à une scission radicalaire de chaînes (1) conduisant à la libération de styrène (2) et de ses oligomères (3):



Le fait que le PS soit plus stable sous atmosphère inerte que sous air est une propriété observée dans de nombreux polymères. Ce phénomène peut

être attribué au fait que l'étape limitante ne consiste plus en la scission radicalaire de chaînes mais en la décomposition de radicaux peroxydes (issus de l'oxydation de la chaîne) qui a lieu à énergie d'activation plus faible. L'étape de dégradation observée à haute température est le résultat d'un processus complexe impliquant l'oxygène et les produits oxydés de dégradation du PS.

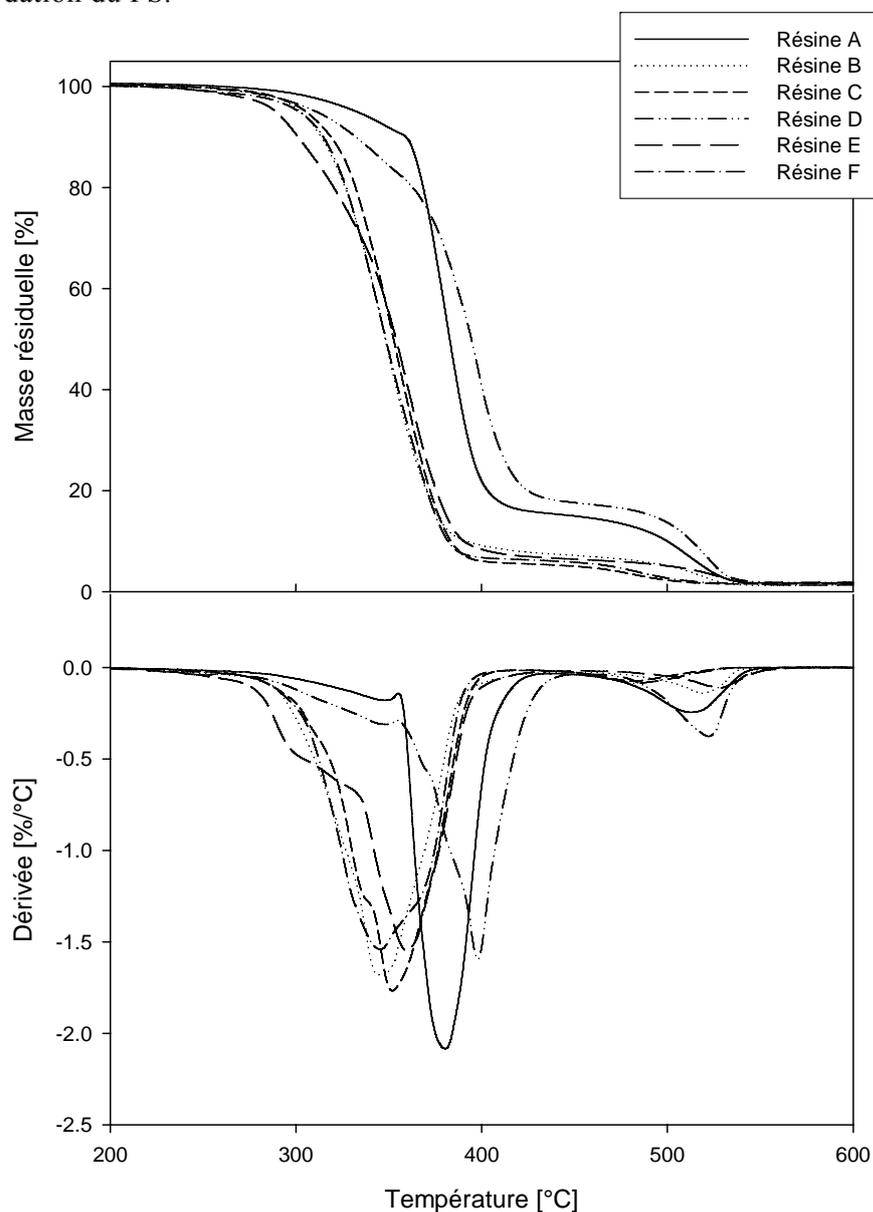
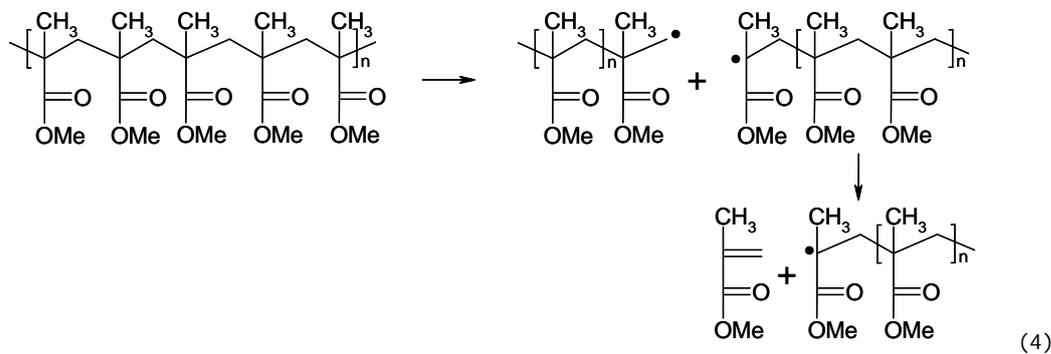


Figure 24. ATG (sous air, 10°C/min) des résines A à F.

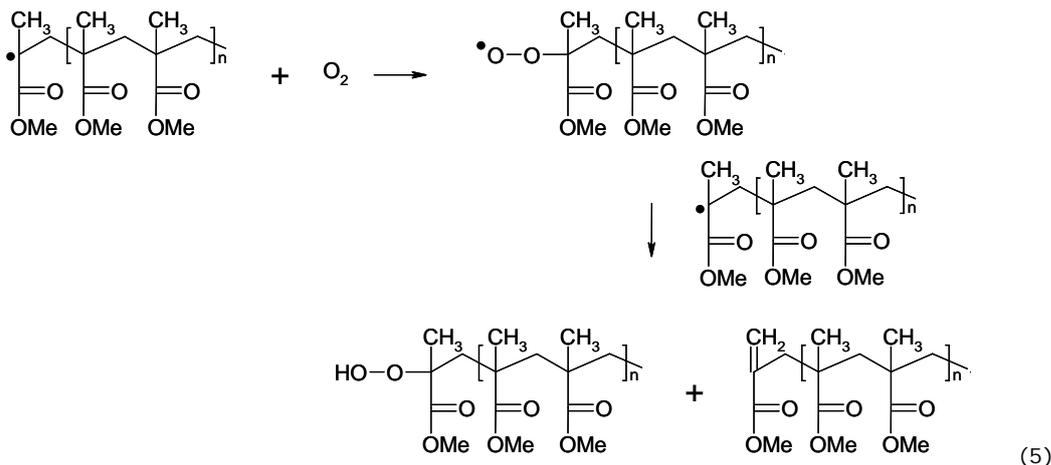
Le mécanisme de dégradation du poly(p-méthylstyrène) (PPMS) a également fait l'objet de différentes études [75]-[77]. Le produit majoritaire de dégradation du PPMS correspond au monomère (de 45% à 80% selon les études). Le mécanisme de dégradation du PPMS est similaire à celui du

PS : scission radicalaire de chaîne conduisant à la dépolymérisation et à la libération de monomères, transfert radicalaire intramoléculaire suivi d'une β -scission conduisant à la formation d'oligomères et transfert radicalaire intermoléculaire conduisant à une propagation du mécanisme de scission. Outre ce mécanisme, une réaction de réticulation impliquant le groupement méthyle et conduisant à la formation de structures réticulées stables jusque 400°C a été mise en évidence pour le PPMS.

Enfin, l'étude de la dégradation thermique des poly(méthyl)acrylates [78]-[83] et des polyacrylates [82]-[86] est largement reportée dans la littérature. La dégradation des poly(méthacrylates) et du polyméthylméthacrylate (PMMA) en particulier se fait par scission radicalaire aléatoire de la chaîne du polymère (4).

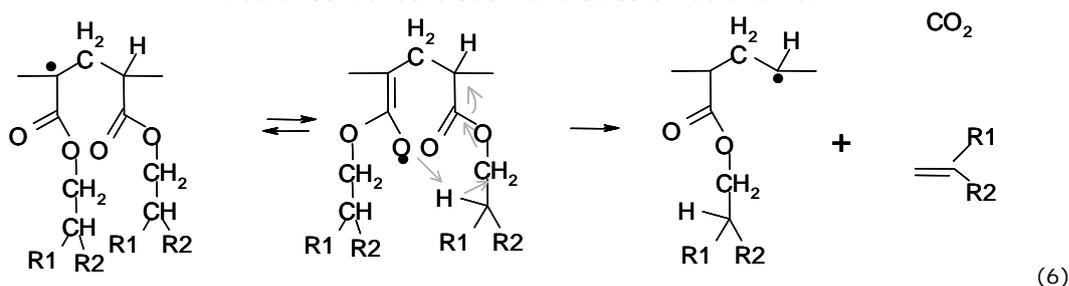


Sous atmosphère oxydante, la dégradation du PMMA est légèrement différente. Les radicaux issus de la scission de chaîne peuvent réagir avec O_2 pour former ROO^\bullet qui capte un hydrogène pour conduire à la formation de peroxydes (5). La dégradation de ces espèces s'accompagne de la formation de radicaux RO^\bullet et OH^\bullet très réactifs qui vont pouvoir accélérer la dégradation.



Le polyisobutylméthacrylate (PIBMA), qui est le méthacrylate utilisé dans cette étude, se décompose de façon similaire au PMMA [83].

Les polyacrylates, bien que présentant une formule proche des polyméthacrylates se dégradent de manière très différente. Des réactions de réticulation, la formation d'une quantité importante de fragments de chaînes courts et la libération d'alcool et de dioxyde de carbone sont les principales caractéristiques de la dégradation des polyacrylates. La dégradation du poly(2-ethylhexyl acrylate) (P2EHA) [83],[85] peut être expliquée par décomposition du groupement pendant à la chaîne selon la réaction (6) conduisant à la libération d'alcène et de CO₂. Le radical ainsi formé peut ensuite soit éliminer un proton, conduisant ainsi à la formation d'une insaturation, soit réticuler soit encore subir une scission de chaîne.



La comparaison de la stabilité thermique de la résine A et B (ou D et E) met en évidence que la substitution partielle du paraméthylstyrène (PMS) par l'isobutylméthacrylate (IBMA) conduit à une perte de la stabilité (diminution de la température maximale de dégradation de 30°C environ et de 8% de la masse résiduelle en fin de première étape). Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la stabilité thermique du PIBMA est inférieure à celle du PPMS (Figure 25). Il est toutefois intéressant de noter que la dégradation de la résine B (copolymère PMS/IBMA/2EHA) commence à plus haute température que la dégradation du PIBMA ($T_{\text{onset}}=267^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{max}}=298^{\circ}\text{C}$). Ce phénomène de stabilisation du copolymère par rapport aux homopolymères de référence a déjà été observé pour des copolymères à base d'acétate de vinyle et d'acrylate de butyle [87]. Il a été attribué à un phénomène de réticulation et/ou à une modification des cinétiques de dégradation.

La substitution de PMS par du styrène (comparaison des résines B et C ou des résines E et F) ne conduit pas à une différence significative en ce qui concerne la stabilité thermique du copolymère. Seule une perte de masse plus faible à l'issue de la première étape de dégradation est observée pour la résine à base de PMS. Ce phénomène peut être corrélé à la réticulation possible du PMS par comparaison avec le styrène.

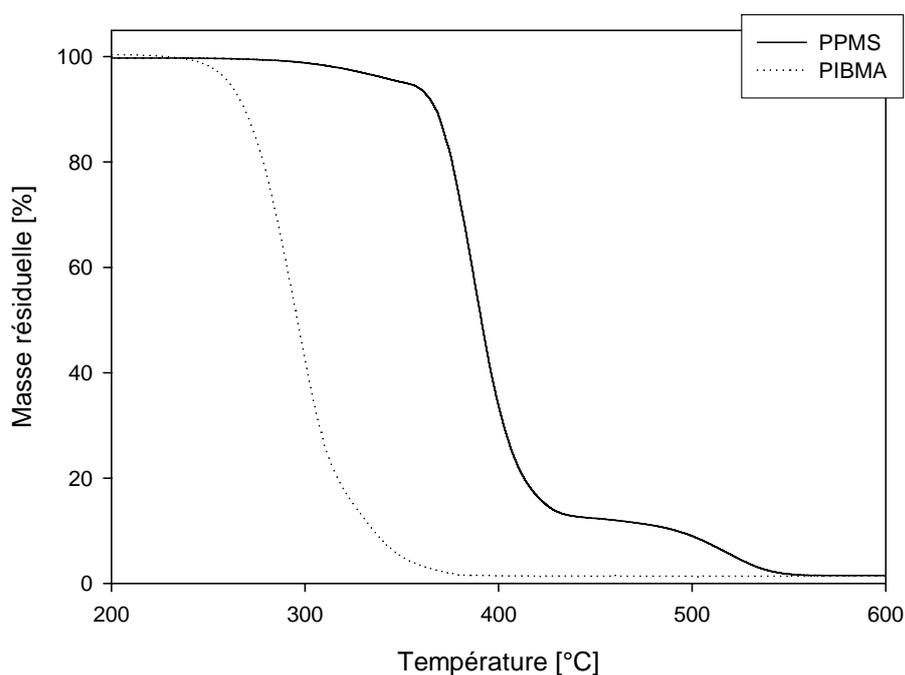


Figure 25. Analyses thermogravimétriques (sous air, 10°C/min) du PPMS et du PIBMA.

La comparaison de la stabilité thermique des résines A et D (ou B et E ou encore C et F ; résines possédant la même composition monomérique mais une structure moléculaire et un type d'écoulement différents) permet de mettre en évidence l'influence de la réticulation de la résine. Pour les résines à base PMS, la température de début de dégradation des résines réticulées est inférieure à celle des résines newtoniennes. Cependant, leur stabilité thermique à haute température est améliorée. Les résines à base de styrène ne présentent quant à elles pas de différence significative en fonction de leur réticulation.

Au cours du processus d'intumescence, la première étape est généralement attribuée à une réaction entre les espèces acides libérées par le polyphosphate d'ammonium et les composés carbonés de la formulation (polyol et/ou résine). La stabilité thermique des résines étant différente, leur réactivité vis à vis de la source acide (APP) sera différente. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

2.2.2.2 Etude des interactions liants / polyphosphate d'ammonium

Les interactions résine/APP sont dans un premier temps évaluées à l'aide de l'analyse thermogravimétrique. La Figure 26 et la Figure 27 présentent à

titre d'exemples les ATG des résines A et C, de l'APP et des mélanges résines(A ou C)/APP. Les ATG théoriques, obtenues par combinaison linéaire des ATG des résines et de l'APP sont également présentées. Le Tableau 6 rassemble les paramètres caractéristiques de la stabilité thermique des mélanges résine/APP.

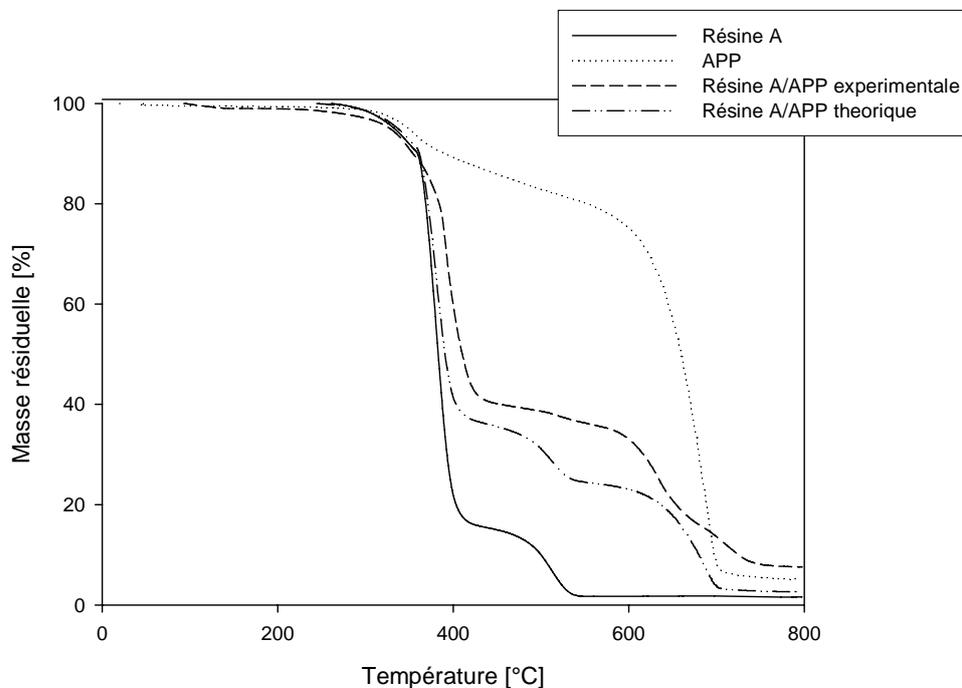


Figure 26. ATG de la résine A, de l'APP et du mélange résine A/APP (courbe expérimentale et théorique)

Quelle que soit la résine étudiée, deux étapes principales de dégradation sont observées respectivement entre 300 et 400°C et entre 500 et 700°C. Entre ces deux étapes, la dégradation du mélange résine/APP se fait lentement. Pour les résines à base de PMS, la seconde étape de dégradation correspond au recouvrement des deux étapes de dégradation. La température de début de dégradation (T_{onset}) est similaire quelle que soit la résine étudiée. La température correspondant au maximum de vitesse de dégradation est environ 40°C supérieure pour la résine A comparée aux autres résines. Par conséquent, il peut être supposé que l'utilisation d'une résine majoritairement constituée de PMS conduit à une réactivité plus importante avec l'APP et à la formation d'une structure plus stable à haute température (perte de masse correspondant à la première étape plus faible). Cette stabilisation thermique est également observée pour la deuxième étape de dégradation. La formation d'une structure thermiquement stable à haute température est un critère important à prendre en considération dans l'étude du processus d'intumescence puisque qu'il s'agit d'une condition nécessaire

mais non suffisante à l'obtention d'un système efficace. En effet, un système intumescent développe un bouclier thermique qui va protéger le matériau, si le système n'est pas thermiquement stable, le bouclier ne pourra jouer son rôle.

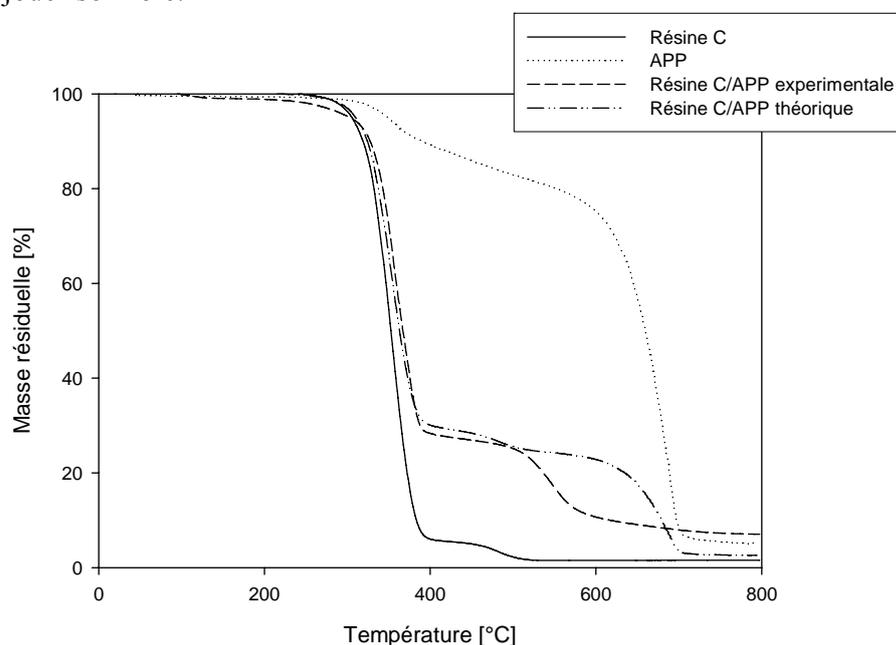


Figure 27. ATG de la résine C, de l'APP et du mélange résine C/APP (courbe expérimentale et théorique)

Tableau 6. Paramètres caractéristiques de la stabilité thermique des mélanges résines/APP

Résine	A	B	C	D	E	F	
1 ^{ère} étape	T_{onset} (°C)	324	313	334	327	305	310
	T_{max} (°C)	398	355	360	368	342	360
	T_{endset} (°C)	422	387	387	411	393	399
	Perte de masse (%)	59.2	62.8	70.0	55.0	55.7	73.3
2 ^{ème} étape	T_{onset} (°C)	577	580	510	668	520	501
	T_{max} (°C)	660	634	550	701	668	549
	T_{endset} (°C)	742	668	591	738	758	620
	Perte de masse (%)	25.7	22.4	14.9	17.6	34.0	16.9

Le calcul de la différence entre la courbe expérimentale et théorique apporte des informations complémentaires relatives à la réactivité résine/APP. Lorsque la courbe est positive, c'est à dire que la perte de masse réelle est supérieure à la perte de masse théorique, cela signifie que la réactivité entre la résine et l'APP conduit à une stabilisation thermique du matériau. Dans le cas inverse, une déstabilisation a lieu. Les courbes de différences de perte de masse pour les résines A à F sont présentées dans la Figure 28. Ces courbes confirment qu'une résine principalement constituée de PMS (résine A et D) permet une stabilisation thermique du système sur une large

gamme de température. Pour les résines D et E, une déstabilisation thermique est observée respectivement entre 300 et 415°C et entre 300 et 380°C. Ce phénomène est généralement observé dans le cas des formulations intumescentes et est attribué à l'effet catalytique de la source acide qui initie le processus d'intumescence. En terme de protection, cet effet peut être considéré comme bénéfique puisqu'il va permettre le développement de la structure intumescence plus rapidement et donc la protection du substrat dès le début de l'incendie. Les résines à base de styrène (C et F) ne permettent pas l'obtention à haute température d'une structure stable. Le polymère ne pourra pas dans ce cas contribuer à la formation de la couche intumescence.

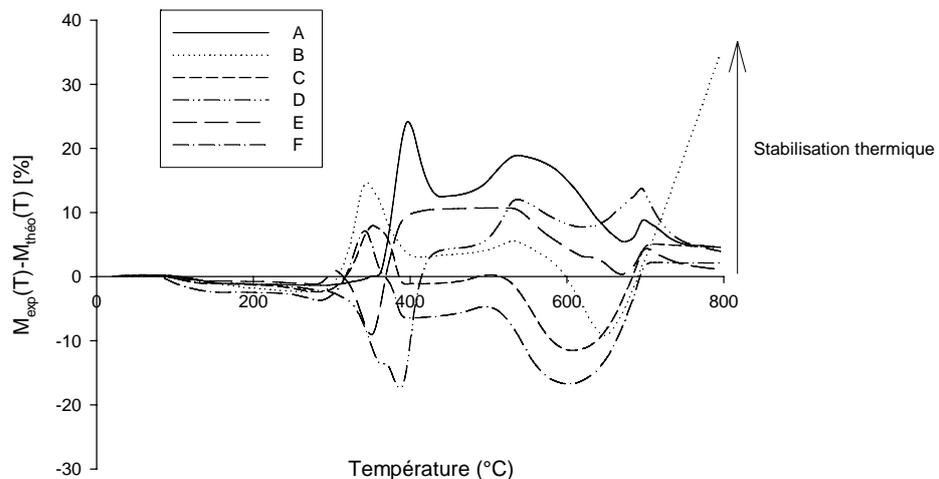


Figure 28. Courbes de différence de perte de masse des mélanges résines/APP

Afin de mieux comprendre les réactions mises en jeu et de proposer un mécanisme d'action, les mécanismes de dégradation des mélanges PPMS/APP et résine A/APP sont étudiés. Des traitements thermiques à différentes températures caractéristiques déterminées à l'aide des analyses thermiques sont mis en œuvre sur les mélanges afin de simuler la formation de la structure intumescence. Une analyse des résidus à l'aide de techniques spectroscopiques adaptées permet ensuite une caractérisation du phénomène de carbonisation.

La dégradation thermo-oxydante du mélange PPMS/APP (Figure 29) peut être décomposée en deux étapes : la première étape correspondant à une perte de masse de 57% entre 365 et 455°C et la deuxième étape entre 580 et 750°C conduisant à la formation d'un résidu thermiquement stable (3%). Comme précédemment observé pour la résine A (copolymère PMS/2EHA), la seconde étape est le résultat de deux étapes de dégradation qui se recouvrent.

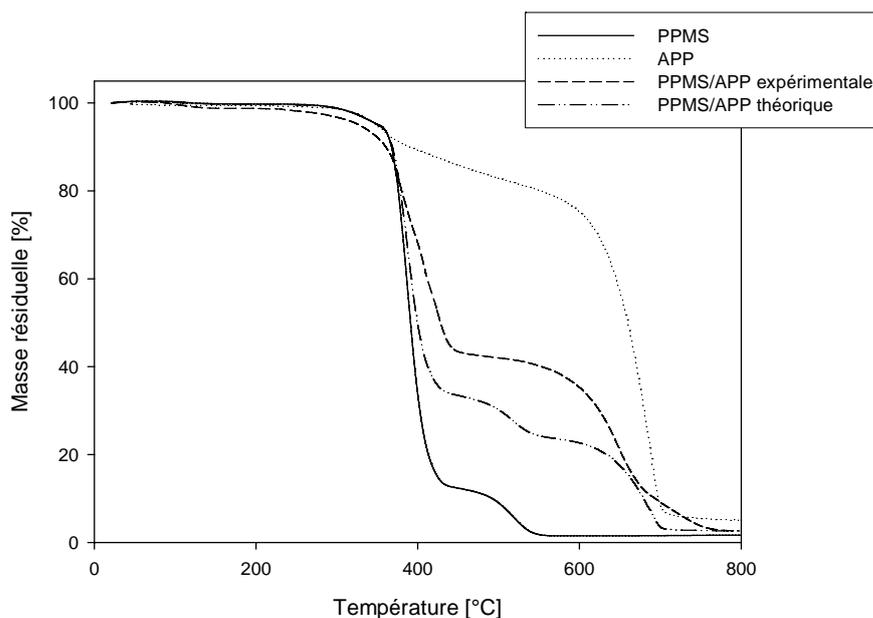


Figure 29. ATG du PPMS, de l'APP et du mélange PPMS/APP (courbe expérimentale et théorique)

Les spectres infrarouge, RMN ^{31}P et RMN ^{13}C des résidus en fonction de la température sont présentés respectivement dans la Figure 30, Figure 31 et Figure 32.

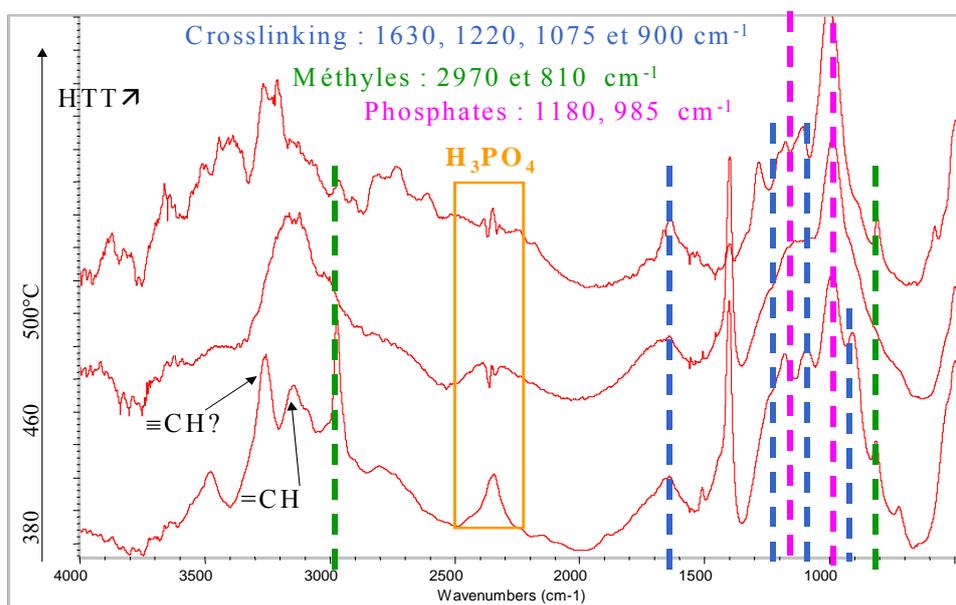


Figure 30. Spectres infrarouges des résidus obtenus après traitement thermique du mélange PPMS/APP (HTT : heat treatment temperature)

Les spectres infrarouges mettent en évidence dès 380°C l'apparition de bandes de vibrations dans la zone spectrale 850 – 1350 cm^{-1} qui correspond

à la région d'absorption des liaisons P-O. La raie observée à 985 cm^{-1} est attribuable à des espèces PO_2 et PO_3 dans des complexes phosphate-carbone [33]. Une large bande entre 1100 et 1300 cm^{-1} attribuable à des liaisons de type P-O-C dans le même type de complexes [88] est observée sur les spectres des résidus quelle que soit la température de traitement. L'APP joue donc un rôle important dans la carbonisation du système puisqu'il permet la formation de liaisons phosphates avec la structure carbonée.

Les analyses effectuées par RMN ^{31}P permettent de confirmer ces résultats. Pour une température de traitement thermique de 380°C , le spectre ^{31}P RMN présente deux pics : un pic fin centré à 0 ppm et un pic large centré autour de -20 ppm . La bande centrée à 0 ppm peut être attribuée à la présence d'orthophosphates substitués par 1 à 3 hydrogène et/ou 1 à 3 groupements alkyles [33]. La dégradation de l'APP conduit à la libération d'acide phosphorique. La présence de ce composé est par ailleurs mise en évidence par analyse FTIR. Les échantillons analysés par RMN ont subi un lavage à l'eau distillée. Les espèces détectées sont donc des espèces peu hydrolysables. Par conséquent, le pic à 0 ppm met en évidence l'apparition d'espèces phosphocarbonées aliphatiques. Le pic à -20 ppm est relativement large ce qui peut être corrélé à une distribution large des espèces et/ou à la formation d'une structure amorphe. D'autre part, le déplacement chimique (-20 ppm) correspond à des groupements intérieurs à une chaîne polyphosphate [42]. Dans les phosphates condensés, il existe en effet trois types de phosphates : ceux situés en bout de chaînes ($\delta=5\text{-}10\text{ppm}$), ceux situés à l'intérieur de la chaîne ($\delta=18\text{-}21\text{ppm}$) et enfin les points de réticulation ($\delta=30\text{-}40\text{ppm}$). La chaîne de l'APP est donc partiellement dégradée à cette température. Le spectre du mélange traité thermiquement à 460°C présente un pic fin centré autour de 0 ppm (orthophosphates organiques aliphatiques) et de quatre pics larges à -7 , -11 , -20 et -34 ppm . Ce massif de pics met en évidence la formation d'une structure de type phosphates condensés à haute température (fin de première étape de dégradation).

D'autre part, des réactions de réticulation sont mises en évidence par infrarouge, les vibrations situées à 1220 et 1075 cm^{-1} pouvant être attribuées à des cycles aromatiques tri- et/ou polysubstitués et celles localisées à 1630 et 900 cm^{-1} à des doubles liaisons conjuguées. Les groupements méthyles sont conservés dans la structure carbonnée à haute température ce qui met en évidence la participation de la résine à la formation de la structure thermiquement stable. En effet, alors que le spectre du mélange PPMS/APP traité à 380°C présente peu d'évolutions par rapport au spectre du PPMS [89], le spectre RMN ^{13}C du mélange traité à 460°C (Figure 32) présente

une bande de résonance plus large entre 100 et 150 ppm ce qui peut être corrélé à une condensation et une oxydation de la structure. D'autre part, la bande de résonance centrée à 21 ppm met en évidence la présence dans la structure phosphorée de groupements alkyls provenant du PPMS. Une participation de la résine à la formation de la structure phosphocarbonée est donc mise en évidence.

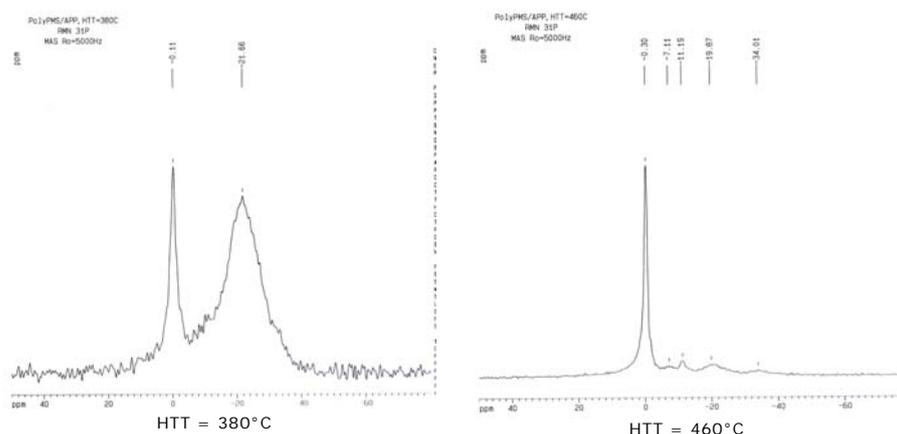


Figure 31. Spectres RMN ^{31}P des résidus obtenus après traitement thermique du mélange PPMS/APP (HTT : heat treatment temperature).

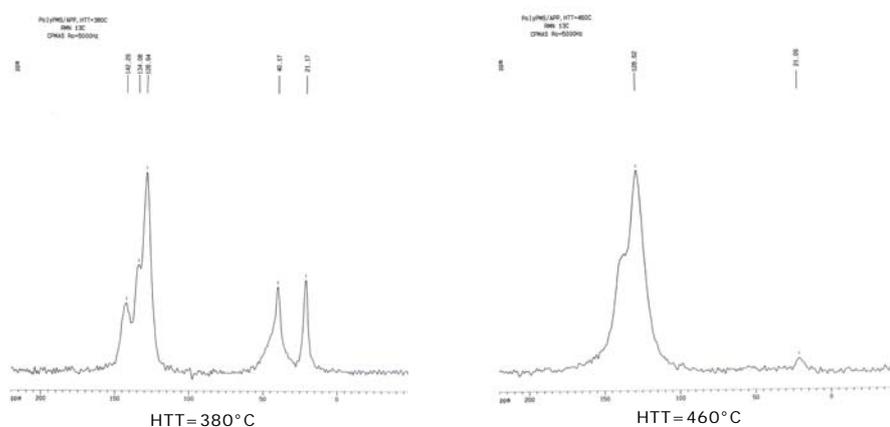


Figure 32. Spectres RMN ^{13}C des résidus obtenus après traitement thermique du polyPMS et du mélange PPMS/APP (HTT : heat treatment temperature)

Les différentes techniques d'analyses spectroscopiques mettent donc en évidence la formation d'une couche phosphocarbonée à partir de 380°C. Le PPMS réagit avec l'APP conduisant à la formation de cette structure phosphocarbonée thermiquement stable. Par ailleurs, des phénomènes de réticulation sont également mis en évidence. L'emploi de ce type de polymère comme liant dans une peinture intumescente apparaît favorable dans

la mesure où ces deux phénomènes vont conduire à la formation d'une structure thermiquement stable. Cette dernière pourra servir de bouclier protecteur dans le cadre d'une protection au feu par un mécanisme d'intumescence.

Le mécanisme de dégradation du mélange résine A/APP est également étudié. Les spectres infrarouge et RMN des résidus sont rassemblés dans la Figure 33 et dans la Figure 34.

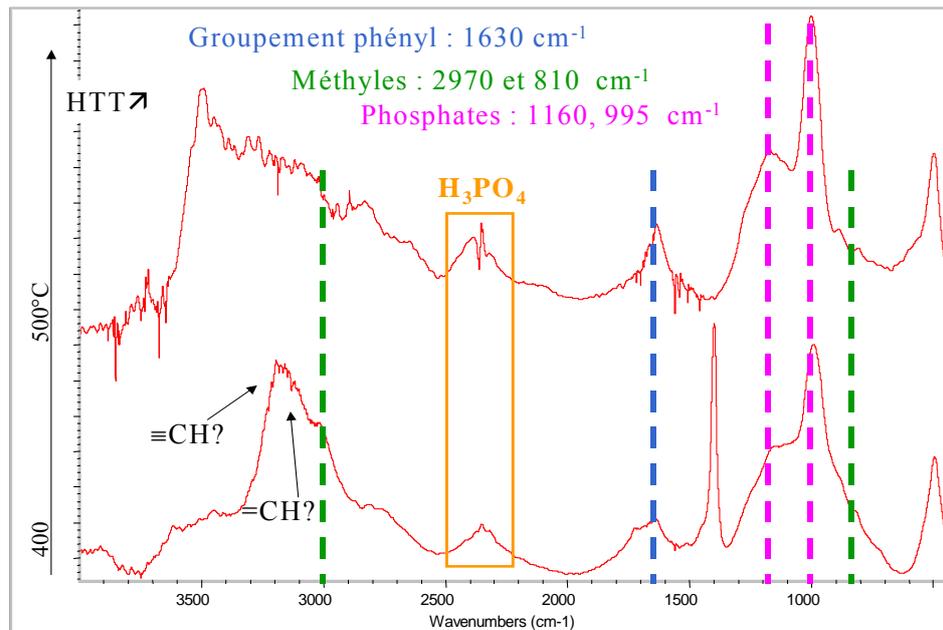


Figure 33. Spectres infrarouges des résidus obtenus après traitement thermique du mélange PMS/2EHA 50/50 + APP (HTT : heat treatment temperature).

Comme précédemment observé dans le cas du PPMS, l'étape majeure de décomposition du mélange résine A/ APP conduit à la formation d'une structure phosphorée condensée. D'autre part, la bande relativement large du spectre RMN ^{31}P met en évidence l'amorphisation de cette structure. Cette structure maintient également des chaînes du polymère puisque le spectre RMN ^{13}C présente une bande de résonance centrée autour de 20 ppm.

Il est mis en évidence que la composition monomérique a une influence importante sur la réactivité de la résine vis à vis des composants du système intumescent et vis à vis de l'APP en particulier. Une résine à base de PMS pourra participer au phénomène d'intumescence en créant une structure phosphocarbonée stable à haute température.

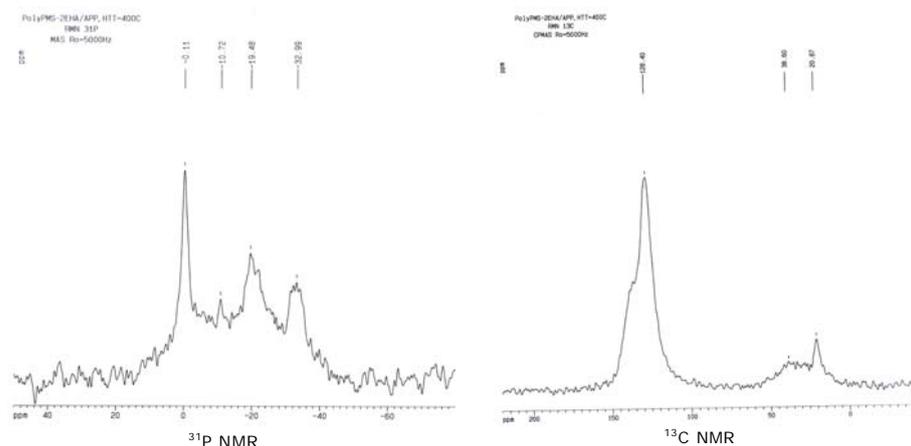


Figure 34. Spectres RMN ^{13}C des résidus obtenus après traitement thermique du PMS/2EHA 50/50 et du mélange PMS/2EHA 50/50 + APP (HTT : heat treatment temperature)

L'approche chimique du phénomène d'intumescence est nécessaire mais non suffisante. En effet, l'intumescence est un processus dynamique au cours duquel il y a effectivement réactions chimiques entre les différents constituants de la formulation mais se produisent également des phénomènes physiques tels que l'expansion de la structure carbonée ou encore l'évolution de ces propriétés visco-élastiques. Ces derniers vont dicter la structure de la couche protectrice obtenue et donc les performances du système intumescent. En effet, l'inflammabilité de matériaux intumescents a été corrélée aux propriétés structurales du bouclier protecteur. En particulier, l'influence de la taille des pores sur le caractère isolant du *char* a été étudiée par Gibov et al. [90]. L'étude du comportement viscoélastique dynamique des résines, des mélanges résines/APP et des formulations intumescents développées à base de ces résines fait donc l'objet du paragraphe suivant.

2.2.2.3 Etude du comportement viscoélastique

L'efficacité d'un système intumescent dépend de son habilité à gonfler et à développer une structure multicellulaire. Une des caractéristiques principales du bouclier intumescent est sa porosité. Cette dernière va dépendre de la manière dont le processus d'intumescence va se développer. Le gonflement est dû à la diffusion lente des gaz de dégradation du système dans une matrice carbonnée partiellement dégradée. L'influence des propriétés viscoélastiques de cette matrice dans la zone de développement de l'intumescence apparaît ainsi comme une évidence.

L'expansion dynamique des formulations intumescentes développées à partir des résines A à D est reportée dans la Figure 35. Cette mesure est réalisée dans des conditions qui permettent non seulement de prendre en compte le gonflement mais également les propriétés mécaniques du bouclier intumescent puisque la mesure se fait sous charge. Quelle que soit la résine étudiée, un bouclier protecteur stable est formé à haute température (350-500°C). Dans le cas des formulations à base de résines newtoniennes (résines A, B et C), le gonflement est faible. La peinture à base de résine B présente cependant le gonflement le plus important. Lorsqu'une résine réticulée est ajoutée à la résine newtonienne, le gonflement augmente de façon importante.

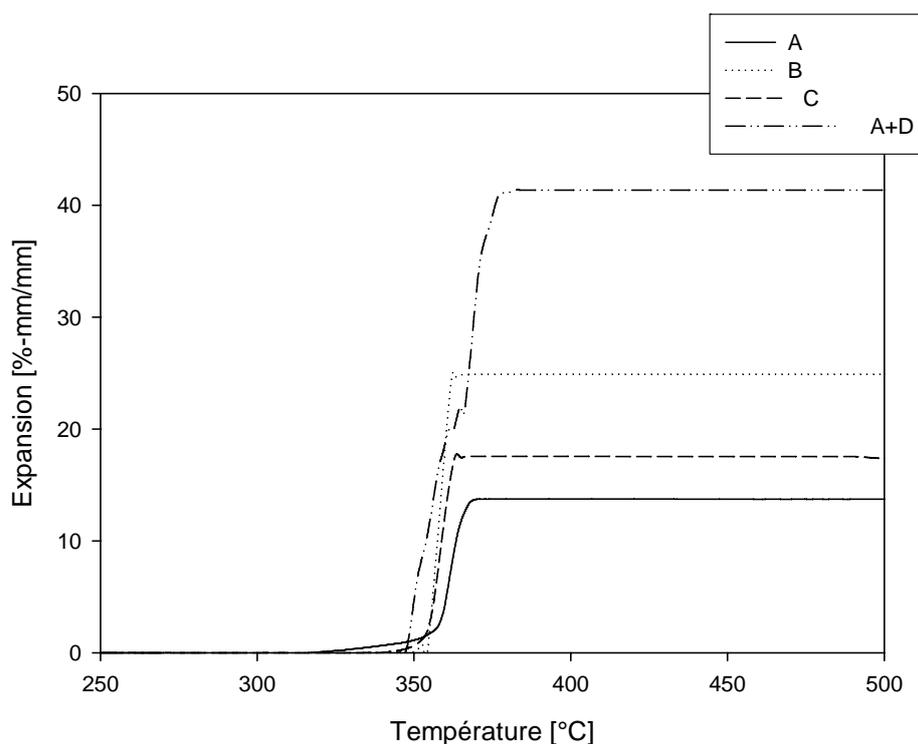


Figure 35. Expansion dynamique des formulations intumescentes développées à partir des résines A à D

La température de début de gonflement des peintures intumescentes est de l'ordre de 350°C. Cette température est indépendante de la résine utilisée dans la formulation. La Figure 36 met en évidence que le gonflement peut être corrélé à la température de début de dégradation soit de la mélamine soit du dipentaerythritol.

Le dipentaerythritol joue le rôle d'agent de carbonisation dans le système intumescent et sa réactivité avec l'APP est mise en évidence par analyses thermogravimétriques (Figure 37). Il a été montré [91]-[93] que l'APP et le pentaerythritol réagissaient entre 190 et 280°C pour former des

esters d'acide phosphorique, pyrophosphorique et polyphosphorique. A plus haute température, la dégradation des esters conduit à la condensation de la structure [94]. Cette dernière est donc constituée de molécules polyaromatiques de quelques cycles sans orientation particulière. Cette phase nématique (mésophase) est constituée de microdomaines sphériques, au sein desquels des interactions entre les nuages électroniques délocalisés des cycles carbonés ont lieu. Cette mésophase présente une anisotropie de structure idéale pour le développement de la structure intumescence. A plus haute température, une organisation du système a lieu et conduit à la fissuration de la structure.

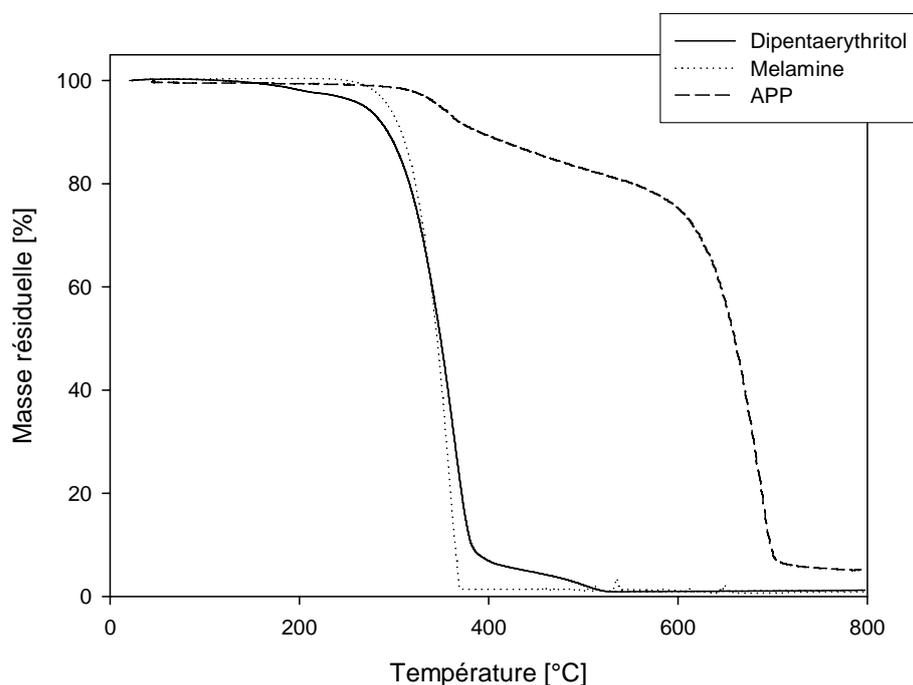


Figure 36. Analyse thermogravimétrique des additifs du système intumescent (10°C/min, sous air)

Le dipentaerythritol ne participe pas directement au gonflement de la structure (qui peut donc être directement corrélé à la température de dégradation de la mélamine) mais participe à la formation d'une structure « adaptée » au développement du processus d'intumescence.

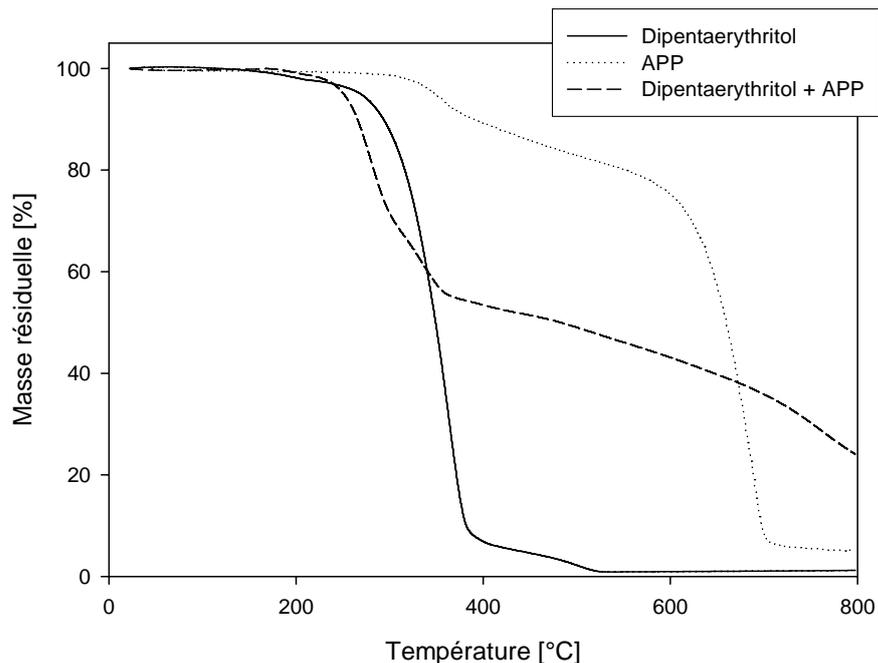


Figure 37. ATG du DiPER, de l'APP et du mélange DiPER/APP

Afin de comprendre dans quelle mesure l'amplitude du gonflement des peintures varie en fonction de la résine utilisée, la viscosité dynamique des résines, des mélanges résines/APP et des peintures intumescentes est étudiée en fonction de la température.

2.2.2.3.1 Etude du comportement viscoélastique des liants

La Figure 38 rassemble l'évolution de la viscosité dynamique des résines en fonction de la température. La viscosité cinématique se caractérise par un temps d'écoulement alors que la viscosité dynamique correspond plus directement à la réalité physique mais sa mesure en est plus complexe. Quelle que soit la composition monomérique des résines, la viscosité est faible (à titre d'exemple, la viscosité dynamique à 20 °C sous la pression atmosphérique normale de l'eau est de 0.001 Pa.S, celle du miel varie entre 5 et 50 Pa.S). La viscosité diminue en fonction de la température ce qui caractérise le comportement de polymères thermoplastiques. Aucun phénomène de réticulation n'est observé dans la zone correspondant au développement de l'intumescence. Les résines newtoniennes (dont la viscosité ne dépend pas du cisaillement appliqué) présentent une viscosité plus faible dans la zone 180-280°C que les mélanges de résines. Le mouvement des chaînes nécessite dans le cas des résines réticulées, une rétraction préalable des ramifications hors du milieu environnant, trois contributions à la visco-

sité se superposent alors : frottement, enchevêtrements et rétraction. La viscosité est donc plus élevée que pour un polymère linéaire.

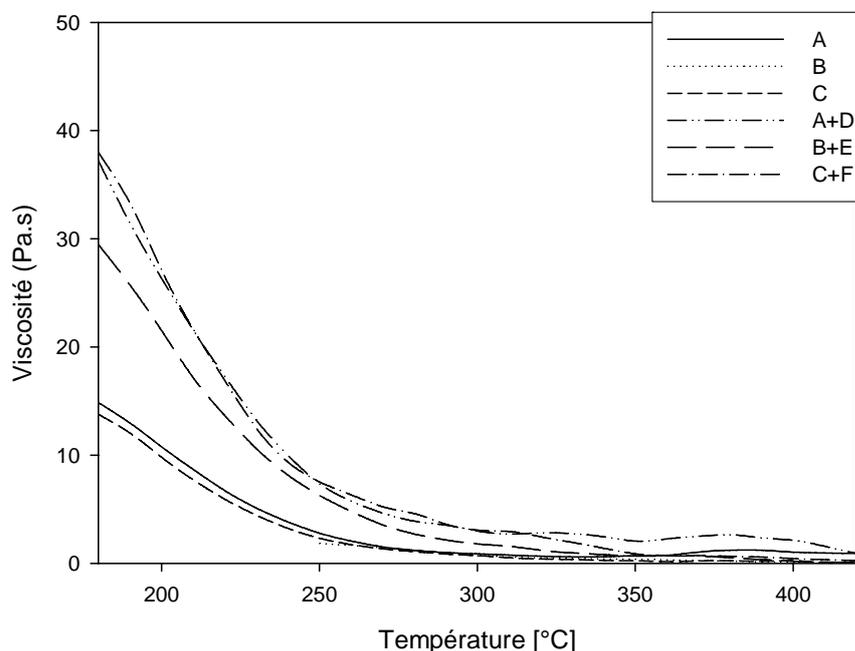


Figure 38. Viscosité dynamique complexe des résines en fonction de la température

2.2.2.3.2 Etude du comportement viscoélastique des mélanges résines/APP

L'évolution de la viscosité dynamique des mélanges résines newtoniennes/APP en fonction de la température est présentée dans la Figure 39. Quelle que soit la résine, la viscosité décroît de façon importante jusqu'à 300°C. Ce phénomène peut être rapproché du comportement viscoélastique des résines seules qui présentent un caractère thermoplastique. A cette température, la dégradation du système est faible (perte de masse inférieure à 5%). Le comportement observé est donc celui d'un polymère fondu chargé ce qui explique les valeurs de viscosité plus importantes observées dans le cas des mélanges (variation de 300 à 50 Pa.s).

Le mélange résine C/APP présente une viscosité faible entre 300 et 400°C, c'est à dire dans la zone de développement de l'intumescence. Ce résultat est en accord avec l'étude des interactions résine C/APP qui avait mis en évidence une faible réactivité du système dans cette zone de température. A partir de 385°C environ, la viscosité augmente de façon importante. Cette température correspond à la fin de la première étape de dégradation du mélange. Ce phénomène peut donc être attribué à la formation d'une structure condensée (phénomène de carbonisation).

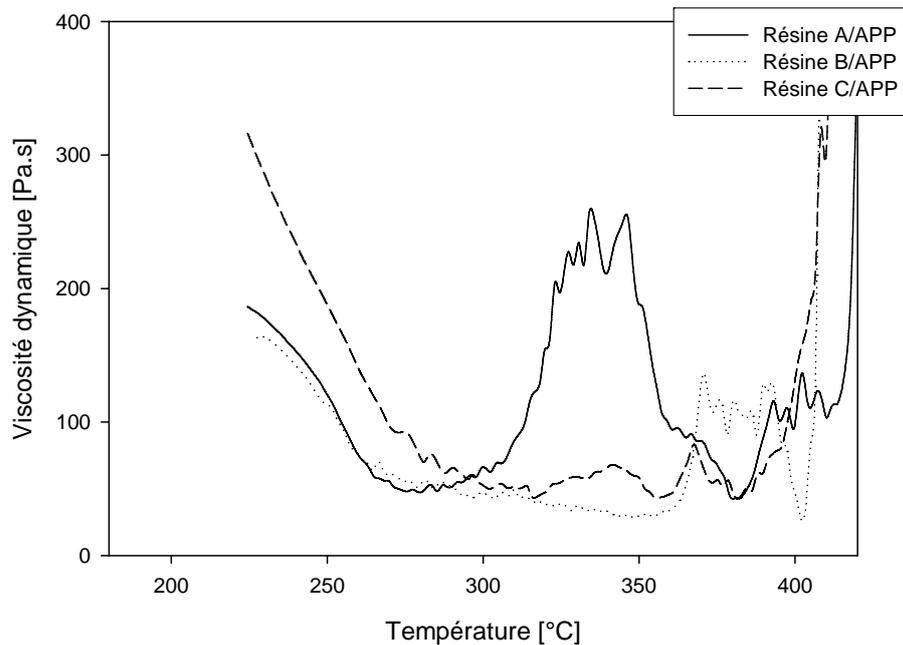


Figure 39. Viscosité dynamique complexe des mélanges résines/APP en fonction de la température.

Contrairement au mélange résine C/APP, les mélanges résines A et B/APP présentent respectivement dans la zone 300-370°C et 360-400°C un large pic de viscosité. L'intensité de ce pic est plus importante dans le cas de la résine A (plateau à 220Pa.s). Ceci peut être corrélé à la réactivité entre les copolymères à base de PMS et l'APP précédemment étudiée. Dans ce cas, le comportement viscoélastique du mélange ne correspond plus à la simple addition du comportement du polymère et de sa charge mais correspond au comportement d'un « nouveau » matériau résultat de réaction entre le polymère et la charge. D'autre part, de façon similaire au mélange résine C/APP, la viscosité dynamique croît de façon importante à partir de 400°C pour le mélange à base de résine B et à partir de 420°C pour le mélange à base de résine A. Ce phénomène correspond également à la condensation de la structure.

2.2.2.3.2 Etude du comportement viscoélastique des formulations intumescentes

Les courbes de viscosité en fonction du temps des peintures intumescentes sont rassemblées dans la Figure 40. Quelle que soit la peinture étudiée, le mécanisme de carbonisation a lieu en deux étapes situées dans les gammes de températures 270-320°C et 320-350°C.

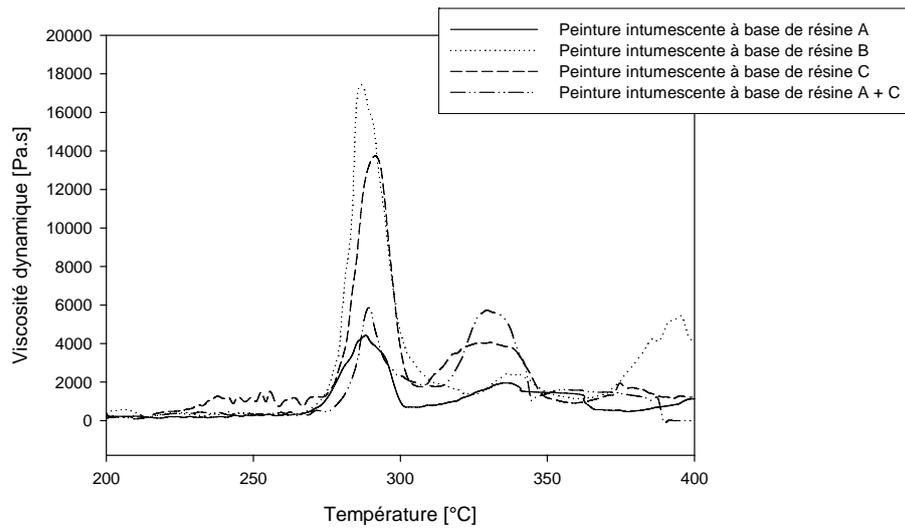


Figure 40. Viscosité dynamique complexe des mélanges résines/APP en fonction de la température.

La dégradation des peintures intumescentes est un phénomène complexe qui résulte de nombreuses réactions successives, parallèles ou compétitives illustrées ci-après. La zone de température 270-320°C correspond à la deuxième étape de dégradation des peintures intumescentes (Figure 41).

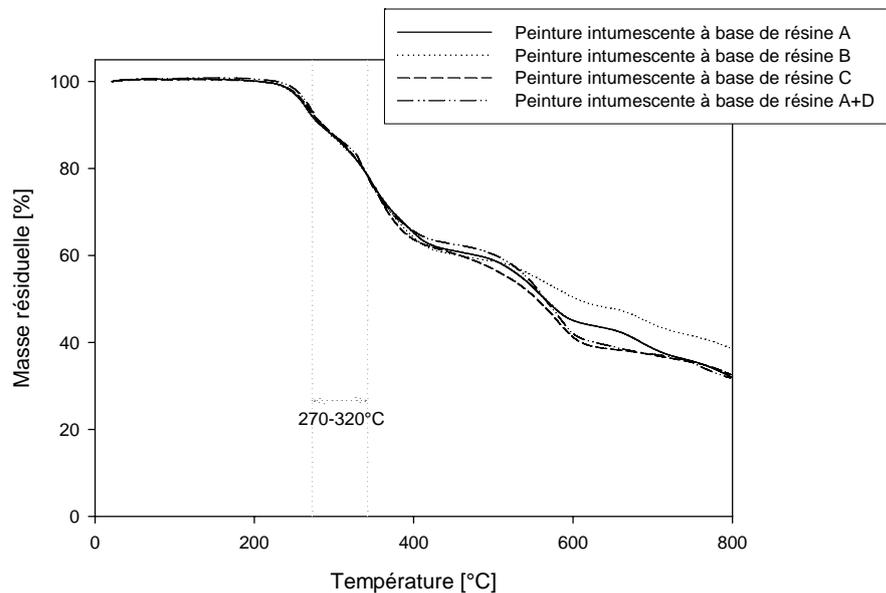
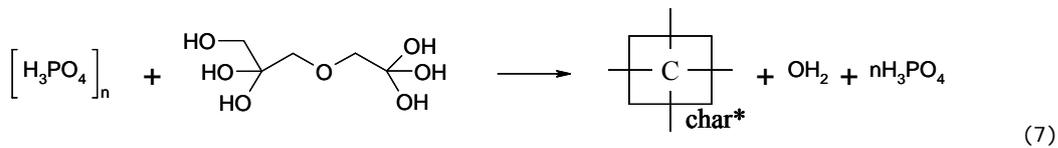


Figure 41. Analyse thermogravimétrique des peintures intumescentes (10°C/min, sous air).

Dans cette zone de température, la perte de masse résulte principalement des réactions de phosphorylation entre l'agent source de carbone (dipentae-

rythritol) et l'APP (Figure 37) qui conduit à la libération d'eau et à la réticulation du système (7).



*char** : structure carbonée

Cette réaction est indépendante de la résine étudiée puisque que le système diPER/APP est présent majoritairement dans toutes les peintures. Cela explique pourquoi la zone de température dans laquelle se produit ce phénomène est similaire quelle que soit la peinture étudiée.

Le deuxième pic de viscosité se situe dans la zone de température correspondant à la réactivité entre résine et APP (Tableau 6). D'autre part, il a précédemment été mis en évidence que le gonflement se produisait quelle que soit la résine à 350°C environ. Le deuxième pic de viscosité demande donc une attention particulière.

La peinture présentant l'expansion la plus élevée dans les conditions du rhéomètre est celle qui a été formulée à partir du mélange résine réticulée + résine newtonienne. Cette peinture présente également le pic de viscosité le plus intense sur la zone 320-350°C. De même, la peinture intumescence à base de résine B présente une expansion plus importante que celle à base des résines A ou C. Il apparaît donc clairement que l'expansion est d'autant plus importante que la viscosité de la peinture est élevée dans la zone de température correspondant au développement de l'intumescence. Cette corrélation apparaît cependant évidente dans la mesure où l'expansion résulte d'une diffusion lente des gaz dans la matrice carbonnée. Si celle-ci présente une viscosité élevée, les gaz vont pouvoir être piégés, si la viscosité est faible, ils vont alimenter la flamme.

Le processus d'intumescence a donc été étudié selon une double approche. Dans un premier temps, les réactions chimiques entre les différents constituants de la formulation ont été étudiées. Puis, dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés viscoélastiques de la structure intumescence. Dans une troisième partie, les propriétés d'isolation thermique des peintures intumescences seront évaluées afin de pouvoir corréler ces différentes études et ainsi mieux comprendre les paramètres clés du processus d'intumescence.

2.2.2.4 Résistance au feu des peintures intumescentes

Les profils de température à l'interface peinture / substrat métallique dans les conditions du cône calorimètre sous 35kW/m^2 sont rassemblés dans la Figure 42. Les photos des résidus obtenus après essais sont présentées dans la Figure 43.

La forme des profils est similaire pour toutes les formulations : la température augmente rapidement pendant les 200 premières secondes (120°C/min) avant de se stabiliser pour atteindre un plateau. Dans ces conditions, la peinture intumescente est stable pendant un temps supérieur à 20 minutes (durée de la mesure). La température du plateau peut être considérée comme le paramètre permettant de caractériser le rôle protecteur du revêtement. Plus cette température est faible, plus la peinture sera performante.

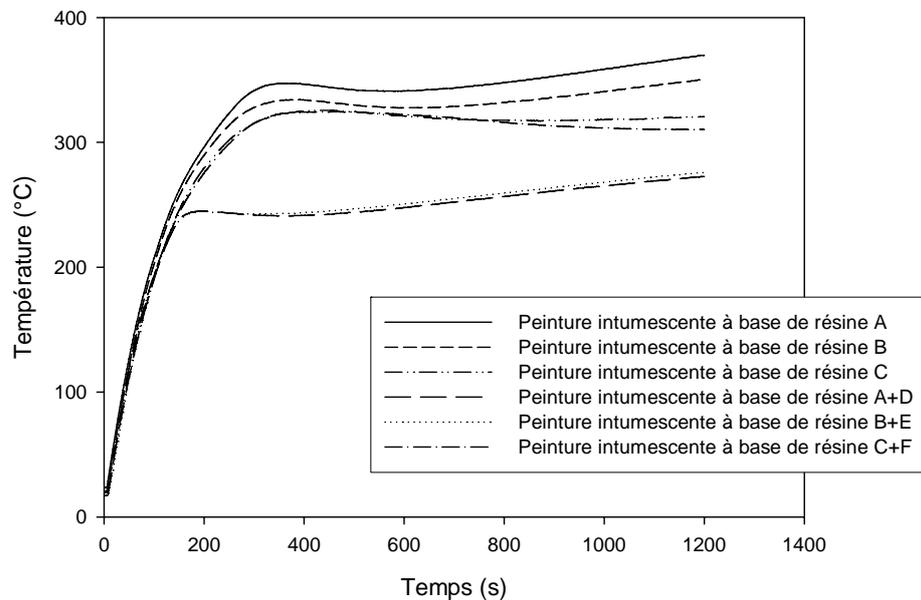


Figure 42. Profils de température à l'interface peinture intumescente / substrat métallique dans les conditions du cône calorimètre.

En ce qui concerne les peintures formulées à base de résines newtoniennes, les performances de la peinture à base de résine C sont légèrement supérieures à celles des peintures à base des résines A ou B. L'observation des échantillons après essais met en évidence un gonflement supérieur des peintures à base des liants B et C par rapport à celle de A qui ne s'expand pratiquement pas. Ces résultats sont en accord avec les mesures de gonflement des peintures dans les conditions du rhéomètre (10°C/min) (Figure 35). La différence entre la température plateau de ces trois peintures est ce-

pendant relativement faible (30°C) et se situe dans le domaine de grandeur de l'erreur expérimentale.

Peinture Intumescente à base de résine A



Peinture Intumescente à base de résine C



Peinture Intumescente à base de résine A+D



Figure 43. Résidus obtenus après 20 min d'exposition à une irradiance de 35kW/m² dans les conditions du cône calorimètre (35kW/m²).

Lorsqu'une résine réticulée est ajoutée à la résine newtonienne, une amélioration significative des performances est observée. Ce phénomène est particulièrement important pour les peintures formulées à base de copolymères synthétisés à partir de PMS (résines A, B, D et E). La température du plateau diminue de 100°C environ. Il apparaît donc que l'ajout d'une résine réticulée à la formulation permet une expansion beaucoup plus importante de la peinture (Figure 43) et donc permet d'améliorer les performances.

Un flux de 35kW/m² correspond à un début d'incendie (Figure 44). Un état stationnaire est rapidement atteint (mis en évidence par le plateau). Une augmentation de débit calorifique pourrait entraîner une dégradation superficielle de la couche intumescente. C'est pourquoi des mesures ont été effectuées sous un flux de chaleur de 75kW/m². La Figure 45 compare les profils de température obtenus sous irradiance de 35 et 75 kW/m² dans le cas de la peinture intumescente à base de résines A+D.

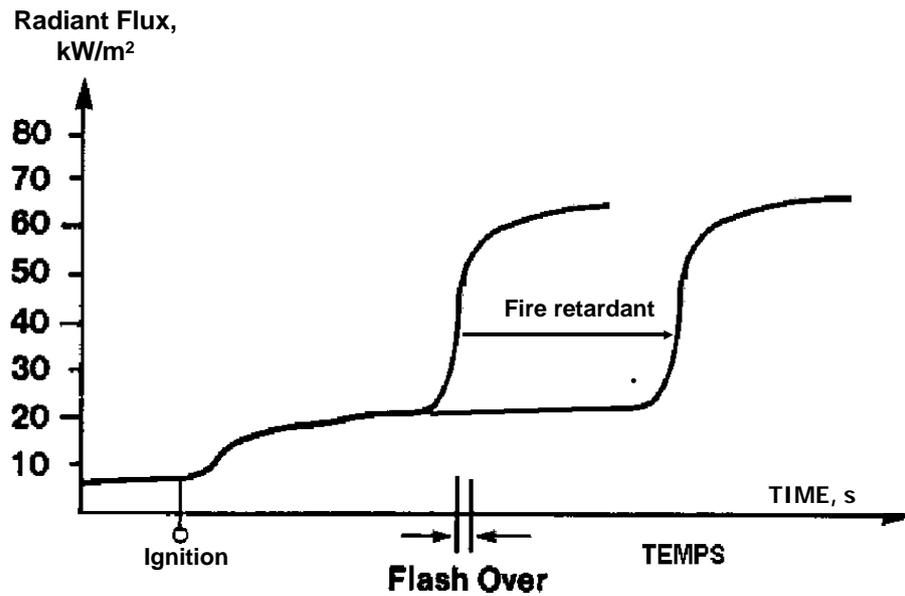


Figure 44. Variation du flux de chaleur en fonction du degré d'avancement (ou du temps) d'un incendie.

Les profils de température obtenus à l'interface peinture / substrat sont similaires sous irradiance de 35 et de 75 kW/m² jusqu'à 400 sec environ. Pour un temps supérieur, alors que sous une irradiance de 35kW/m² un plateau est atteint, sous une irradiance de 75kW/m², la température atteint un pseudo-palier avant d'augmenter de nouveau de façon importante entre 400 et 650°C (40°C/min). La température augmente ensuite de façon plus lente à une vitesse de 5 à 10°C/min.

Entre $t=0$ et $t=400$ sec, le processus d'intumescence se développe pour conduire à la formation d'une structure expansée de couleur noire (Figure 43). L'apparition d'un pseudo-palier peut être expliquée par deux phénomènes. D'une part, le processus qui conduit à l'intumescence est un processus endothermique. D'autre part, la structure intumescence, une fois formée, présente un caractère isolant important et protège le substrat de la source de chaleur. La seconde phase d'augmentation brutale de température s'explique par le fait que la réaction endothermique conduisant à la formation de la structure intumescence s'arrête. La masse moléculaire du *char* est devenue très élevée. Ce *char* se dégrade pour former une structure blanche principalement minérale (Figure 46). Cette réaction de dégradation est exothermique et conduit à une destruction partielle du caractère isolant de la structure intumescence. Cette destruction conduit à la présence de fissures dans la structure protectrice, fissures dans lesquelles des échanges de chaleur et de matière peuvent avoir lieu.

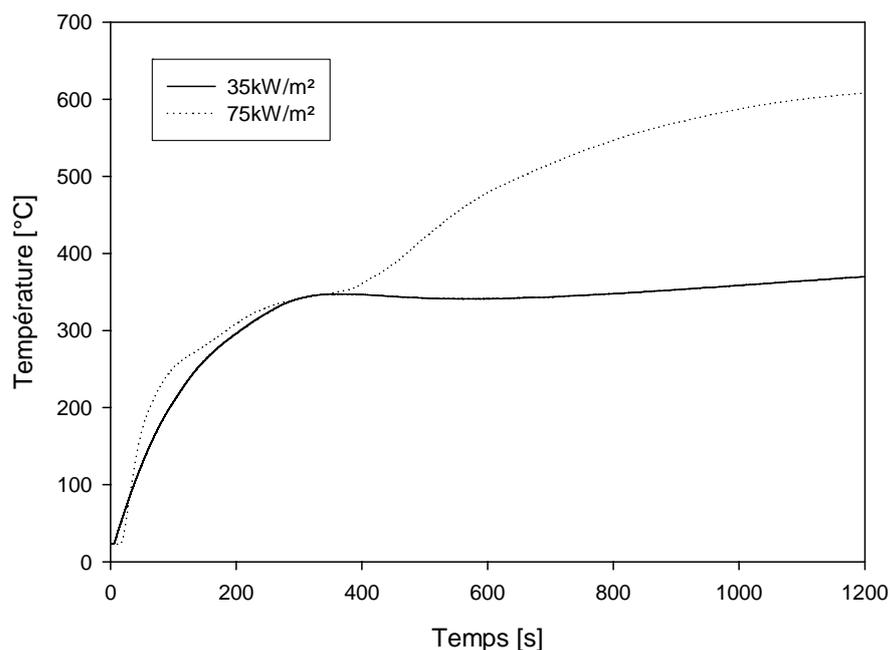


Figure 45. Profils de température à l'interface peinture intumescente à base de résines A+D / substrat métallique dans les conditions du cône calorimètre (35 et 75kW/m²).



Figure 46. Résidu obtenu après 20 min d'exposition à une irradiance de 75kW/m² dans les conditions du cône calorimètre (Peinture intumescente à base de résine A+D).

2.2.2.5 Approche statistique du phénomène d'intumescence – L'analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales est utilisée afin de mettre en évidence les corrélations pouvant exister entre les différents paramètres caractéristiques des résines, des mélanges résine/APP et des peintures intumescentes. Cette analyse est une technique d'analyse factorielle qui traite des

tableaux de nombres et remplace un tableau difficile à lire par un tableau plus simple à lire qui soit une bonne approximation de celui-ci.

Les différents facteurs qui ont été discutés dans les paragraphes précédents et les variables retenues pour l'ACP sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Facteurs et variables correspondantes retenus pour l'ACP

Facteur	Variable
Composition monomérique	%Styrène (%STY)et %PMS
Stabilité thermique de la résine	Température du maximum de dégradation de la résine ($T_{max}(résine)$) et perte de masse correspondante (RW(résine))
Stabilité thermique du mélange résine/APP	Température du maximum de dégradation du mélange résine/APP ($T_{max}(résine/APP)$) et perte de masse correspondante (RW(résine/APP))
Interaction résine/APP	Température du maximum de la courbe de perte de masse ($T_{max}(\Delta M)$) et valeur correspondante (ΔM_{max}). Intégrale de la courbe de perte de masse en fonction du temps pour la première (INT1) et la deuxième étape (INT2)
Paramètres viscoélastiques	Gonflement de la peinture intumescence (EXP) et viscosité maximale du premier (VISCO1) et du second pic (VISCO2)
Résistance au feu	Température du plateau à 35kW/m ² ($T_{plateau}$)

L'ACP effectue une analyse d'un nuage de points variables et mesure une distance entre deux variables. Cette distance est telle que si deux variables mesurent la même chose, les deux points-variables sont à une distance nulle. Dans le cas d'une corrélation linéaire opposée (anti-corrélation), les deux points-variables seront le plus éloignés possible l'un de l'autre.

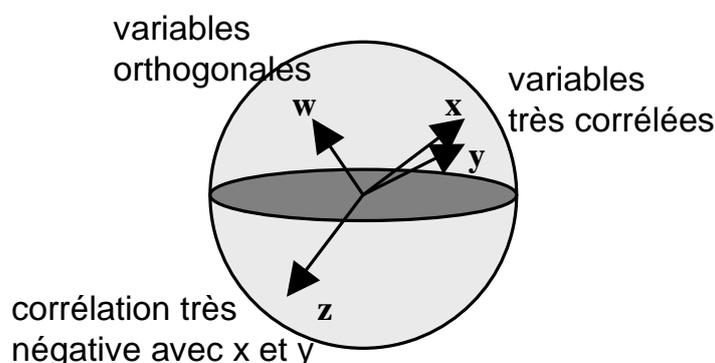


Figure 47. Nuage des points-variables en ACP

Pour une représentation plus lisible, le nuage de points-variables est projeté dans un plan factoriel qui va nous donner la plus grande information possible sur les liaisons des variables ou plus précisément sur les angles entre variables donc sur les corrélations. On obtient alors le cercle de corrélations présenté dans la Figure 48.

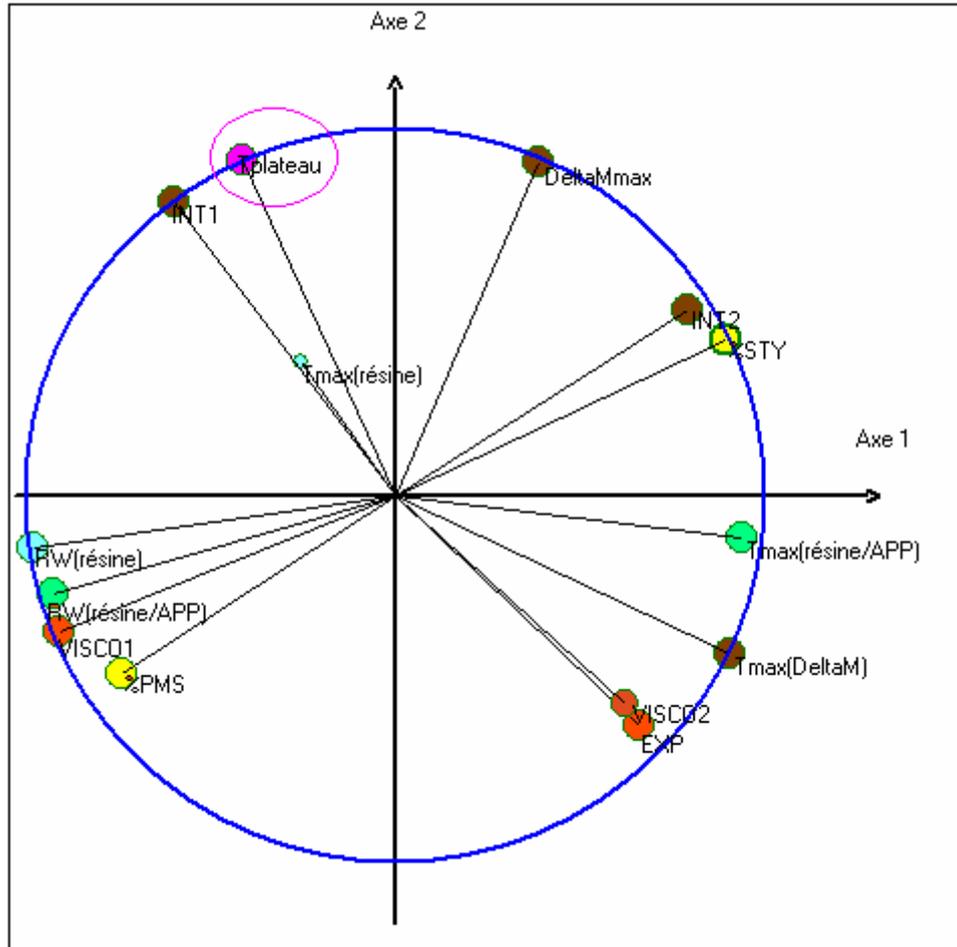


Figure 48. Cercle de corrélations pour les paramètres des peintures intumescentes.

La température plateau obtenue dans les conditions du cône calorimètre (35kW/m^2) est le paramètre que nous souhaitons optimiser. En effet, plus ce paramètre sera faible, meilleures seront les performances de la peinture intumescente. L'analyse du cercle de corrélation met clairement en évidence que les paramètres viscoélastiques et la réactivité de la résine vis à vis de l'APP sont les facteurs les plus corrélés à la résistance au feu. En particulier, une forte corrélation existe entre le taux d'expansion et la viscosité maximale du deuxième pic, alors que la température plateau est anti-corrélée à ces paramètres. Ainsi, une viscosité plus élevée dans la zone de température correspondant au développement de l'intumescence permet une expansion plus importante et donc une meilleure isolation thermique. D'autre part, l'intégrale de la courbe de perte de masse en fonction du temps au cours de la première étape (qui correspond à la zone de température de développement de l'intumescence) est corrélée à la température plateau. Plus la résine et l'APP régiront dans cette zone de température, plus la

température plateau sera élevée et donc moins bonne sera la protection. Ceci s'explique en effet car dans un système intumescent, il est nécessaire dans une première étape que l'APP induise une déstabilisation thermique du système pour pouvoir être efficace le plus rapidement possible.

D'autre part, on note une corrélation entre INT2 et le pourcentage de PMS contenu dans la résine (ou une anti-corrélation entre INT2 et le pourcentage de STY de la résine), ceci corrobore les résultats précédemment présentés, à savoir une meilleure réactivité des résines à base de PMS comparée à celle à base de styrène.

La technique ACP s'applique bien quand les liaisons entre les variables sont bien mesurées par le coefficient de corrélation. Les conditions idéales de l'utilisation de l'ACP sont des variables liées linéairement, avec des distributions symétriques. Il est donc nécessaire d'être prudent quant à ces deux paramètres. De plus, le choix des axes de représentation s'appuyant sur le pourcentage cumulé d'inertie est utilisé. Ces pourcentages sont étroitement liés au bruit blanc (variables non corrélées), une analyse plus précise des corrélations est donc nécessaire.

Dans ce cadre, la Figure 49 présente les droites de corrélations entre INT1 et VISCO2 et la température au plateau. Il est mis en évidence que la corrélation est, pour ces deux paramètres, acceptable.

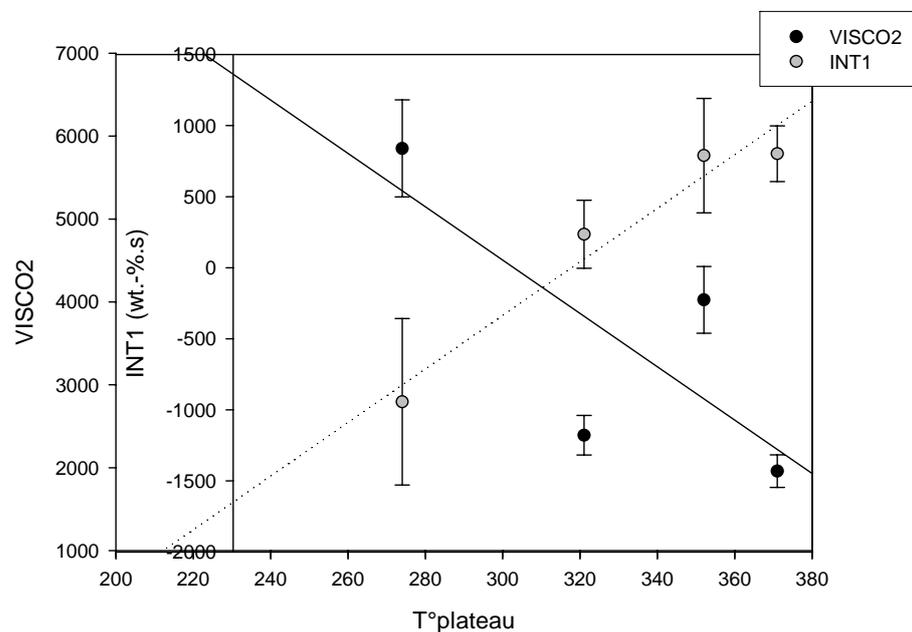


Figure 49. Etude de la corrélation INT1 et VISCO2-T°Plateau.

La Figure 50, quant à elle, présente la corrélation %PMS-INT2. Il apparaît également dans ce cas que la corrélation obtenue est acceptable.

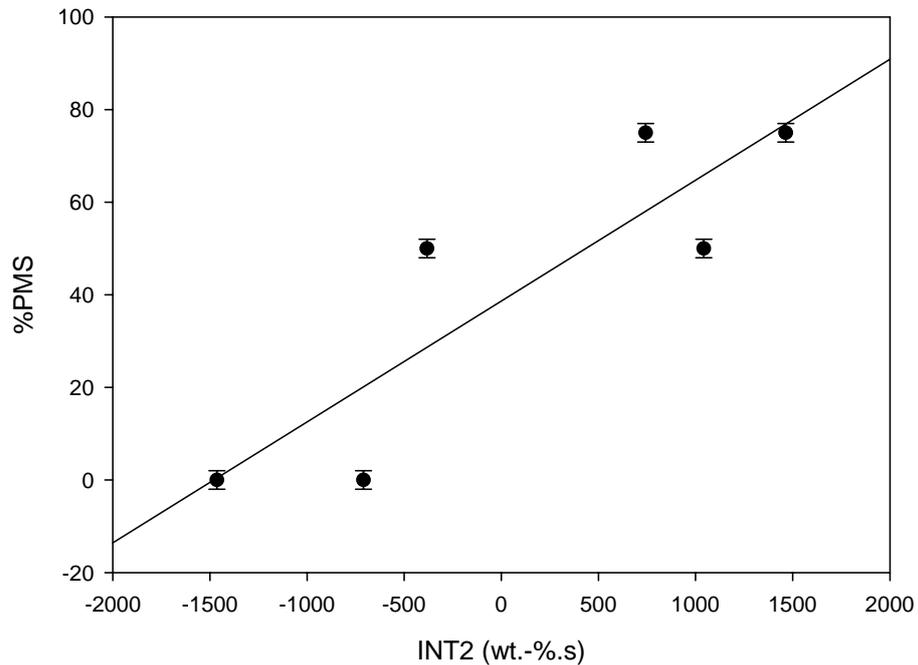


Figure 50. Etude de la corrélation %PMS-INT2.

2.2.3 Conclusion

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés au rôle du liant dans les peintures intumescentes à base acrylique. Nous avons pu mettre en évidence que la composition monomérique de la résine avait une incidence quant à la réactivité de cette dernière vis à vis des additifs intumescents et en particulier vis à vis de l'APP. L'approche statistique a permis de corréler la protection au feu des peintures intumescentes à la viscosité de ces dernières dans la zone de développement du processus. En particulier, une viscosité importante permet d'obtenir une expansion optimale et donc des performances intéressantes. La déstabilisation thermique du système dans une zone de température adaptée permet également une optimisation de la formulation dans la mesure où la peinture peut jouer son rôle plus rapidement.

Cette étude a également mis en évidence que le développement de peintures intumescentes nécessite une approche pluridisciplinaire. Dans un premier temps, les peintures sont des formulations complexes contenant parfois plus de quinze composants. Par conséquent, l'étude des phénomènes physiques et chimiques conduisant au développement de l'intumescence est néces-

saire. D'autre part, étant donné que la protection thermique est l'objectif principal des peintures intumescentes et plus précisément la limitation des transferts de chaleur, la modélisation des transferts thermiques dans un matériau intumescent apparaît comme nécessaire.

Nous avons pu mettre en évidence au cours de cette étude et des travaux engagés lors de ma thèse, que les systèmes intumescent permettent d'obtenir des performances de protection au feu très intéressantes dans le domaine des matériaux rigides (mousses rigides de PU ou structures métalliques). Nous avons donc souhaité élargir le domaine d'utilisation de ces revêtements protecteurs au domaine des matériaux souples, et en particulier au domaine des matériaux textiles. C'est ce qui fait l'objet du troisième chapitre de ce mémoire.

Chapitre 3

Ignifugation de matériaux souples – Application aux matériaux textiles

3 Ignifugation de matériaux souples – Application aux matériaux textiles

3.1	Introduction
3.2	Matériaux et techniques expérimentales
3.2.1	Formulations et mise en œuvre
3.2.2	Tests de réaction au feu
3.2.1.1	Test vertical hybride
3.2.1.2	Cône calorimètre
3.2.3	Tenue à l'eau - Test de trempage
3.2.4	Propriétés mécaniques
3.2.4.1	<i>Résistance à la traction et à l'allongement</i>
3.2.4.2	<i>Résistance à la déchirure</i>
3.2.4.3	<i>Longueur de flexion</i>
3.3	Résultats et discussion
3.3.1	Evaluation des propriétés «retard au feu» des formulations étudiées
3.3.1.1	<i>Performances obtenues au test vertical hybride</i>
3.3.1.2	<i>Performances obtenues au cône calorimètre</i>
3.3.1.3	<i>Influence du procédé d'ignifugation</i>
3.3.1.4	<i>Etude du processus d'intumescence de la formulation PP/PU-APP-Mel</i>
3.3.2	Tenue à l'eau des formulations
3.3.3	Evaluation des propriétés mécaniques des formulations étudiées
3.4	Conclusion et perspectives

3.1 Introduction

Les matériaux textiles constituent une classe particulière des matériaux et les contraintes auxquelles se heurte l'homme de l'art dans le développement de textiles ignifuges sont souvent complexes. A titre d'exemple, le toucher d'un matériau textile est un critère important qui doit être pris en considération. Les propriétés physiques dont dépend le toucher sont : l'état de surface, les caractéristiques de compression transversale, de traction, de cisaillement et de flexion ... Le traitement d'un matériau textile pour le rendre ignifuge ne doit donc pas affecter ces propriétés.

Le premier moyen d'obtenir des textiles ignifuges est d'apporter cette fonction en surface du matériau, par exemple par enduction de formulations ignifuges lors d'une étape de finition. Gay-Lussac a étudié en 1821 l'ignifugation du lin et du chanvre sous l'aval de Louis XVIII [97]. Il obtint une résistance au feu en utilisant du polyphosphate d'ammonium, du chlorure d'ammonium et du tétraborate de sodium. Durant la seconde guerre mon-

diale apparaît le premier système ignifugeant durable composé d'oxyde d'antimoine et d'un composé organique chloré [98]. Depuis 1950, la plupart des traitements ignifuges de finition, qui ont été développés, utilise la modification chimique de la cellulose par des produits phosphorés ou le dépôt d'une résine polymérique ignifuge (polymère contenant du phosphore par exemple). Les formulations ignifugeantes sont dépendantes de la nature de la fibre même si elles sont principalement basées sur six éléments : le phosphore, l'antimoine, le chlore, le brome, le bore et l'azote. Occasionnellement l'arsenic, le titane, le bismuth, le plomb, le zinc, le molybdène sont utilisés. Les composés phosphorés apparaissent être les additifs les plus efficaces dans le domaine du textile.

Les traitements de finition ignifuges peuvent être classés selon leur durabilité au lavage à sec ou non : temporaire ou non permanent, semi-permanent ou encore permanent.

Les finitions temporaires ou non permanentes [98] sont surtout utilisées pour les textiles cellulosiques. Elles sont à base de matériaux inorganiques comme le phosphate de diammonium, les sulfamates d'ammonium, les alkyles phosphate d'ammonium, les composés inorganiques bromés, le tétraborate de sodium, l'acide borique... Ce dépôt est généralement effectué en phase aqueuse par enduction. L'ignifugation est satisfaisante jusqu'au premier lavage à l'eau. Les polyphosphates d'ammonium sont utilisés principalement en combinaison avec des composés azotés et un agent source de carbone. Les composés organiques phosphorés, comme des phosphonates de pentaérythritol, sont également utilisés et jouent à la fois le rôle de source acide et de source de carbone. La résine de finition peut aussi jouer le rôle d'agent carbonisant [100]. La solubilité des polyphosphates d'ammonium dans l'eau (partielle ou totale) peut être améliorée par des techniques d'encapsulation en vue d'améliorer la durabilité du traitement [101]. Des composés à base de silicium peuvent également être utilisés comme agent de synergie avec le polyphosphate d'ammonium [102]. La catégorie des semi-permanents concerne les traitements qui tiennent de 3 à 5 lavages. Elle concerne généralement les composés de type cyanamide [103]. Enfin dans le cas des traitements permanents, une modification chimique des fibres ou le dépôt d'un matériau insoluble sur les fibres est effectué. Le matériau insoluble peut être notamment un mélange de résine et d'hydroxydes métalliques (trihydroxyde d'aluminium, dihydroxyde de magnésium, carbonate de magnésium et/ou borates de zinc ou de calcium) appliqué par enduction d'envers.

Une autre méthode pour ignifuger les matériaux textiles consiste à développer des fibres intrinsèquement ignifuges. Ce procédé peut être envisagé

de différentes façons : soit avant de procéder à la fabrication de la fibre en dispersant dans le polymère des additifs «retard au feu» (FR) ou en copolymérisant le monomère de base à un monomère fonctionnalisé, soit après fabrication de la fibre en greffant directement sur la fibre des fonctions spécifiques à l'aide de technologies telles que le plasma.

L'additif FR peut être incorporé dans la fibre, sous forme de dispersion [104]. Par exemple, certaines fibres acryliques contiennent de l'oxyde d'antimoine; des fibres de viscose sont ignifugées par des composés organiques contenant du phosphore, du brome... L'ajout de cette charge au polymère constituant la fibre va plus ou moins modifier les propriétés initiales de celle-ci et la permanence du traitement n'est pas toujours parfaite vis-à-vis des lavages ou du nettoyage à sec. On retrouve en partie les difficultés que doit surmonter l'ignifugation en bain. Il existe cependant sur le marché des fibres pouvant donner satisfaction dans de nombreux cas. A titre d'exemple le tris(tribromonéopentyl)phosphate [105] permet d'atteindre des propriétés «retard au feu» satisfaisantes à un taux de charge de 3 à 5 % et ne présente pas d'interaction avec les stabilisants UV, permettant ainsi le développement de fibres de PP ignifuges. A l'heure actuelle, les retardateurs de flamme à base de phosphore ne trouvent pas d'application dans le domaine de l'ignifugation de fibres de PP. Des fibres de PP incorporant des nanocharges de TiO₂ [106] ou d'argent [107], des céramiques [108] ou encore des zéolithes [108] ont été développées mais ne présentent pas de propriété «retard au feu».

Une autre solution pour ignifuger une fibre dans la masse consiste à utiliser un polymère intrinsèquement ignifuge. La copolymérisation du propylène avec des composés halogénés (par exemple l'acrylate de pentabromobenzyl) peut être envisagée. Malheureusement de tels procédés réduisent les propriétés mécaniques du polymère et ne permettent pas la fabrication de fibres [109]. Enfin, des procédés de greffages [110], consistant à fixer chimiquement sur une fibre existante des fonctions appropriées, peuvent être envisagés. La permanence est bonne, mais les propriétés mécaniques de la fibre résultante sont affaiblies. Ces techniques semblent pouvoir se développer à condition que leur prix reste acceptable.

La présente étude s'intéresse à l'ignifugation d'un non-tissé de polypropylène (PP). La présence du "non" dans "non-tissé" traduit le fait que l'on n'a pas su lors de sa création définir ce produit si ce n'est en disant ce qu'il n'était pas. Un non-tissé est un textile qui se présente sous la forme d'une étoffe constituée de fibres ou filaments disposés de manière à créer une sur-

face et dont la cohésion est obtenue par des moyens autres que ceux des textiles traditionnels.

Les dernières années ont connu un accroissement ininterrompu de la demande en non-tissés ; celle-ci a pu être satisfaite grâce aux progrès et à l'ingéniosité technologique des producteurs de matières premières et d'équipements, tout autant que par l'habileté des producteurs et des transformateurs de non-tissés. La diversité des non-tissés est infinie. Suivant leur utilisation, leur épaisseur est comprise entre 0,1 mm à plusieurs centimètres, et leur poids au m² peut être d'une dizaine de grammes et dépasser 800 g pour les revêtements de sols. Les différences essentielles entre une structure non-tissée, une structure tissée et une structure tricotée sont visibles sur la Figure 51. La structure non-tissée est réalisée à partir d'un enchevêtrement aléatoire de fibres ou de filaments alors que les tissus ou tricots sont réalisés à partir de fils entrecroisés pour les tissus et entremêlés sous forme de mailles pour les tricots. Les techniques de fabrication des non-tissés permettent d'atteindre des vitesses 6 à 200 fois supérieures à celles des tricots et des tissus ; la fabrication de non-tissés permet de se passer de l'étape de fabrication de fils.

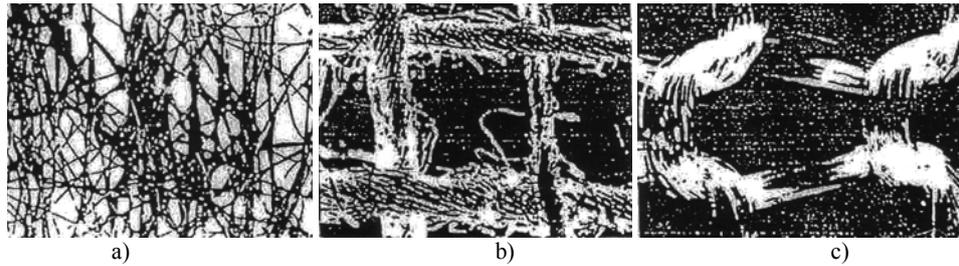


Figure 51. Structures de non-tissé (a), tissé (b) et tricoté (c) vues au microscope.

La fabrication d'un non-tissé se divise, en pratique, en trois étapes successives, bien que continues : la formation du voile ou nappe, la consolidation et la finition. De manière générale, la nappe sera réalisée à partir de balles de fibres coupées ou de filaments continus disposés sur une sorte de tapis convoyeur qui les guidera vers la phase de consolidation. La consolidation est une opération d'assemblage des fibres par des procédés mécaniques, chimiques ou physiques (chaleur et pression) dont le but est d'améliorer la résistance des voiles obtenus. Enfin, les propriétés finales du non-tissé sont apportées lors de l'étape de finition ce qui implique l'utilisation d'un certain nombre de traitements tels que l'enduction, l'impression, la teinture... Considérant ce procédé de fabrication des non-tissés, il apparaît possible d'apporter la propriété ignifuge au matériau à différents stades du procédé :

soit en aval par l'utilisation de fibres ignifuges, soit en amont par le développement de finissages ignifuges.

Dans le cadre de cette étude, différents procédés ont été mis en œuvre (extrusion, enduction d'envers et imprégnation) et différentes formulations ont été étudiées. L'objectif global de cette étude est d'évaluer l'influence du procédé sur les performances des matériaux. Les formulations étudiées à base de polypropylène utilisent pour liant le polyuréthane. Ce liant pourra jouer le rôle d'agent de carbonisation dans le développement d'un système intumescent. En effet, nous avons pu montrer dans le premier chapitre que le polyuréthane est un polymère carbonisant naturellement et qui peut réagir avec les additifs d'un système intumescent. Les additifs «retard au feu» qui ont été évalués dans cette étude sont le polyphosphate d'ammonium et la mélamine. Le polyphosphate d'ammonium a été décrit dans le chapitre 1. La mélamine peut jouer le rôle d'agent gonflant dans les systèmes intumescents. Lorsqu'elle est utilisée seule, le mode d'action de ce composé est principalement lié à deux phénomènes : d'une part, au cours de sa dégradation, la mélamine va libérer une quantité importante de gaz ininflammables qui vont pouvoir diluer la phase gaz et donc retarder la propagation de l'incendie. D'autre part, la mélamine peut également se sublimer à une température relativement basse. Cette réaction endothermique va entraîner une diminution de la température du matériau et donc des propriétés «retard au feu».

3.2 Matériaux et techniques expérimentales

3.2.1 Formulations et mise en oeuvre

La matrice polymère utilisée dans cette étude est le polypropylène PP (homopolymère d'indice de fluidité 12 de la société Sabic (PPH P510P)). Les nappes de non-tissé de PP (grammage de 465 g/m² sans colorant) sont fournies par la société Tarkett Sommer. Le polyuréthane utilisé a été fourni par la société Ciba (Dicrylan® 7753). Il s'agit d'une émulsion aqueuse de PU avec un extrait sec de 60 %. Le polyol utilisé pour la synthèse du PU possède des fonctions éthers et esters. Le PU est un thermoplastique qui a une plage de fusion de 200 à 230 °C.

L'APP utilisé (APMCM fourni par Rhodia sous forme micronisée) présente une forme cristalline I et peut être obtenu par chauffage d'un mélange équimolaire d'orthophosphate d'ammonium et d'urée sous ammoniac à 280°C. La forme cristallographique I de l'APP possède un enchaînement de

tétraèdres PO_3^- plus petits (50 à 200) que la forme II (> 1000) décrite dans les chapitres 1 et 2. La mélamine utilisée a été fournie par Aldrich et utilisée sans purification.

Le Tableau 8 rassemble les différentes formulations étudiées.

Tableau 8. Formulations étudiées

Formulation	Matrice	Agent carbonisant	Additif
PP	PP(100%)		
PP/PU	PP(72%)	PU(28%)	
PP/PU-APP	PP(56%)	PU(22%)	APP(22%)
PP/PU-Mel	PP(56%)	PU(22%)	Mélamine(22%)
PP/PU-APP-Mel	PP(56%)	PU(22%)	APP(16,5%) - Mélamine(5,5%)

Nous pouvons considérer que l'incertitude sur la composition en PU et en additifs est de l'ordre de 2%, celle-ci étant principalement attribuable à la répétabilité de l'emport sec obtenu sur les échantillons finaux.

L'émulsion de PU est mélangée à l'additif pendant 5 minutes à 500 tours/min à l'aide d'un mélangeur à hélice. Dans le cas du traitement par imprégnation, la viscosité de la formulation doit être adaptée afin que celle-ci puisse pénétrer le non-tissé. De l'eau (environ 80% par rapport à la masse totale humide de formulation) est donc ajoutée au mélange PU/additif afin de la diminuer. La formule pour enduction PU-APP nécessite également l'ajout d'eau afin de permettre son étalement (8% par rapport à la masse totale humide).

Une table à enduction K404 Control Coater de RK Print Coat Instruments Ltd (Figure 52) est utilisée pour faire le dépôt du mélange au dos du non-tissé (échantillon de 70 x 30 cm²). La face enduite est la face la plus dense en fibres. La vitesse de déplacement de la traverse (bar coater) a été fixée à 1 m/s. La barre utilisée (film sec de 100 µm) sert de racle. Il faut noter que la surface à enduire n'est pas rigide et est en plus très poreuse d'où une légère pénétration de la pâte dans le substrat.

Le séchage des nappes de non-tissés enduites est effectué à 90°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Le processus de formation du film est attribuable à un processus de coalescence. L'emport sec est calculé par rapport à la masse du non-tissé vierge :

$$\text{emport sec} = \frac{\text{masse du non-tissé enduit} - \text{masse du non-tissé vierge}}{\text{masse du non-tissé vierge}}$$

L'emport sec dans le cas des formulations ignifugées est fixé à 80%. Une étude systématique avait permis de mettre en évidence que ce ratio permet d'obtenir le meilleur compromis performance «retard au feu» / propriétés mécaniques. Dans le cas de l'enduction d'envers avec le liant PU pur, un

emport de 38% est utilisé afin d'obtenir une composition 72 % de PP et 28 % de PU ce qui permet de respecter le ratio PP/PU des autres formulations.



Figure 52. Table à enduction.

Le principe de l'éponge est utilisé dans le cas de l'imprégnation. Le non-tissé (30 x 15 cm²) est immergé dans le mélange PU/additif placé dans un cristallisateur. Le cristallisateur contient la quantité nécessaire de mélange que le non-tissé doit « boire » pour obtenir un emport sec de 80 % (par rapport au non-tissé vierge). L'échantillon imprégné est séché à 90 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Dans le cas de l'imprégnation avec l'émulsion de PU pur, l'emport sec est fixé à 38 %.

Dans le cas des formulations utilisant comme procédé d'ignifugation le traitement en masse, il a été, dans un premier temps, nécessaire de sécher l'émulsion de PU dans une étuve ventilée jusqu'à masse constante. Le matériau obtenu est ensuite malaxé avec le PP dans un ratio 50/50 à l'aide d'un malaxeur de laboratoire de type Brabender 350/EH (cf. paragraphe 4.2.1.1). Le mélange maître obtenu est utilisé après broyage pour les extrusions.

L'extrusion est réalisée à l'aide d'une extrudeuse bi-vis contrarotatives Brabender DSK 42/6 (Figure 53). Lors de l'extrusion, le PP, le mélange PP/PU et les additifs sont ajoutés ensemble au niveau de la zone de transport. Le PP et le mélange PP/PU ont été préalablement broyés à l'aide d'un broyeur à ciseaux (MF 10, IKA Werke, tamis de 3 mm) afin d'homogénéiser le mélange initial. Le jonc sortant est refroidi à l'air puis granulé. La vitesse est fixée à 50 tours/min et le profil de température est représenté sur la Figure 54.



Figure 53. Extrudeuse bi-vis contrarotative de Brabender.

Le choix du profil de température est basé sur la température de fusion la plus élevée des polymères constituant la formulation et sur les températures de début de dégradation des différents constituants de la formulation. Dans notre cas, la plage de fusion du PU (200 °C - 230 °C) est supérieure à la température de fusion du PP (165 °C). Nous nous plaçons au milieu de cette plage de fusion afin de limiter la dégradation des différents produits (PP, PU et charges). Lors des extrusions, la température de la matière sortante est mesurée. La température de la matière sortante ne dépasse que légèrement la température de consigne de la dernière zone de chauffe (5°C maximum) et ce pour toutes les formulations extrudées. Le couple durant l'extrusion est resté constant pour toutes les formulations (25 – 30 Nm). Une partie des granulés est broyée cryogéniquement de façon à obtenir une poudre permettant une analyse des matériaux. Le reste des granulés est moulé sous forme de plaques (100 x 100 x 3 mm³) à l'aide d'une presse hydraulique Darragon. Les granulés sont pressés à 10⁶ Pa pendant 3 minutes à 215 °C puis pendant 5 minutes à 4.10⁶ Pa. La plaque est ensuite laissée sous 4.10⁶ Pa pendant le refroidissement avant démoulage.

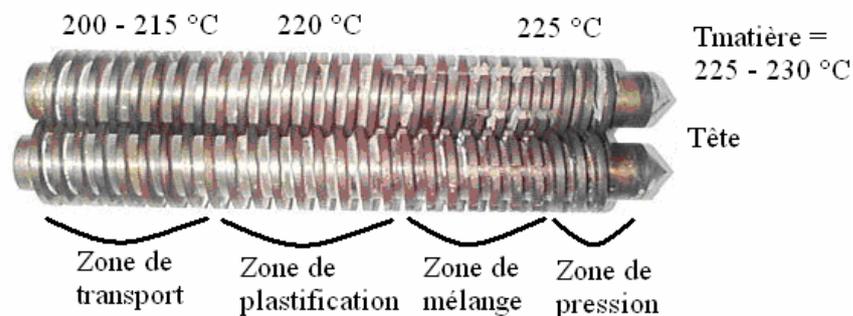


Figure 54. Profil de température de la vis.

3.2.2 Tests de réaction au feu

3.2.1.1 Test vertical hybride

Nous avons développé au sein du Laboratoire un test vertical "hybride" issu de la combinaison de deux tests normés : EN ISO 11925-2 et NF G07-184. L'EN ISO 11925-2 (essais de réaction au feu – allumabilité des produits de bâtiment soumis à l'incidence directe de la flamme – Partie 2 : Essai à l'aide d'une source à flamme unique) détermine l'allumabilité d'un matériau en soumettant ce dernier à une flamme pendant 15 ou 30 secondes et consiste à noter les hauteurs de flammes. Il prend également en compte la présence de goutte lors de la combustion/dégradation de l'échantillon. Le test NF G07-184 (textiles – comportement au feu – méthode de classification basée sur la surface brûlée) détermine la surface brûlée d'un échantillon lorsqu'une amorce fixée est enflammée.

Le test, que nous avons développé, consiste à placer une éprouvette de 25 x 9 cm² dans un porte-échantillon vertical. Une flamme est mise au contact de l'échantillon pendant 15 s sous une incidence de 45° (Figure 55).

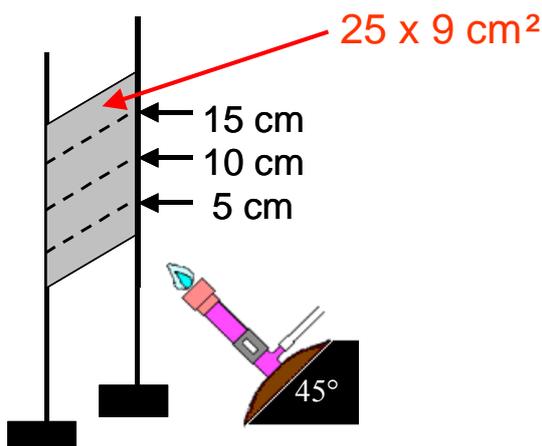


Figure 55. Représentation schématique du test vertical hybride.

Les temps d'ignition et d'extinction de l'éprouvette, et le temps pour lequel la hauteur de flamme atteint 5, 10 et 15 cm sont déterminés. La présence de gouttes enflammées est mise en évidence en plaçant sous l'échantillon un papier filtre de 60 g/m². A la fin de l'essai, la surface brûlée est mesurée. Le rapport surface brûlée sur temps d'extinction permet d'évaluer la vitesse de propagation de la combustion. Le test est répété sur 3 éprouvettes et les résultats obtenus correspondent à la moyenne des essais.

3.2.1.2 Cône calorimètre

La conception du calorimètre à cône par Vytenis Babraukas (Fire Research-National Bureau of Standards) remonte au début des années 1980. Son fonctionnement applique le principe de la consommation d'oxygène [111] qui s'appuie sur l'étude de Thornton [112] qui montra, en 1917, que pour un grand nombre de liquides et de gaz, la quantité de chaleur dégagée rapportée à la masse d'oxygène consommé au cours de la combustion est une constante E. Huggett [113] étendit cette relation à la plupart des matériaux combustibles, naturels ou synthétiques, utilisés dans la construction. Expérimentalement, il attribua la valeur de $13,1 \cdot 10^3$ kJ/kg (+/- 0,7 kJ/kg) à cette constante. La connaissance de la déplétion massique en oxygène provoquée par la combustion d'un matériau permet le calcul direct du débit calorifique :

$$\text{R.H.R.} = \frac{E}{\text{Aire}} \times \frac{dm_{\text{oxygène}}}{dt}$$

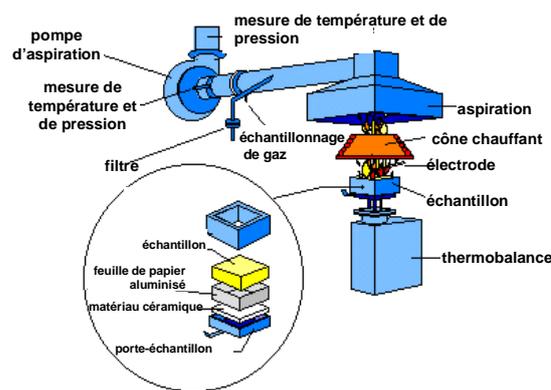


Figure 56. Calorimètre à cône.

L'échantillon est soumis à un flux de chaleur émis par un cône tronqué, de manière à ne pas perturber la flamme. Un analyseur paramagnétique permet la détermination de la quantité d'oxygène consommé et donc, via la relation de Huggett, donne accès à la quantité de chaleur dégagée par unité de surface et de temps : le HRR (Heat Release Rate exprimé en kW/m²). C'est ce paramètre et la valeur de son maximum qui sont ici pris en compte pour l'évaluation d'éventuelles propriétés «retard au feu». En effet, le taux de chaleur dégagée est une des variables les plus importantes pour la détermination de la probabilité que le matériau contribue au développement d'un incendie. Plus la valeur du HRR est faible, meilleures sont les propriétés «retard au feu».

Les acquisitions simultanées en dynamique de données complémentaires de la combustion telles que la perte de masse, l'opacité des fumées (détection laser) et les teneurs en CO et en CO₂ (analyseurs spécifiques) des gaz de combustion sont également possibles. Cet appareil permet à la fois une qualification et une quantification des phénomènes liés au feu (inflammation, combustion, fumée...).

Les essais sont menés sur des échantillons de non-tissés traités par enduction d'envers ou imprégnation (100 x 100 x 5 mm³) et sur des plaques pour les échantillons issus de l'extrusion (100 x 100 x 3 mm³) selon les conditions suivantes :

- orientation horizontale,
- débit d'extraction des produits de combustion : 0,024 m³/s,
- intervalle de mesure : 2 s pour les échantillons extrudés et 1 s pour les non-tissés traités ou non,
- ignition forcée,
- flux de chaleur : 30 kW/m².

3.2.3 Tenue à l'eau – Test de trempage

Trois échantillons de non-tissés de même nature (25 x 9 cm²) sont placés dans une bombonne contenant 10 L d'eau distillée pendant 4, 24 et 72 heures. Il n'y a pas de renouvellement d'eau et l'agitation est assurée à l'aide d'un agitateur magnétique (250 tr/min). Les échantillons sont séchés à 90 °C jusqu'à obtention d'une masse constante. Ensuite, les propriétés «retard au feu» des échantillons lavés sont évaluées avec le test vertical. Seuls les échantillons enduits et imprégnés ont été testés après le test.

3.2.4 Propriétés mécaniques

3.2.4.1 Résistance à la traction et à l'allongement

Les échantillons traités en surface (non-tissés enduits et imprégnés) sont évalués à l'aide de la norme ISO EN 9073-3. Des échantillons de 230 x 50 mm² sont testés sur une machine de traction MTS 10/ME de la société MTS System Corporation. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 100 mm/min et la longueur utile du test est de 200 mm. Le sens machine (sens de production du non-tissé) et le sens travers (perpendiculaire au sens de production) ont été testés.

La Figure 57 présente un exemple de courbe de traction obtenue au cours du test effectué sur un échantillon de non-tissé. Nous nous intéresserons

principalement au point E qui permettra de caractériser la force et l'allongement à rupture.

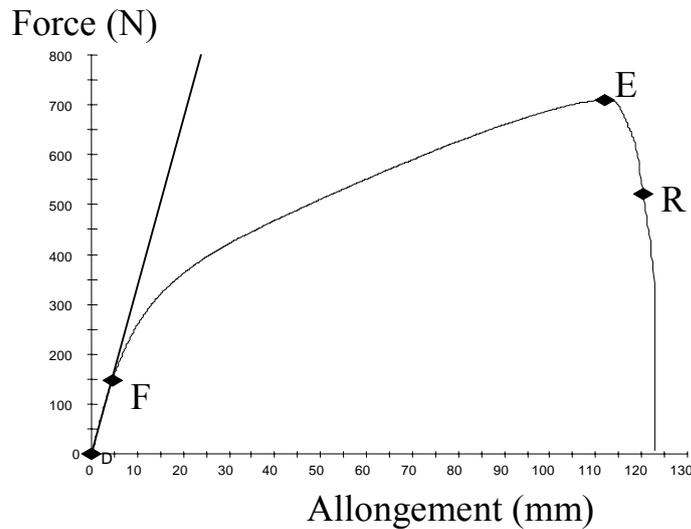


Figure 57. Exemple de courbe de traction.

Le comportement en traction des échantillons extrudés est évalué sur des éprouvettes haltères ($70 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$). Un fraisage est réalisé dans la partie médiane afin de localiser la striction au centre de celle-ci et d'éviter les risques de bandes de cisaillement macroscopiques lors de la traction. Une technique vidéométrique est utilisée. Sept taches d'encre noire indélébile sont appliquées sur la plus grande face de l'éprouvette, selon la géométrie représentée en Figure 58. Cinq de ces taches sont alignées selon la direction axial x_3 de l'éprouvette, les deux autres étant alignées avec la tache centrale de l'ensemble précédent selon la direction transversale x_1 .

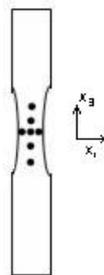


Figure 58. Eprouvette de traction marquée de sept taches.

Les essais sont réalisés sur une machine de traction universelle hydraulique MTS 810. Le dispositif d'extensométrie est une déclinaison du système VidéoTractionTM. L'évolution des sept taches de l'éprouvette est suivie en temps réel par une caméra. Les variations de distance entre les taches donnent accès aux déformations vraies de l'échantillon. La vitesse de déformation est gardée constante à $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

3.2.4.2 Résistance à la déchirure

La résistance à la déchirure est évaluée selon la norme EDANA 70.4-99. Un échantillon de 150 x 75 mm² présentant une entaille de 10 mm (Figure 59) est placé entre les mors d'une machine de traction. Le dispositif expérimental et les paramètres de mesure sont les mêmes que ceux décrits dans le paragraphe précédent (3.2.4.1).

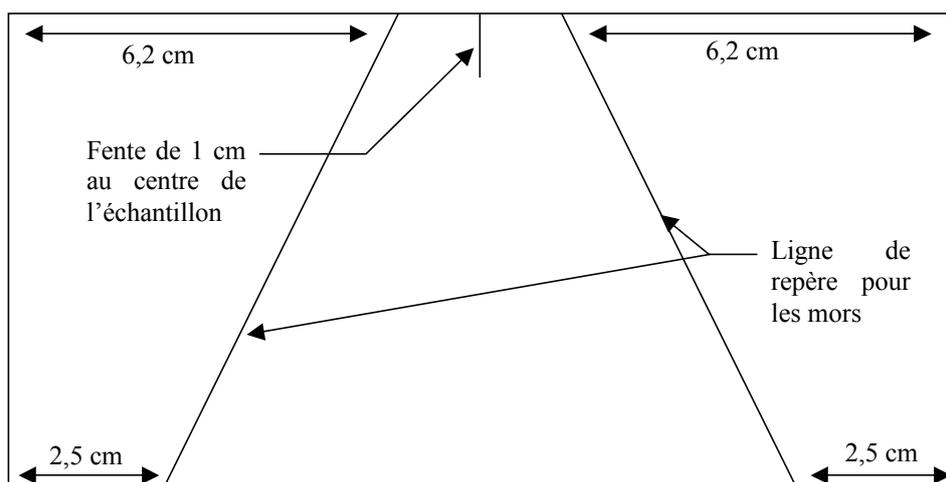


Figure 59. Echantillon utilisé pour évaluer la résistance à la déchirure.

La Figure 60 présente un exemple de courbe obtenue lors du test de résistance à la déchirure. De la même façon que précédemment, nous nous intéresserons principalement au point E qui correspond à la force maximale.

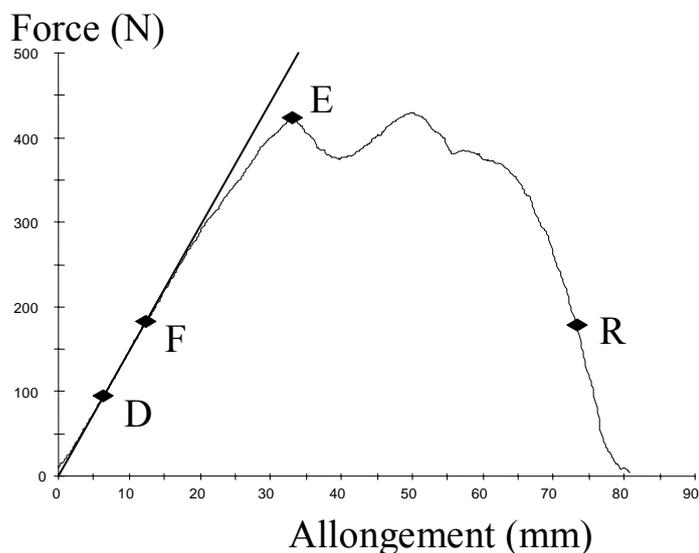


Figure 60. Exemple de courbe de traction obtenue lors d'un test de résistance à la déchirure.

3.2.4.3 Longueur de flexion

La longueur de flexion est évaluée selon la norme EN ISO 9073-7. Les éprouvettes sont de dimension 25 x 200 mm². La Figure 61 montre la plate-forme utilisée. La longueur de flexion est donnée par lecture directe sur une règle entre le point 0 de la règle et le bord de la plate-forme lorsque l'éprouvette est suffisamment avancée pour que l'extrémité touche le plan incliné.

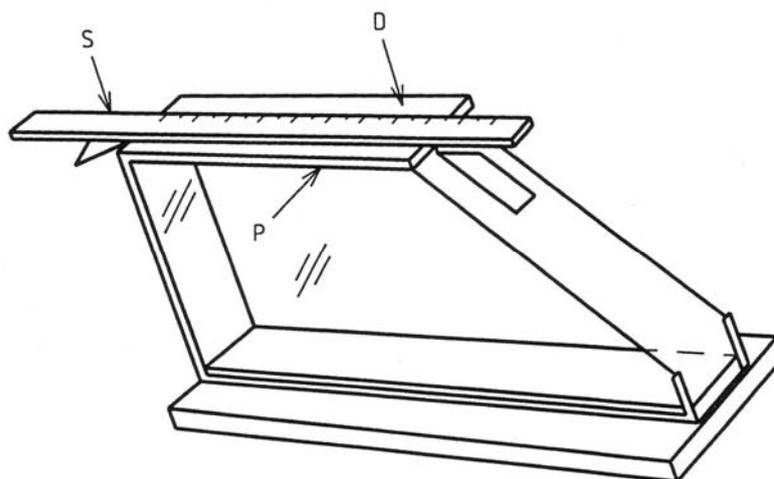


Figure 61. Plate-forme utilisée pour déterminer la longueur de flexion.

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Evaluation des propriétés «retard au feu» des formulations étudiées

3.3.1.1 Performances obtenues au test vertical hybride

Le Tableau 9 et le Tableau 10 rassemblent les différents paramètres caractéristiques issus du test vertical hybride.

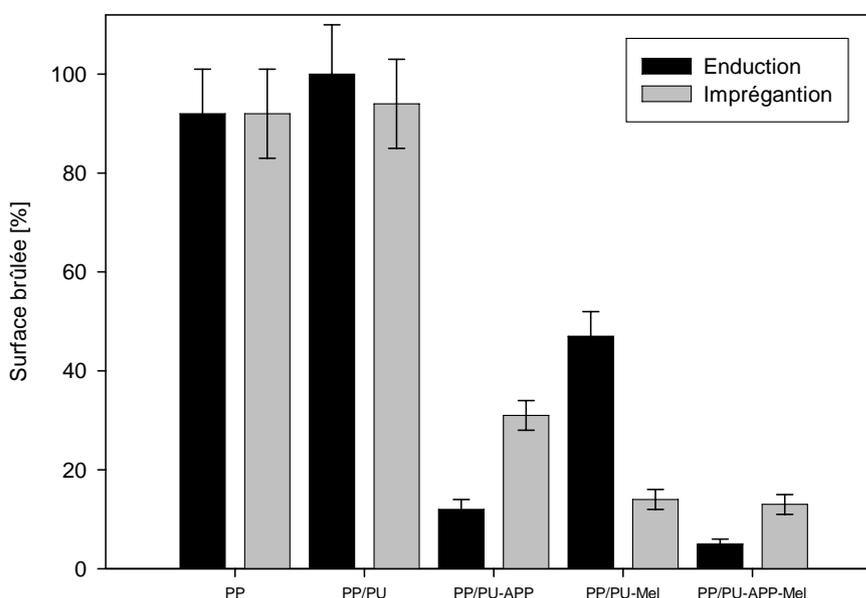
Tableau 9. Paramètres caractéristiques du test vertical hybride (échantillons enduits).

Formulation	Temps d'ignition (s)	Temps (s) pour atteindre une hauteur de flamme de :			Présence de gouttes enflammées	Temps d'extinction (s)
		5 cm	10 cm	15 cm		
PP	4	9	14	25	oui	138
PP/PU	3	11	17	25	oui	142
PP/PU-APP	3	7	11	16	oui	54
PP/PU-Mel	4	17	26	37	oui	116
PP/PU-APP-Mel	3	22	/	/	non	26

Tableau 10. Paramètres caractéristiques du test vertical hybride (échantillons imprégnés).

Formulation	Temps d'ignition (s)	Temps (s) pour atteindre une hauteur de flamme de :			Présence de gouttes enflammées	Temps d'extinction (s)
		5 cm	10 cm	15 cm		
PP	4	9	14	25	oui	138
PP/PU	3	11	19	53	oui	192
PP/PU-APP	3	20	29	/	oui	110
PP/PU-Mel	4	16	/	/	oui	89
PP/PU-APP-Mel	3	32	56	/	oui	116

La Figure 62 présente la surface moyenne brûlée des non-tissés de PP traités en surface (enduction d'envers et imprégnation) obtenue à l'issue du test vertical.

**Figure 62.** Surfaces moyennes brûlées obtenues au test vertical hybride de différentes enductions d'envers et imprégnations effectuées sur un non-tissé de PP.

Le non-tissé de PP vierge brûle presque entièrement (Figure 62). Des gouttes enflammées sont observées. Elles sont abondantes lors du test. Cette chute de gouttes et de débris enflammés de PP entraîne l'extinction de l'échantillon. La vitesse de propagation de flamme est très rapide (Figure 63).

Lorsque le non-tissé est enduit ou imprégné de PU, la combustion est quasi-totale et des gouttes enflammées sont observées. Un brais ou goudron (liquide brun huileux à température ambiante) se forme au cours de la combustion. Ce phénomène est généralement observé lors de la combustion du PU [114]. La vitesse de propagation pour l'échantillon enduit est identique

à celle obtenue dans le cas du non-tissé vierge (Figure 63), tandis qu'elle est plus faible dans le cas de l'échantillon imprégné. La différence est observable en fin de test ($t > 30$ s). En effet, les temps pour que la flamme atteigne les hauteurs de 5 cm et 10 cm sont similaires pour les non-tissés imprégnés et enduits de PU et pour le non-tissé vierge, alors que le temps pour que la flamme atteigne une hauteur de 15 cm est très supérieur pour l'échantillon imprégné. L'imprégnation permettrait donc de ralentir dans une seconde phase de l'incendie la propagation du feu, mais elle ne l'interrompt pas. Une hypothèse possible pour expliquer ce phénomène réside dans le fait que le PU dégage moins de chaleur lors de sa combustion que le PP et est de plus un polymère carbonisant naturellement. Le débit calorifique maximum émis par l'enduction de PU au cours d'un test mené au cône calorimètre est de l'ordre de 700 kW/m² contre 1400 kW/m² environ pour le PP. Dans le cas de l'imprégnation, le PU est en surface des fibres de PP et ralentit donc la combustion puisqu'il dégage moins de chaleur. De plus, de part ses propriétés de carbonisation naturelle, le PU peut également créer en surface des fibres une structure carbonée protectrice. Dans le cas de l'enduction, les fibres de PP sont directement au contact de la flamme. Ainsi, dès qu'elles entrent en contact avec la flamme, la propagation du feu reprend car le PP dégage plus de chaleur.

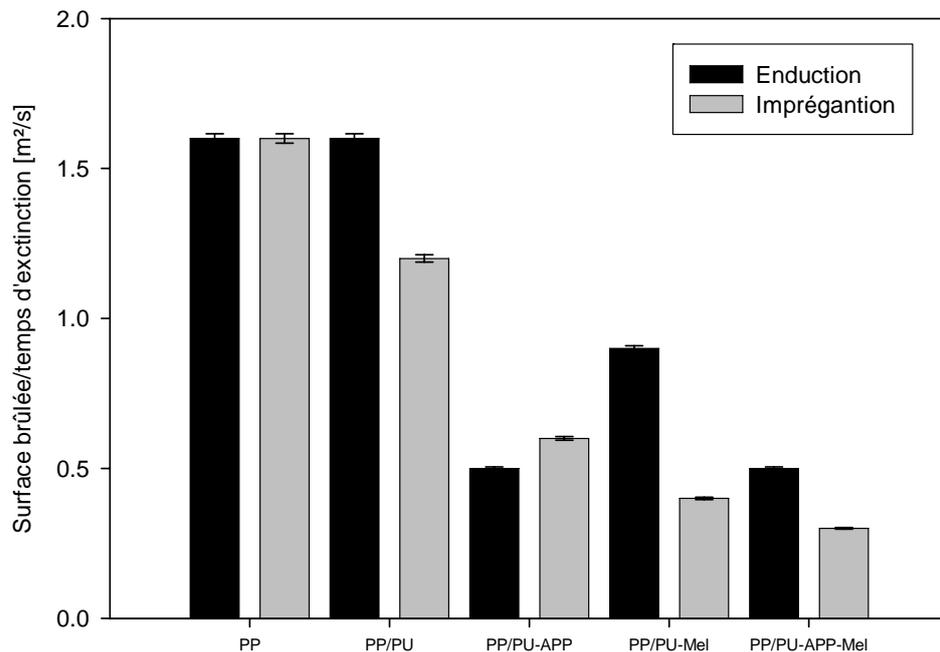


Figure 63. Vitesses de propagation de la combustion obtenues au test vertical hybride des différents enduits d'envers et imprégnations effectuées sur un non-tissé de PP.

Lorsque des charges ignifugeantes sont ajoutées au PU, le comportement au feu est nettement amélioré quel que soit le type de traitement de surface et d'additifs utilisés.

L'utilisation d'APP seul permet une diminution de la surface brûlée d'un facteur 8 pour l'enduction et d'un facteur 3 pour l'imprégnation. Dans ce cas, nous observons une carbonisation de l'échantillon sans gonflement de la structure carbonnée (Figure 64). Pour les deux traitements utilisés, des gouttes enflammées sont observées lors du test. La vitesse de propagation est diminuée d'un facteur 2 environ. Les performances obtenues dans le cas de l'enduction d'envers sont supérieures à celles obtenues par imprégnation. Il faut cependant noter que dans ce dernier cas, les temps pour que la flamme atteigne une hauteur de 5 et 10 cm sont supérieurs au cas de l'enduction. De plus, la combustion est interrompue puisque le repère situé à 15cm n'est jamais atteint. Il est possible, au moins partiellement, d'expliquer ce phénomène. En effet, la source acide (APP) et l'agent carbonisant (PU) réagissent ensemble pour que le système intumescent se mette en place [115]. Ainsi, dans le cas de l'enduction, le fait que l'APP soit concentré dans le PU facilite la réaction.

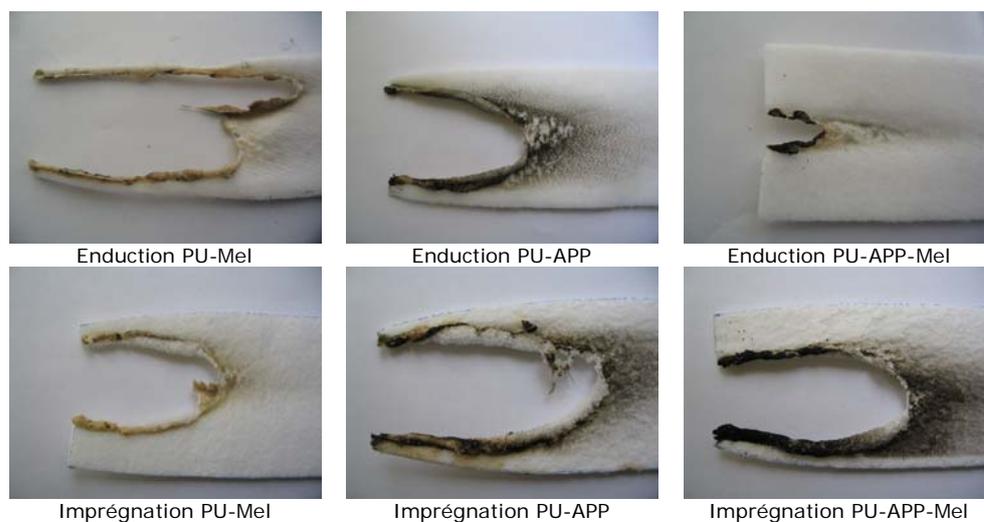


Figure 64. Résidus issus du test vertical hybride.

L'ajout de mélamine dans le PU diminue la surface brûlée de l'échantillon d'un facteur 2 pour l'enduction d'envers et d'un facteur 7 pour l'imprégnation. Dans les deux cas, nous observons la présence de gouttes enflammées. La vitesse de propagation observée dans le cas de l'enduction est supérieure à celle obtenue par enduction de la formulation PU-APP mais inférieure à celle du non-tissé vierge. Dans le cas de l'échantillon im-

prégné, la vitesse de combustion est relativement faible et la hauteur de flamme n'atteint jamais le repère situé à 10 cm. Pour la formulation PU-Mel, les meilleurs résultats sont obtenus par le procédé d'imprégnation contrairement aux résultats obtenus pour le mélange PU-APP. La mélamine est en effet un additif qui agit principalement en phase gaz. L'action de la mélamine est décrite dans la littérature par un effet endothermique induit par sa volatilisation et sa décomposition dans la flamme. La mélamine se sublime avec une chaleur de vaporisation de l'ordre de -29 kcal/mol à des températures de l'ordre de 250°C [116]. D'autre part, en phase gaz, la mélamine se dissocie en cyanamide à haute température (environ 610 °C), réaction endothermique qui joue alors le rôle de puits de chaleur [117]. Il est également admis que la mélamine peut agir en phase condensée par formation d'une structure carbonée rigide à des températures proches de 400-450°C [118]. Des études antérieures ont montré l'influence de la taille de particule de la mélamine sur les propriétés «retard au feu» [119].

L'utilisation du mélange APP/mélamine dans le PU, permet une amélioration significative des résultats. Dans ce cas, la couche carbonée obtenue après dégradation est expansée. Nous pouvons donc décrire ce matériau comme un matériau intumescent. Quel que soit le procédé de traitement de surface envisagé, la combustion est interrompue avant que la hauteur de flamme n'atteigne le repère situé à 15 cm. De plus, aucune goutte n'est observée lors du test dans le cas de l'enduction. Une explication à ces observations peut résider dans le fait que le développement d'un système intumescent nécessite une réaction de la source acide (dans notre cas l'APP) et de l'agent carbonisant (dans notre cas le PU) et ces réactions sont facilitées dans le cas de l'enduction puisque l'APP est concentré dans le PU. Le fait d'avoir une zone concentrée PU-APP-Mel (enduction d'envers), permet aussi d'éviter la formation de gouttes. Le système intumescent se forme plus rapidement dans le cas de l'enduction d'envers que dans le cas de l'imprégnation (extinction à 116 s).

L'utilisation d'additifs «retard au feu» dans une émulsion PU par traitement de surface permet d'accroître de façon significative les performances «retard au feu» du non-tissé de PP : les surfaces brûlées et les vitesses de propagation de flamme sont nettement diminuées. Les meilleures performances sont obtenues avec le mélange APP-mélamine. Il apparaît également que les performances «retard au feu» sont influencées par le procédé de traitement de surface. Dans le cas des additifs agissant en phase gaz, un traitement par imprégnation conduit aux meilleures performances. A

contrario, les meilleurs résultats sont obtenus par enduction d'envers dans le cas des additifs développant un système intumescent ou carboné.

3.3.1.2 Performances obtenues au cône calorimètre

La Figure 65 présente les courbes de HRR en fonction du temps des différentes formulations extrudées. Le débit calorifique ou HRR, et en particulier la valeur de son maximum, constitue l'un des paramètres clé de quantification du risque d'incendie puisqu'il représente la quantité de chaleur émise par le matériau et pouvant être cédée au milieu environnant, donc susceptible de propager l'incendie.

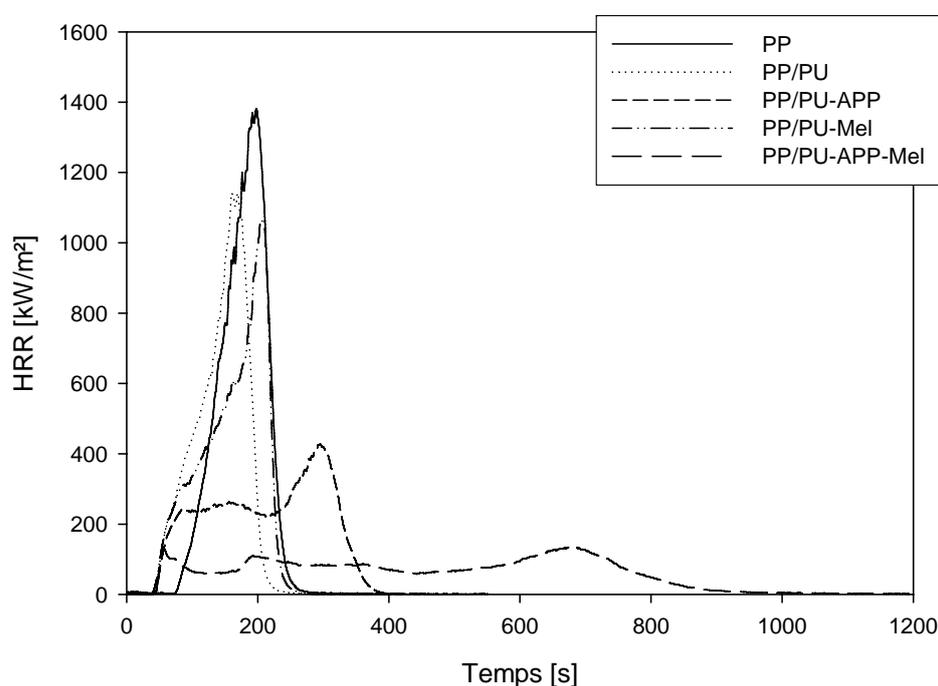


Figure 65. HRR en fonction du temps des formulations extrudées.

Les courbes de HRR présentent différentes allures suivant la formulation étudiée. Dans le cas du PP, et des mélanges PP/PU ou PP/PU-Mel, un seul pic est observé. A $t = 0$ s, le HRR est nul. Le matériau se décompose en gaz de pyrolyse dont la concentration augmente jusqu'à atteindre une valeur limite correspondant à l'inflammation de ces gaz, c'est-à-dire à l'ignition du matériau. Le HRR augmente alors de façon significative jusqu'à atteindre une valeur maximale. Puis, il diminue rapidement pour redevenir nul : la combustion est rapide (inférieure à 250 secondes). Dans le cas où du polyphosphate d'ammonium est utilisé, la courbe de HRR en fonction du temps présente deux maxima et une "traînée" plus ou moins importante suivant la formulation. Ce comportement est généralement observé pour les systèmes

intumescents. Le premier pic de HRR est attribué à l'étape de formation du bouclier carboné. La protection se met en place et protège le matériau sous-jacent et le HRR diminue. La protection est maintenue jusqu'à ce que le bouclier carboné se dégrade soit thermiquement soit mécaniquement par le biais des pressions internes dues aux produits gazeux de dégradation du matériau sous-jacent ou par le biais de contraintes externes. Il s'ensuit une augmentation brutale du HRR et donc l'apparition d'un second pic. L'apparition d'une "traînée" dans le cas des formulations PP/PU-APP-Mel est attribuable à un phénomène de feu couvant (petites flammes diffuses présentes à la surface de l'échantillon).

L'ajout de PU dans le PP diminue très légèrement la valeur du maximum du HRR du matériau alors que le temps d'ignition diminue fortement. Les produits gazeux de dégradation s'enflamment plus tôt. Quand un additif ignifugeant est présent, le temps d'ignition varie peu et reste proche de celui de la formulation PP/PU.

Dans le cas de la formulation PP/PU-Mel, la valeur du pic de HRR est similaire à celle obtenue pour le mélange PP/PU. Cependant, ce maximum est atteint après un temps plus important (170 secondes pour la formulation PP/PU, 210 s pour la formulation PP/PU-Mel). L'action de la mélamine peut ainsi être attribuée à un effet endothermique induit par sa volatilisation et sa décomposition dans la flamme.

Dès que du polyphosphate d'ammonium (APP) est ajouté, le maximum du HRR diminue d'un facteur 3 à 10 environ, suivant la formulation. Les meilleures performances sont obtenues pour les systèmes contenant le mélange APP/mélamine. Pour ce système, le temps d'ignition ainsi que le temps au bout duquel se produit le premier pic sont relativement courts. Dans le cas des systèmes intumescents, ce phénomène ne correspond pas forcément à une diminution des performances «retard au feu». En effet, il est généralement admis que le bouclier carboné doit se former le plus tôt possible pour pouvoir protéger le matériau sous-jacent dès les premiers instants de l'incendie. Il est cependant important de noter que le premier pic de HRR doit être faible pour éviter une contribution trop importante à la propagation de l'incendie. Ce paramètre est vérifié dans le cas de la formulation PP/PU-APP-Mel.

La Figure 66 présente les masses résiduelles en fonction du temps des différentes formulations extrudées exposées à un test au cône calorimètre. Les formulations ne contenant pas d'APP présentent une dégradation totale en une étape. Les formulations contenant de l'APP quant à elles présentent une dégradation en 2 étapes, qui conduisent à la formation d'un résidu stable thermiquement. La vitesse de combustion est dans ce cas ralentie.

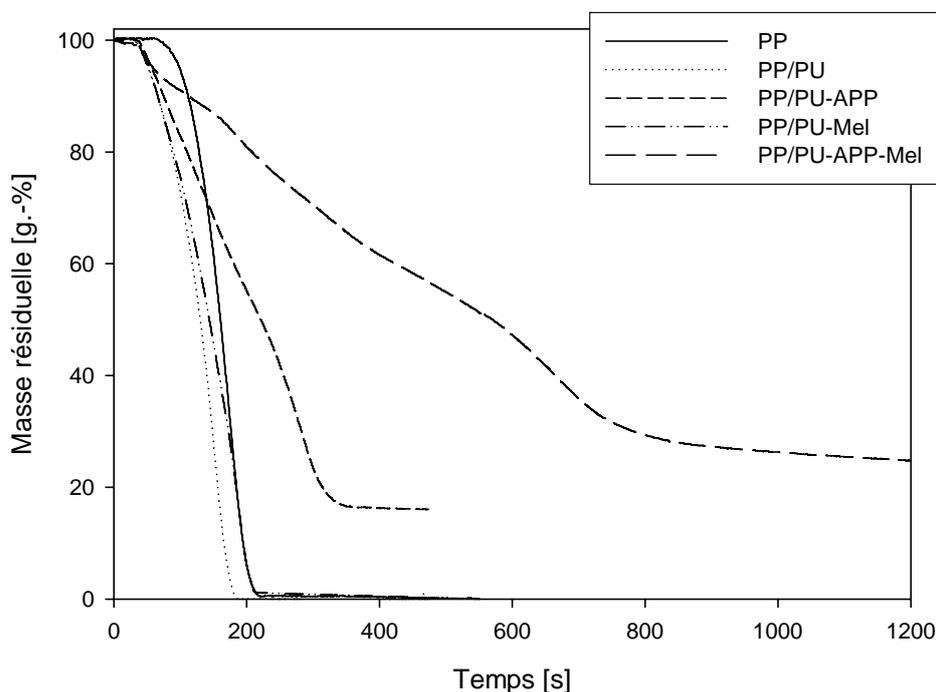


Figure 66. Masse résiduelle en fonction du temps des formulations extrudées.

Le mélange AP MCM/mélamine permet la formation d'un résidu stable correspondant à environ 30 % de la masse initiale. La formation d'une structure intumescence est observée. L'épaisseur finale de l'échantillon est d'environ 3 cm pour une épaisseur initiale de 3 mm (Figure 67). L'utilisation d'APP seul ne permet pas le développement de l'intumescence, seul une carbonisation est observée et conduit à un résidu final correspondant à 20 % environ de la masse initiale.



Figure 67. Résidus finaux des formulations extrudées.

Le non-tissé présente un gradient de densité de fibres suivant son épaisseur (Figure 68) qui résulte de son procédé de fabrication (aiguilletage). La face de l'échantillon dans ses conditions finales d'utilisation correspond à la face présentant la plus faible densité de fibres. Le dos de l'échantillon cor-

respond donc à la face de densité de fibres plus élevée. La densité du matériau influence fortement le débit calorifique de l'échantillon (surface spécifique plus grande) ainsi les deux faces du matériau seront testées indépendamment.

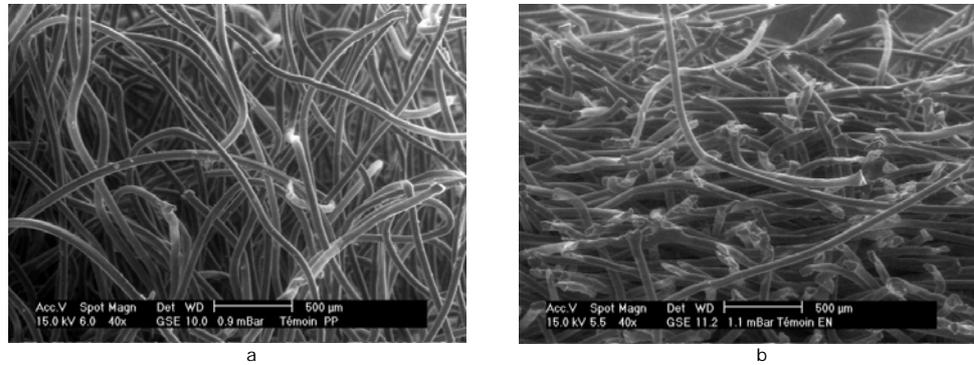


Figure 68. Structure du non-tissé observé au microscope électronique à balayage (a: face; b: dos).

La Figure 69 et la Figure 70 présentent les courbes de HRR en fonction du temps des différents échantillons imprégnés respectivement lorsque la face et le dos de l'échantillon sont testés.

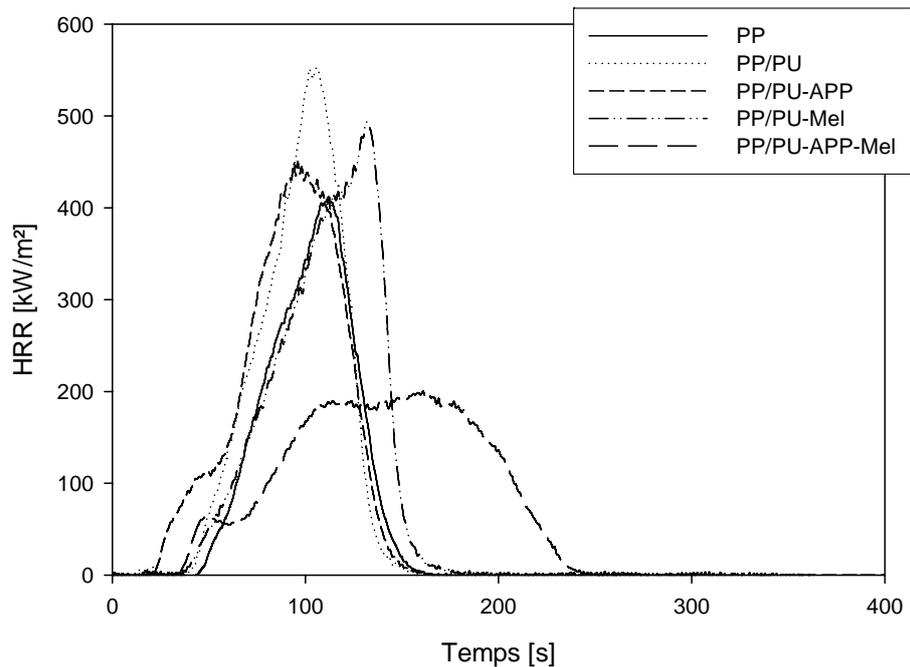


Figure 69. HRR en fonction du temps des échantillons imprégnés (face testée).

Quelle que soit la formulation étudiée, le débit calorifique émis par la face de l'échantillon est inférieur à celui émis par le dos de l'échantillon. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le débit calorifique est déter-

miné par rapport à la surface de l'échantillon exposée au flux de chaleur. Lors d'un essai avec un échantillon massif, la surface est facilement déterminée et ne varie pas en fonction de la face soumise à l'essai. Lorsqu'il s'agit d'échantillon poreux ou comme dans notre cas d'échantillon fibreux, le phénomène est plus complexe. Le calcul du HRR se fait en posant l'hypothèse que la surface de l'échantillon correspond à la surface du porte-échantillon (c'est-à-dire 100 cm²). Or cette approximation est fautive et la surface de l'échantillon dépend de la densité de fibre dans l'échantillon. Plus celle-ci est élevée, plus nous tendons à nous rapprocher d'un échantillon massif et donc de la surface du porte échantillon. Ainsi, il est possible d'expliquer pourquoi les valeurs de HRR obtenues lorsque le dos de l'échantillon est testé, sont supérieures à celles obtenues lorsque la face est soumise à l'essai. Cependant, quelle que soit la face testée, les conclusions sont similaires.

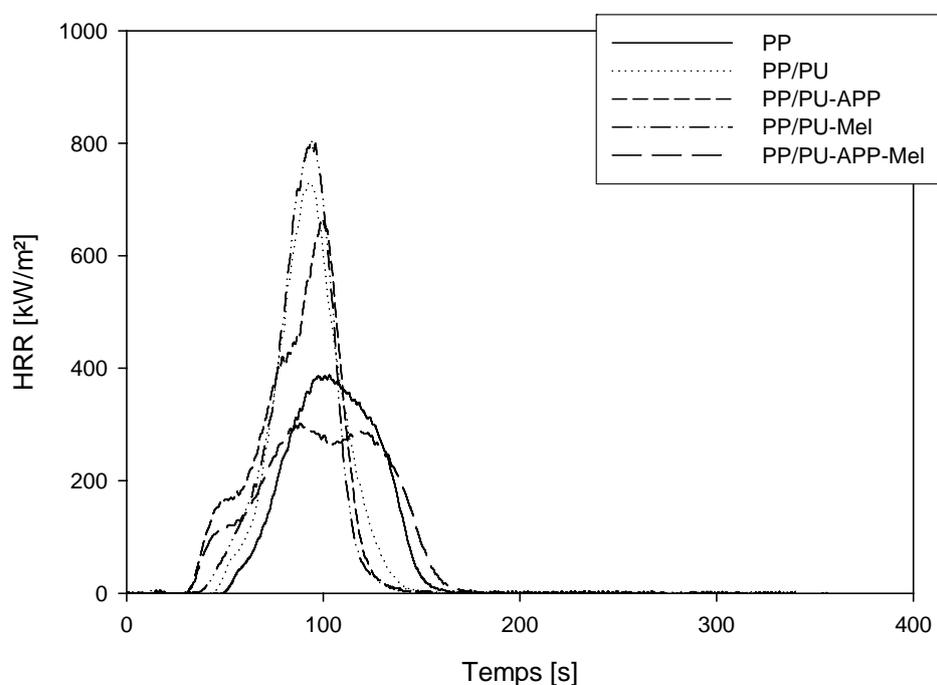


Figure 70. HRR en fonction du temps des échantillons imprégnés (dos testé).

Contrairement aux échantillons extrudés pour lesquels l'addition de PU seul ou en mélange avec des ignifugeants permettait d'améliorer les performances «retard au feu» du PP, l'imprégnation de la nappe de non-tissé par le PU ou par des mélanges PU-Mel ou PU-APP entraîne une augmentation du pic de débit calorifique. Ce phénomène peut être expliqué de la même façon que précédemment par l'approximation faite sur la surface de

l'échantillon. L'imprégnation par le PU du non-tissé entraîne une augmentation de sa densité apparente et donc de sa surface exposée au cône calorimètre. Or nous avons posé l'hypothèse que la surface de l'échantillon est constante que ce soit dans le cas du PP vierge ou du PP imprégné. Par conséquent, la valeur du pic de HRR obtenue dans le cas du PP vierge (faible surface exposée) est inférieure à celle que l'on obtiendrait dans le cas d'un échantillon plus dense (surface exposée plus importante).

L'ajout de mélamine modifie peu la valeur du pic de HRR du non-tissé imprégné par comparaison avec celui de la nappe imprégnée de PU pur. Cependant, comme dans le cas de l'extrusion ce pic est atteint à un temps plus long (phénomène surtout visible lorsque la face de l'échantillon est testée).

L'ajout d'APP entraîne une faible diminution du pic de HRR par rapport au PP/PU. Ce résultat peut être rapproché des résultats obtenus au test vertical. En effet, nous avons pu mettre en évidence que l'APP, pour être le plus efficace, devait se trouver dans la phase PU uniquement et donc le procédé d'enduction permettait d'obtenir un système plus efficace.

Enfin, en accord avec les résultats précédents, les performances des systèmes contenant le mélange APP/mélamine sont les meilleures. Ces systèmes permettent le développement de l'intumescence alors que ce n'est pas le cas des autres formulations : seule une carbonisation est observée pour le système PP/PU-APP (Figure 71).



Figure 71. Résidus finaux des formulations imprégnées.

Il est également intéressant de noter que le temps d'ignition diminue lorsque le non-tissé est imprégné. Ce phénomène est accentué lorsque la formulation contient de l'APP. Ceci est probablement dû à un effet de catalyse acide : l'acide phosphorique issu de la dégradation de l'APP catalyse la dégradation, notamment celle du PU (Figure 72), afin de former rapidement une structure plus stable [120].

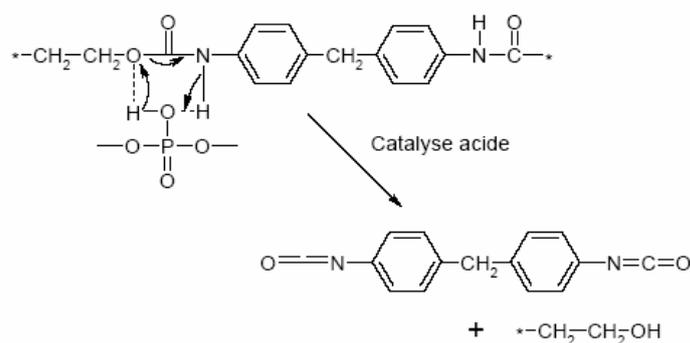


Figure 72. Mécanisme de dégradation du PU catalysé par l'acide phosphorique.

La Figure 73 présente les masses résiduelles en fonction du temps des non-tissés imprégnés. Seuls les résultats concernant la face sont présentés (cas de l'application finale). Les résultats issus des expériences pour lesquelles le dos est testé sont similaires.

Les systèmes à base d'APP conduisent à la formation d'un résidu stable (de l'ordre de 20 %). Cette valeur est similaire à celle obtenue dans le cas des produits extrudés dans le cas de la formulation PP/PU-APP. Dans le cas de la formulation PP/PU-APP-Mel, elle est largement inférieure. Ainsi, les mécanismes de combustion sont différents suivant que les formulations ont été extrudées ou imprégnées. La vitesse de dégradation est fortement ralentie dans le cas du système intumescent (PP/PU-APP-Mel).

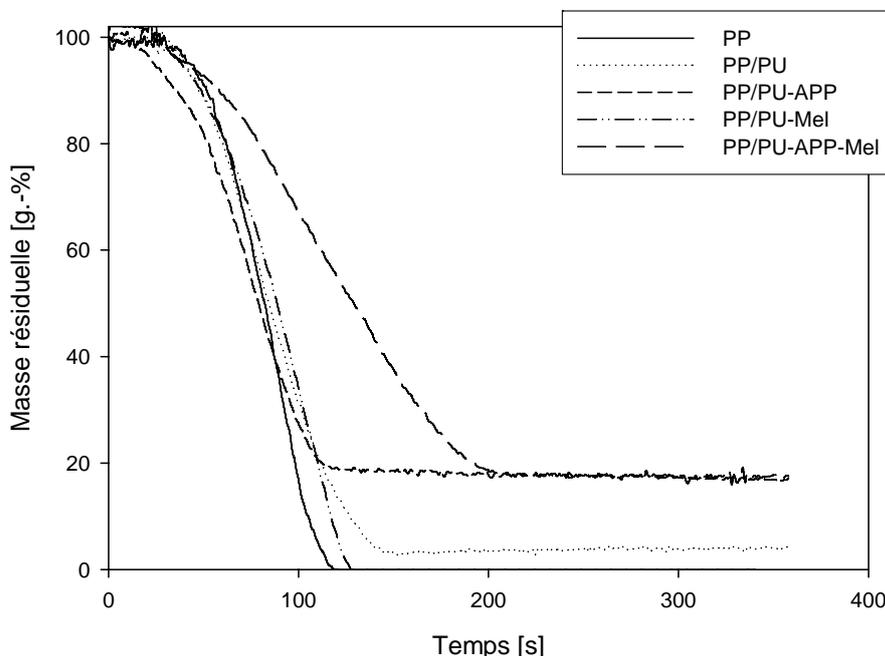


Figure 73. Masse résiduelle en fonction du temps des échantillons imprégnés (face testée).

La Figure 74 et la Figure 75 présentent les courbes de HRR obtenues pour les échantillons enduits respectivement lorsque la face et le dos de l'échantillon sont testés.

Contrairement aux cas des échantillons imprégnés, dans le cas des échantillons enduits et quelle que soit la formulation étudiée, la face dégage plus de chaleur que le dos. De plus, nous observons une différence de comportement très importante en fonction de la face traitée. Ces phénomènes peuvent être attribués au fait que contrairement aux échantillons imprégnés pour lesquels la composition de l'échantillon est similaire sur tout le gradient d'épaisseur, les échantillons enduits présentent une hétérogénéité de composition selon l'épaisseur.

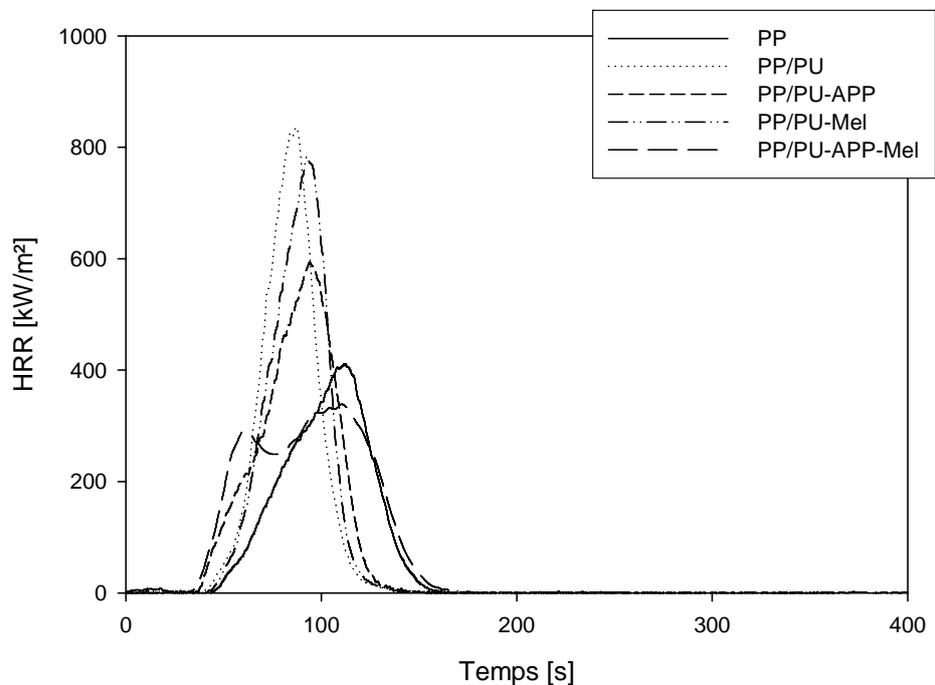


Figure 74. HRR en fonction du temps des échantillons enduits (face testée).

Lorsque la face de l'échantillon est soumise au test du cône calorimètre, les profils des courbes de débit calorifique en fonction du temps obtenus sont similaires aux profils des courbes obtenues dans le cas des échantillons imprégnés (comparaison de la Figure 69 et de la Figure 74). Lorsque le dos de l'échantillon est testé, le comportement des échantillons en terme de débit calorifique s'apparente à celui des échantillons extrudés.

L'utilisation de PU seul ou chargé avec la mélamine ne permet pas d'améliorer les performances «retard au feu» du non-tissé : le maximum du HRR

atteint une valeur supérieure à celle obtenue dans le cas du non-tissé de PP. Il faut cependant noter que l'ajout de mélamine dans le PU entraîne, lorsque le dos de l'échantillon est testé, une diminution du pic de HRR par comparaison au système PP/PU et également une augmentation du temps au bout duquel ce pic apparaît, mettant une fois de plus en évidence l'action en phase gaz de la mélamine.

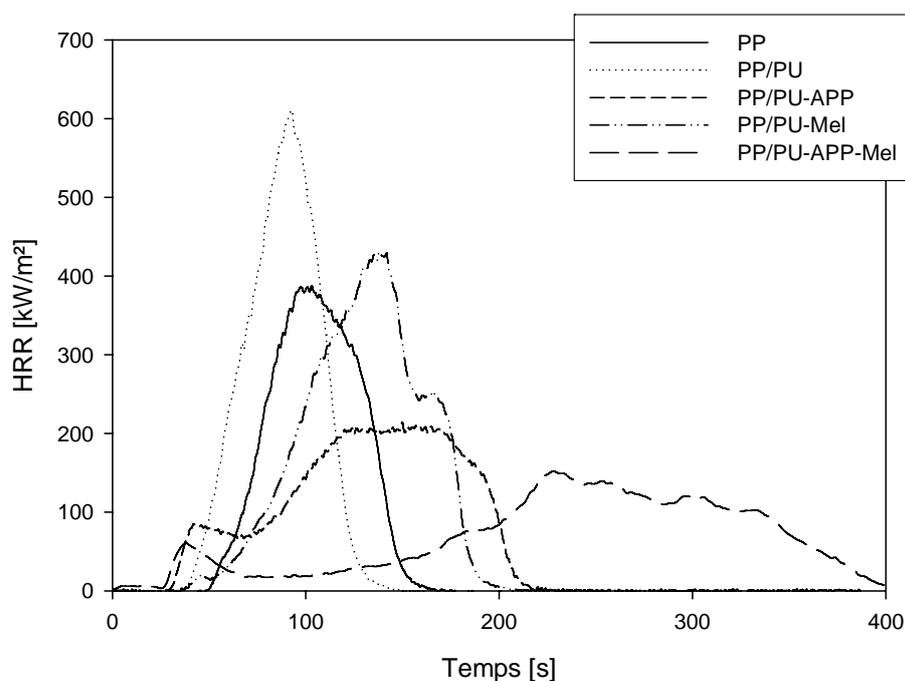


Figure 75. HRR en fonction du temps des échantillons enduits (dos testé).

L'utilisation d'un système intumescent (APP-Mel) est la solution la plus efficace : le pic de HRR est diminué de façon très importante lorsque le dos de l'échantillon est testé. Dans le cas de l'APP utilisé seul, les résultats sont plus mitigés : la protection est efficace uniquement si le dos de l'échantillon est testé. Ce phénomène est à rapprocher du fait que pour ce système, seule une carbonisation est observée alors que dans le cas des systèmes intumescents la couche protectrice a une expansion d'un facteur 5 environ (de 6 mm à 30 mm) (Figure 76) avec pour conséquence un enrobage des fibres de PP et/ou du PP en fusion et donc un ralentissement de sa dégradation. Le temps d'ignition est quant à lui fortement diminué lorsque le système contient de l'APP. Ce phénomène a été précédemment discuté (catalyse acide de l'APP).



Figure 76. Résidus issus du cône calorimètre des échantillons enduits.

La Figure 77 et la Figure 78 présentent les courbes de masses résiduelles en fonction du temps des échantillons enduits lorsque la face et le dos sont respectivement soumis à l'essai au cône calorimètre. Comme précédemment observé lors de l'analyse des courbes de HRR en fonction du temps, les résultats obtenus sont fortement influencés par la face de l'échantillon testée.

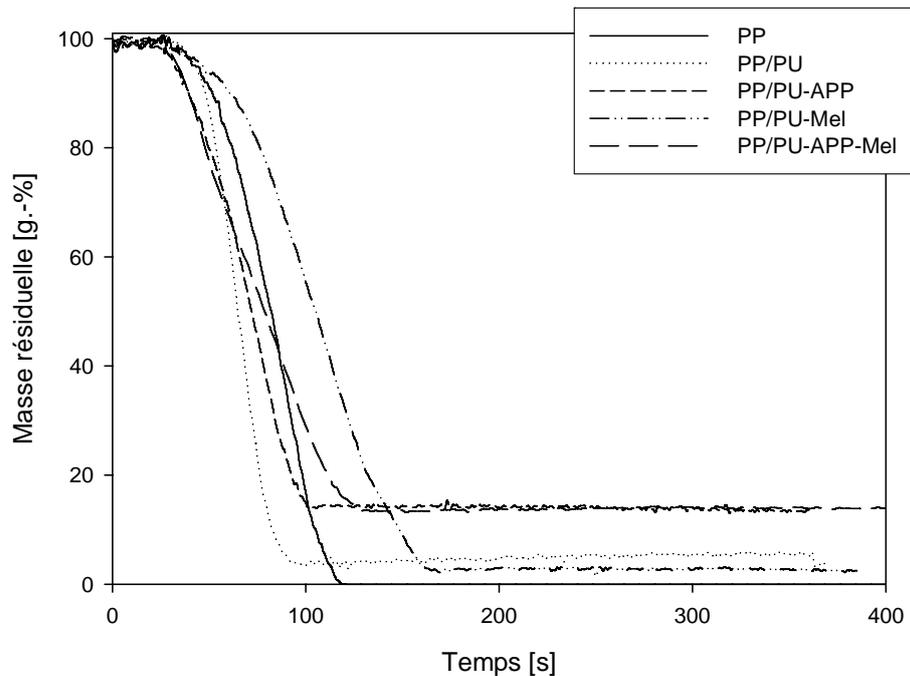


Figure 77. Masse résiduelle en fonction du temps des échantillons enduits (face testée).

Quelle que soit la face de l'échantillon testée, l'utilisation d'APP conduit quel que soit le système (PP/PU-APP ou PP/PU-APP-Mel) à la formation d'un résidu stable dont la quantité est similaire à celle obtenue dans le cas des échantillons imprégnés (environ 20%). De plus, nous observons une stabilisation du système (diminution de la pente de la courbe) par l'ajout

d'APP. Ce phénomène est très important lorsque le dos de l'échantillon est testé (donc la face riche en enduction).

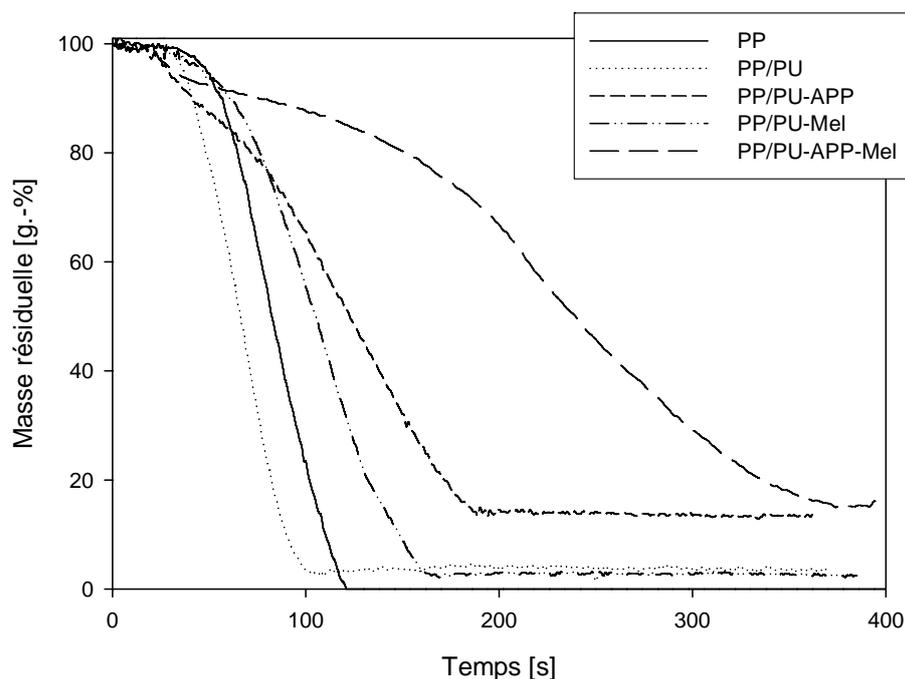


Figure 78. Masse résiduelle en fonction du temps des échantillons enduits (dos testé).

3.3.1.3 Influence du procédé d'ignifugation

Contrairement aux valeurs de HRR qui dépendent de la surface de l'échantillon et donc de sa texture, les quantités totales de chaleur (THR), de fumées (TSV), de CO (TCO) et de CO₂ (TCO₂) sont des valeurs cumulées donc a priori indépendantes de la texture de l'échantillon. Ces valeurs ont cependant été ramenées à la masse d'échantillon qui diffère fortement lorsque nous comparons les non-tissés et les matériaux massifs. Les résultats sont présentés de la Figure 79 à la Figure 83. Seuls les résultats concernant les essais pour lesquels la face de l'échantillon est testée sont pris en compte car il s'agit des conditions réelles d'utilisation des matériaux.

La quantité totale de chaleur dégagée (THR) est peu influencée par le procédé d'ignifugation utilisé et ce quelle que soit la formulation étudiée.

Dans le cas du PP seul, la nappe de non-tissé dégage plus de fumée qu'un échantillon massif (Figure 80). Il est possible d'attribuer ce phénomène au fait qu'une résine d'ensimage est toujours présente sur les non-tissés et peut donc influencer la combustion du PP en favorisant la combustion incomplète qui engendre une augmentation de la quantité de fumée.

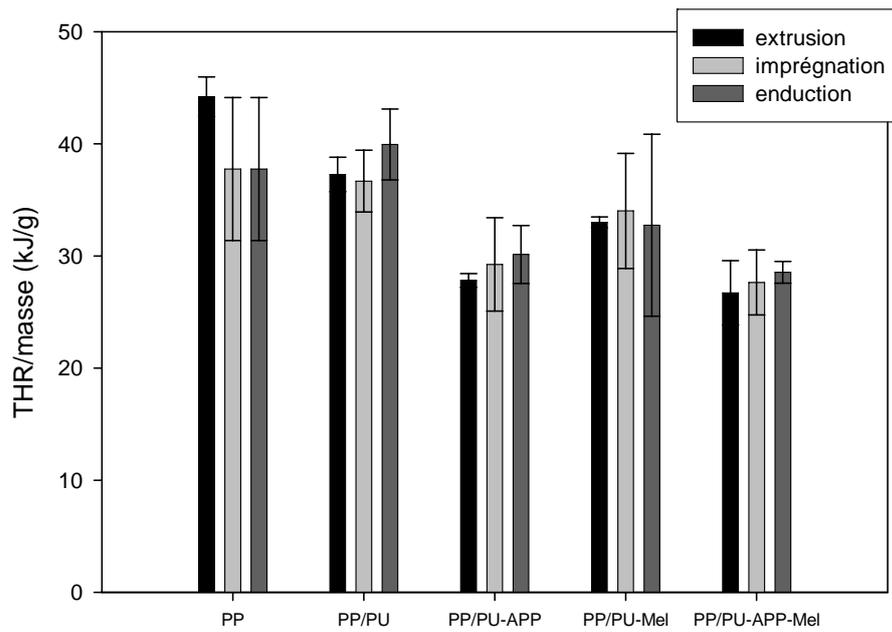


Figure 79. Rapport THR/masse d'échantillon des différents procédés et des différentes formulations.

Lorsque le PU est utilisé pour traiter le PP seul ou en combinaison avec l'APP ou la mélamine, le procédé d'ignifugation n'influence pas la quantité totale de fumée dégagée. Par contre, dans le cas du système intumescent, l'extrusion permet de dégager moins de fumée par rapport aux traitements de surface.

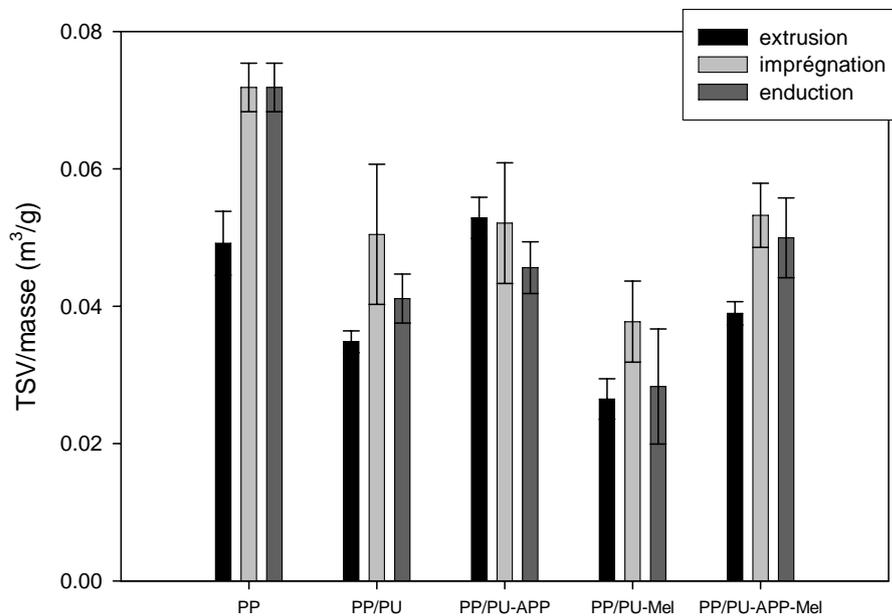


Figure 80. Rapport TSV/masse d'échantillon des différents procédés et des différentes formulations.

Il faut, de même que précédemment lors de l'analyse des résultats du THR, prendre en compte la quantité de matériau dégradé et également la vitesse de dégradation du matériau. En effet, les risques liés à la toxicité d'un incendie dépendent en premier lieu du volume du matériau qui brûle et des conditions particulières de température et d'aération plutôt que de la nature du matériau enflammé.

Une comparaison des courbes de pertes de masse de ces systèmes en fonction du procédé d'ignifugation met en évidence un ralentissement important de la vitesse de dégradation dans le cas de l'extrusion (Figure 81). Ainsi, la dégradation du matériau se fait lentement avec peu de dégagement de fumée. Dans le cas de l'imprégnation, le système intumescent joue mieux son rôle que dans le cas de l'enduction. En effet, nous testons la face de l'échantillon non enduite pour l'enduction, donc les performances sont moindres.

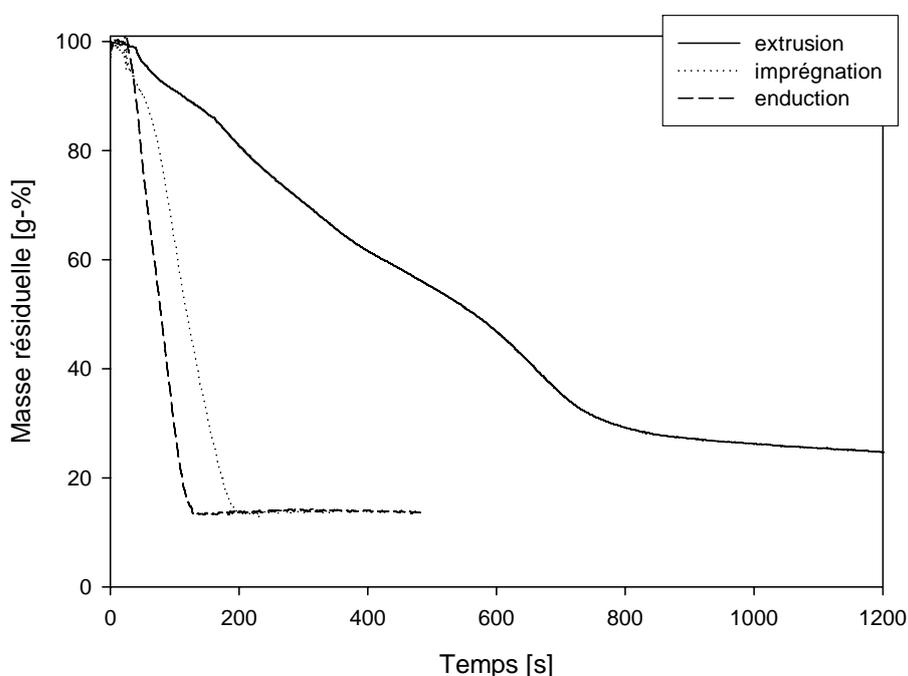


Figure 81. Perte de masse en fonction du temps de la formulation PP/PU-APP-Mel dans les conditions du cône calorimètre.

Les résultats obtenus en ce qui concerne le dégagement de CO (Figure 82) sont en accord avec ceux concernant le dégagement de fumées. Ceci est à rapprocher du fait que la combustion incomplète mène à la libération de ce composé.

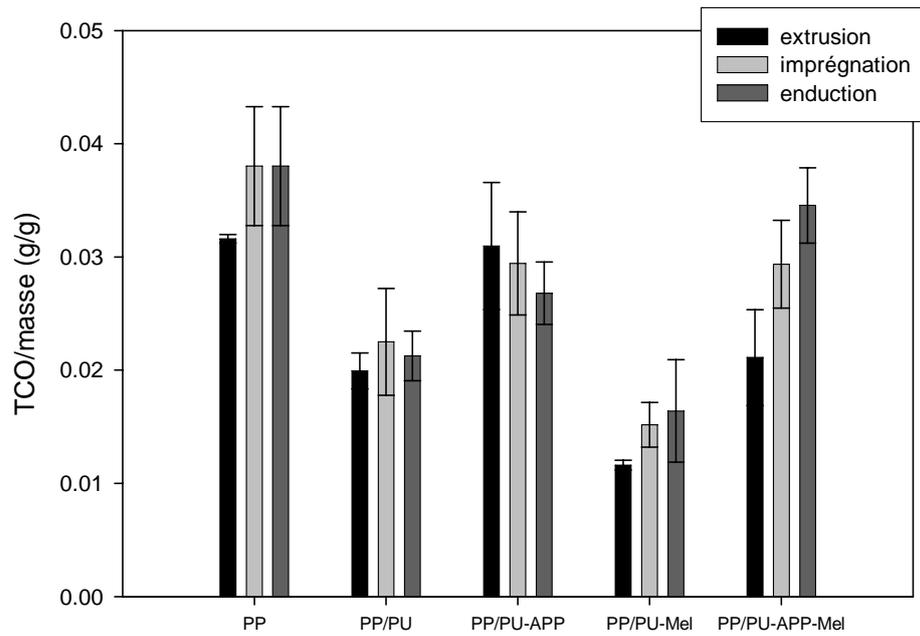


Figure 82. Quantité totale de CO dégagé des différents procédés et des différentes formulations.

La quantité totale de CO₂ dégagé est également peu influencée par le procédé d'ignifugation utilisé (Figure 83).

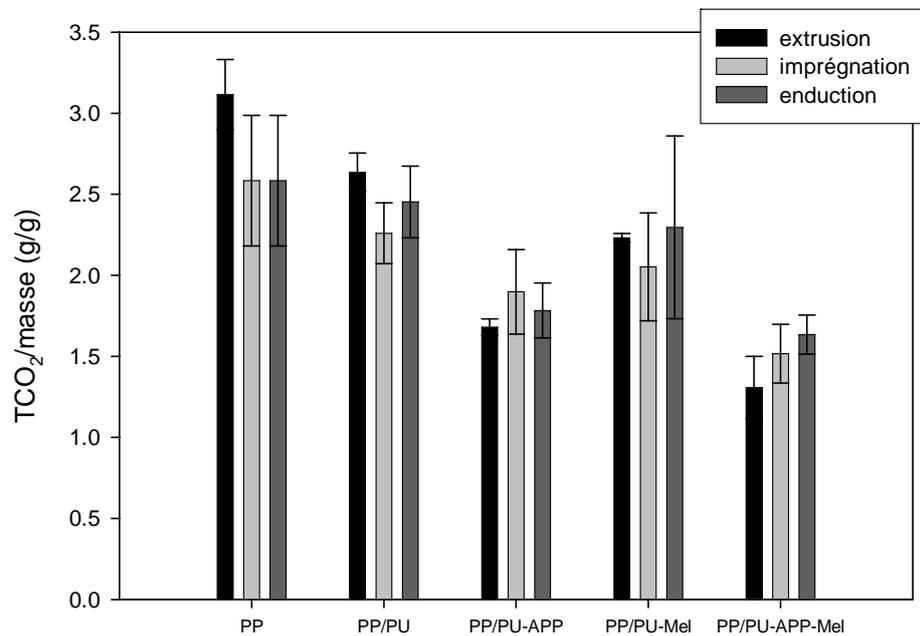


Figure 83. Quantité totale de CO₂ dégagé des différents procédés et des différentes formulations.

Le cône calorimètre met en évidence que le traitement en masse de non-tissés conduit aux meilleures performances. Cependant, ces résultats doivent être confirmés dans le cas des fibres (à l'heure actuelle, seules des plaques ont été testées). Les formules extrudées présentent de bonnes performances : faible débit calorifique, masse résiduelle finale élevée, vitesse de perte de masse ralentie ; tandis que les traitements de surface permettent de ralentir la combustion et de diminuer le HRR sans affecter la masse résiduelle de l'échantillon. Le système intumescent (PP/PU-APP-Mel) permet d'obtenir des performances optimales.

3.3.1.4 Etude du processus d'intumescence de la formulation PP/PU-APP-Mel

Nous nous sommes également intéressés, dans le cadre de cette étude, au processus de développement de l'intumescence de la formulation PP/PU-APP-Mel, qui présente les meilleures performances. Nous nous sommes, dans un premier temps, intéressés à la formulation extrudée puis l'étude a été élargie aux matériaux traités en surface.

Le mécanisme de combustion du système PP/PU-APP-Mel extrudé est dans un premier temps étudié. La Figure 84 rappelle la courbe de débit calorifique (HRR) en fonction du temps de ce matériau et présente les temps correspondant aux étapes caractéristiques du développement du processus d'intumescence: t_0 = temps correspondant au matériau juste avant l'ignition ; t_1 = temps correspondant au matériau juste après l'ignition ; t_2 = temps correspondant au premier maximum de HRR, c'est à dire à l'étape de développement de l'intumescence ; t_3 = temps correspondant au second pic de HRR, c'est à dire à l'étape de dégradation du revêtement intumescent et enfin t_4 = temps correspondant à la fin de l'essai.

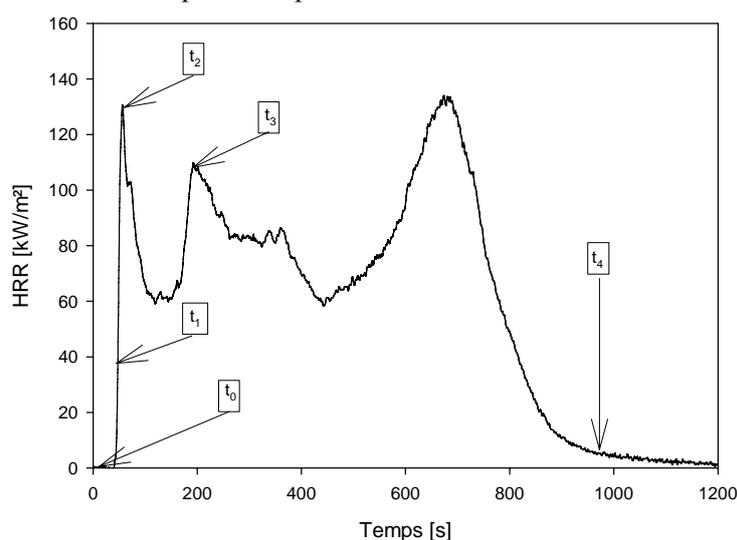


Figure 84. Détermination des temps caractéristiques du développement de l'intumescence pour la formulation PP/PU-APP-Mel extrudée.

D'autre part, le système PP/PU-APP-Mel développe en surface du matériau une structure intumescence protectrice. Il en résulte un matériau non homogène selon son épaisseur. Par conséquent, l'échantillon est analysé en surface et au dos. Les spectres IR des différents résidus collectés au temps caractéristiques de la combustion dans les conditions du cône calorimètre sont donc présentés respectivement dans la Figure 85 pour la face du matériau et dans la Figure 86 pour le dos du matériau.

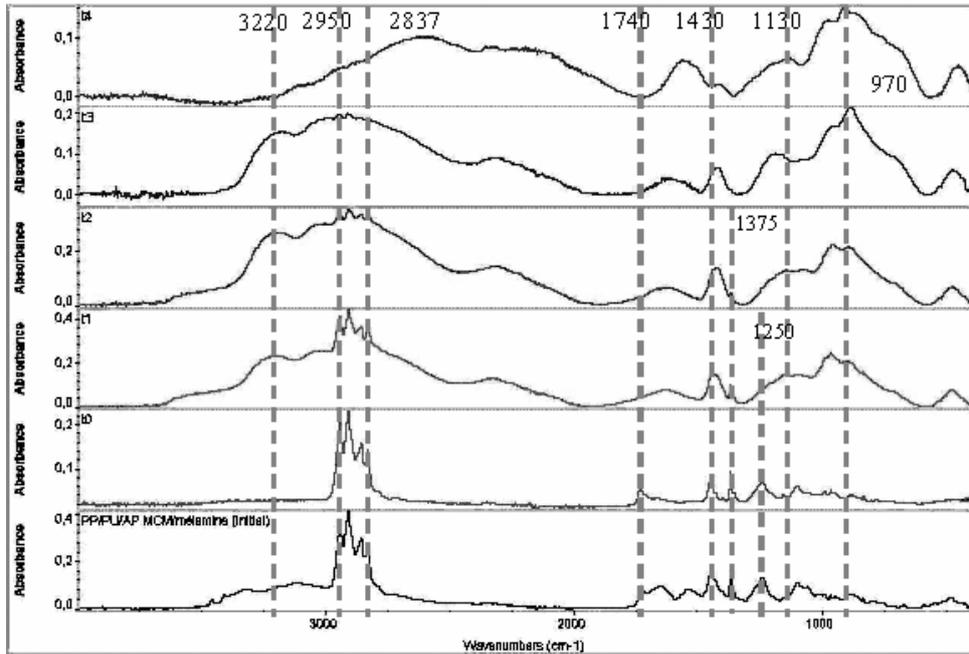


Figure 85. Spectres IR des résidus issus du cône calorimètre en fonction du temps de la formulation PP/PU-APP-Mel extrudée (face de l'échantillon).

Dès l'ignition (t_1), la structure phosphocarbonée se forme et permet la protection du matériau (large bande dans la région $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ attribuables aux liaisons P-O-C). Une observation visuelle des résidus issus de chaque étape confirme la formation de la protection (Figure 87). La Figure 85 met en évidence que les groupements -C-H du PP et du PU (région $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) sont maintenus dans la structure jusqu'à t_3 . Les bandes de vibration correspondant à ces groupements ne sont plus observées à partir de t_4 . Ainsi, il est possible de supposer que soit ces groupements ne participent pas à la formation de la structure intumescence, soit ils ne sont pas détectés par l'analyse (intensité trop faible ou bande masquée). D'autre part, la présence de bandes de vibration à environ 1600 cm^{-1} (C=C ou C=N dans les systèmes condensés) et 1430 cm^{-1} (-CH=C-) nous permet de supposer que le résidu présente une structure aromatique. La bande attribuable à la fonction uréthane (1740 cm^{-1}) disparaît à partir de t_1 . Le PU a réagi avec le polyphosphate pour former la structure phosphocarbonée protectrice.

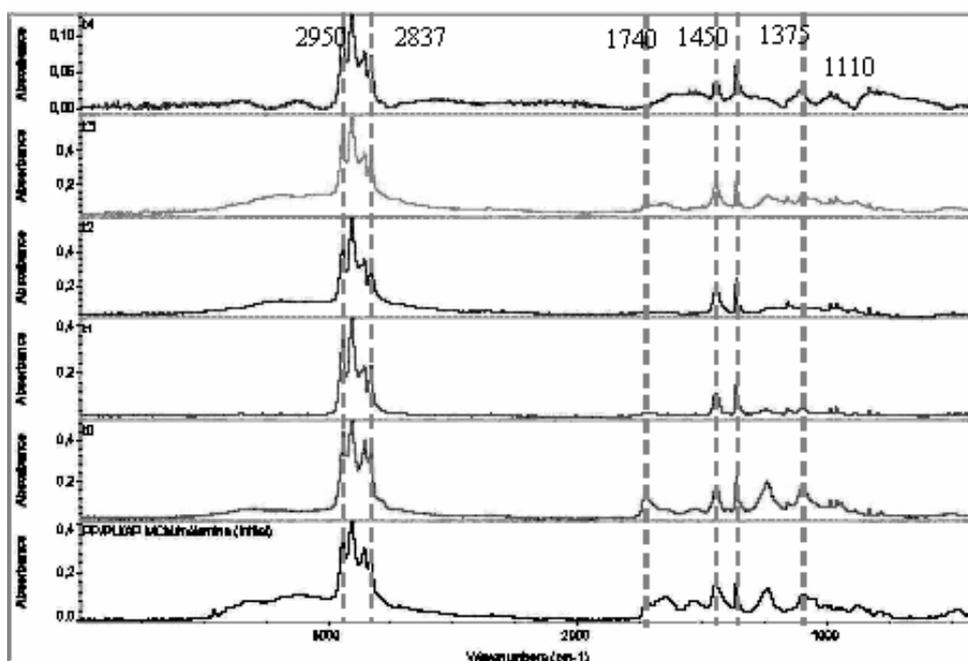


Figure 86. Spectres IR des résidus issus du cône calorimètre en fonction du temps de la formulation PP/PU-APP-Mel extrudée (dos de l'échantillon).

La Figure 86 met en évidence que le PP est protégé sous le système intumescent qui s'est mis en place très tôt (dès t_1). Les bandes à $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ainsi qu'à 1450 et à 1375 cm^{-1} caractéristiques du PP sont présentes entre t_0 et t_4 . Par contre, la bande attribuable à la fonction C=O du PU (1740 cm^{-1}) n'est plus observée à t_4 . Dans la formulation PP/PU-APP-Mel, le PU doit réagir avec l'APP pour former une structure protectrice [115]. Cet agent a donc joué son rôle.

La Figure 87 présente les résidus obtenus aux différentes étapes caractéristiques du développement de l'intumescence. Une structure carbonée alvéolaire se forme à la surface du matériau. Il apparaît quel que soit le temps d'exposition au cône calorimètre que le matériau sous la structure intumescente est protégé. Une grille normalisée a été utilisée lors du test car une déformation importante du matériau est observée lors de l'essai. Le développement de la structure intumescente a lieu à travers la grille et il est possible de séparer le revêtement intumescent protecteur et le matériau sous-jacent non ou peu dégradé. La formation de l'intumescence apparaît nettement dès t_1 (temps d'ignition).

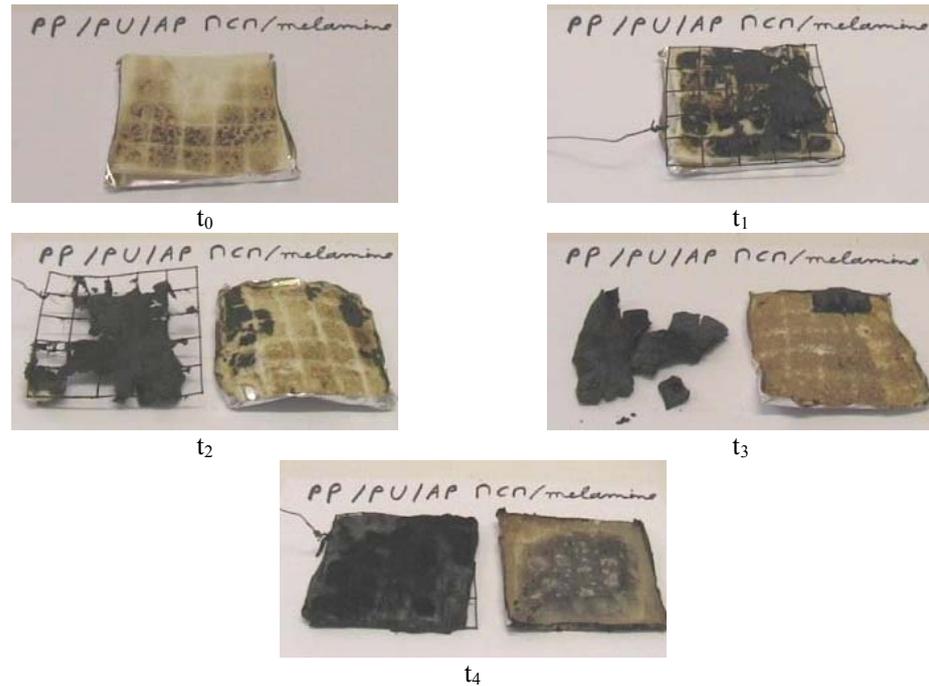


Figure 87. Photos des résidus de la formulation PP/PU-APP-Mel extrudée obtenus au cône calorimètre aux temps caractéristiques du développement de l'intumescence.

La structure du revêtement protecteur formé est également analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Un contraste chimique (électrons rétrodiffusés) est utilisé afin de visualiser les zones riches en phosphore (zones claires). Les résultats sont présentés dans la Figure 88.

Juste avant l'ignition, des zones riches en phosphore de taille de l'ordre de 100 à 200 μm se forment à la surface de l'échantillon. La taille des particules élémentaires d'APP est de 20 μm environ. Nous pouvons donc proposer la formation en surface du matériau d'une structure phosphorée obtenue par migration puis coalescence de l'APP et/ou de ses produits de dégradation en surface. Juste après l'ignition, une répartition homogène du phosphore est obtenue et le matériau présente une structure alvéolaire. La taille des alvéoles est relativement faible (environ 20 à 50 μm). A t_2 , la structure alvéolaire du matériau est maintenue. Nous notons cependant une légère augmentation de leur taille. A t_4 , la surface du matériau présente une structure homogène avec de petits trous (quelques microns) par lesquels les produits de dégradation sont susceptibles de s'échapper et ainsi d'alimenter la flamme. La formation d'une telle structure corrobore le phénomène de feu couvant (petites flammes diffuses) mis en évidence par une « traînée » observée sur la courbe $\text{HRR}=\text{f}(t)$.

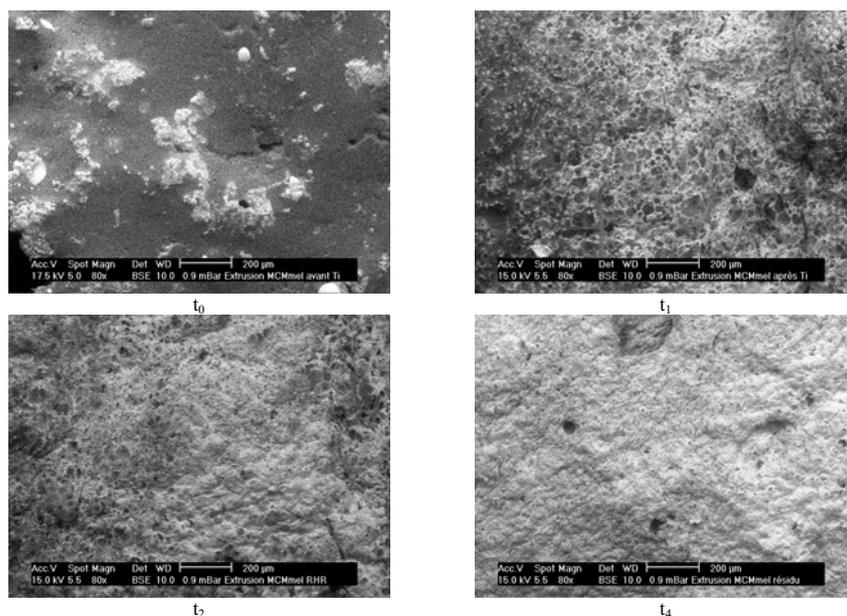


Figure 88. Images obtenues au MEB en électrons rétrodiffusés pour les différents résidus du cône calorimètre de la formulation extrudée PP/PU/AP MCM/mélamine.

La Figure 89 compare les spectres IRTF des différents résidus obtenus à t_0 pour les matériaux issus des différents procédés (face et dos de l'échantillon). A t_0 , tous les échantillons issus des traitements de surface subissent une rétractation à cause du flux de chaleur ainsi qu'un début de fusion. Les échantillons issus du traitement en masse subissent juste un début de fusion en surface.

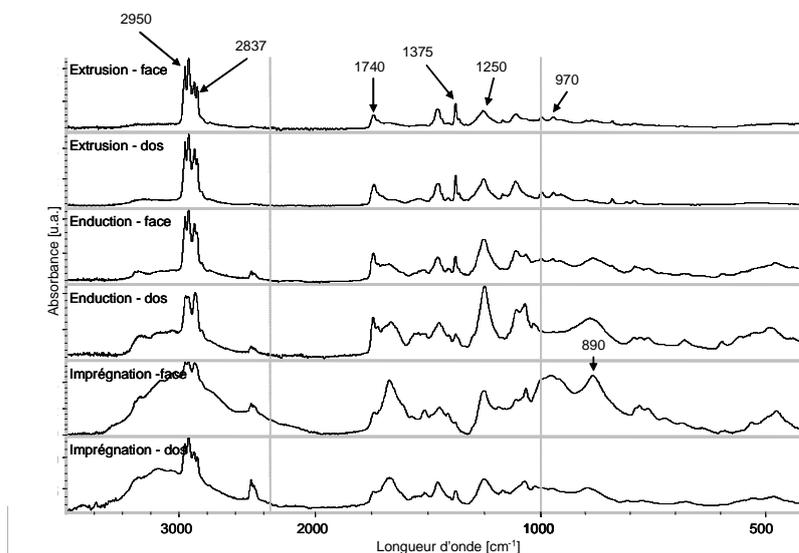


Figure 89. Comparaison du spectre IRTF de la formulation PP/PU-APP-Mel à t_0 en fonction du procédé d'ignifugation.

La Figure 89 met en évidence que le système protecteur se met en place uniquement dans le cas de l'échantillon imprégné. Le spectre du matériau surfacique présente une bande caractéristique des espèces PO_2 et PO_3 dans des complexes à environ 970 cm^{-1} . Dans le cas de l'enduction, des bandes de vibration caractéristiques du PU apparaissent vers 3300 cm^{-1} et 1740 cm^{-1} sur le spectre du matériau de surface. Or dans le cas du non-tissé enduit, la face de l'échantillon avant exposition au cône calorimètre ne présente pas de PU en surface. Ainsi, avant ignition, il se produit soit une migration de l'enduction en surface du non-tissé soit la fusion du non-tissé de PP entraîne un écoulement partiel du PP sous l'enduction. L'observation de l'essai nous permet de conforter la seconde hypothèse. D'autre part, il est mis en évidence que le matériau au dos de l'échantillon est peu affecté par le traitement thermique. La bande à 970 cm^{-1} , caractérisant la formation de la structure intumescence, est absente et les bandes dans la région $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, à 1375 cm^{-1} et à 1740 cm^{-1} , attribuables au PP et au PU sont conservées.

La Figure 90 compare les clichés MEB des résidus issus des essais au cône calorimètre en fonction du temps d'exposition.

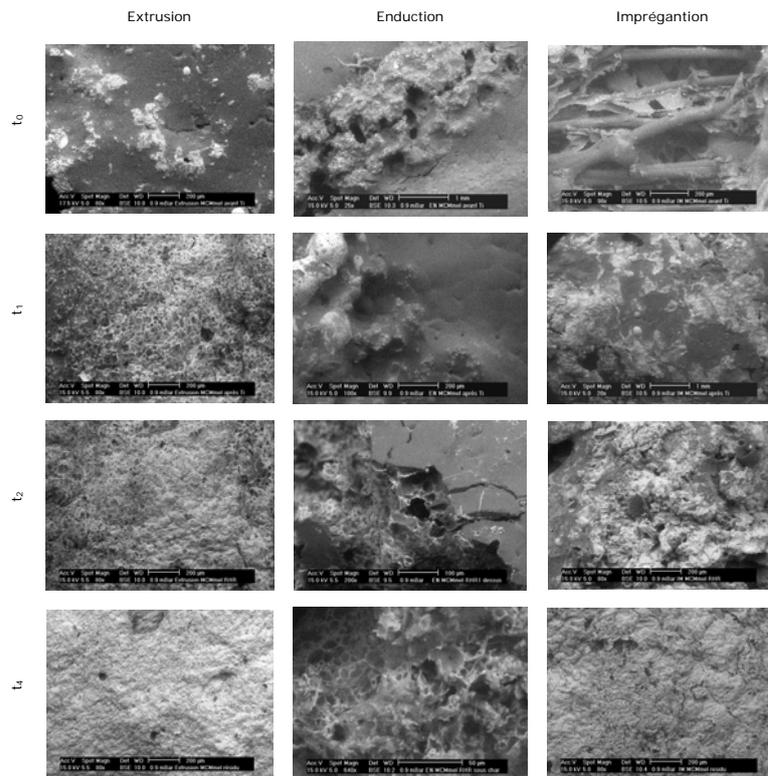


Figure 90. Images obtenues par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés des résidus issus du cône calorimètre.

Le traitement de surface par imprégnation avec le système PU-APP-Mel permet de protéger de façon la plus efficace le non-tissé en début d'essai. En effet, dans ce cas, les fibres restent visibles bien que le système ait commencé à se dégrader. D'autre part, des zones riches en phosphore sont observées. La taille des zones riches en phosphore est très large dans le cas de l'enduction (de l'ordre du millimètre). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la structure obtenue dans le cas de l'enduction est la seule qui présente le PP et le PU dans deux zones distinctes du polymère (Figure 91).

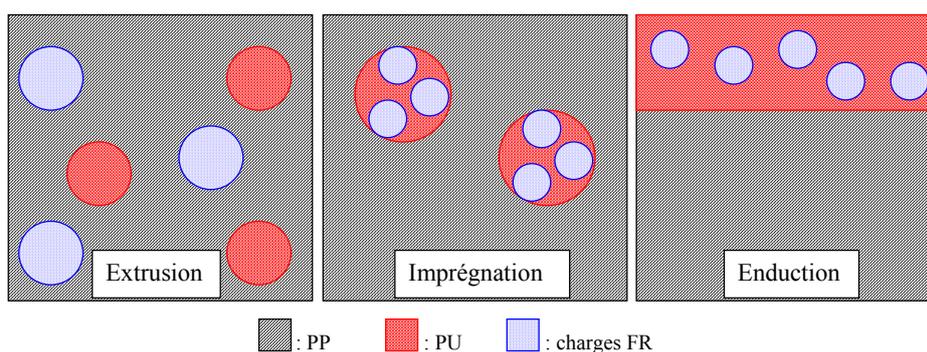


Figure 91. Représentation schématique de la répartition des différents constituants des formulations en fonction du procédé d'ignifugation.

A partir de t_1 (Figure 92), une fusion des matériaux est observée quel que soit le procédé d'ignifugation utilisé. D'autre part, il est clairement mis en évidence que la structure intumescente protectrice phosphocarbonée se met en place en surface des échantillons pour les trois procédés envisagés (bande à 970 cm^{-1} – PO_2 , PO_3 et dans certains cas à 1150 cm^{-1} – P-O-C). D'autre part, les bandes caractéristiques du PP (région de 2800 à 3000 cm^{-1} et bande à 1375 cm^{-1}) et du PU (1740 cm^{-1}) sont toujours présentes que ce soit en surface ou au dos de l'échantillon. Le spectre correspondant au dos de l'échantillon met en évidence la faible dégradation du matériau.

Les clichés MEB des résidus à t_1 (Figure 90) pour les trois procédés montrent que selon le procédé d'ignifugation la structure du matériau protecteur formé en surface est différente. Dans le cas de l'extrusion, une structure alvéolaire est obtenue. Cette structure est caractéristique des revêtements intumescents. Dans le cas de l'imprégnation, la structure présente des zones riches en phosphore similaire à celle obtenue dans le cas de l'extrusion à t_0 . La structure du matériau obtenu par enduction a peu évolué entre t_0 et t_1 . Une frontière très nette est observée entre la zone correspondant à l'enduction (PU-APP-Mel) et la zone correspondant à la matrice (PP) fondue et/ou dégradée.

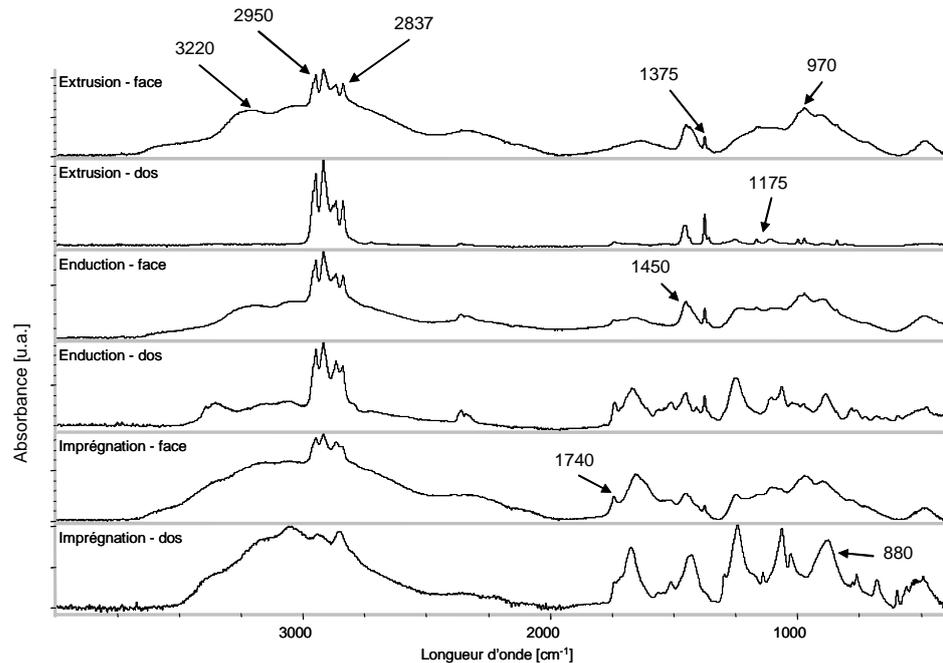


Figure 92. Comparaison du spectre IRTF de la formulation PP/PU-APP-Mel à t_1 en fonction du procédé d'ignifugation.

La Figure 93 présente les spectres IRTF des résidus collectés à t_2 en fonction du procédé d'ignifugation utilisé. A la surface des échantillons, la formation d'une structure phosphocarbonée a été mise en place : bandes à 1165 et 970 cm^{-1} . Cette structure permet de stabiliser le PP (bande vers 2800 – 3000, 1455 et 1375 cm^{-1}). Au niveau du matériau sous-jacent, les bandes caractéristiques du PP sont toujours présentes : le matériau est protégé.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (Figure 90) mettent en évidence que dans le cas de l'extrusion, la structure alvéolaire multicellulaire est maintenue. Une diminution de la taille des cellules est cependant observée. Dans le cas de l'enduction, une structure alvéolaire est obtenue (taille des cellules de l'ordre de 50 μm).

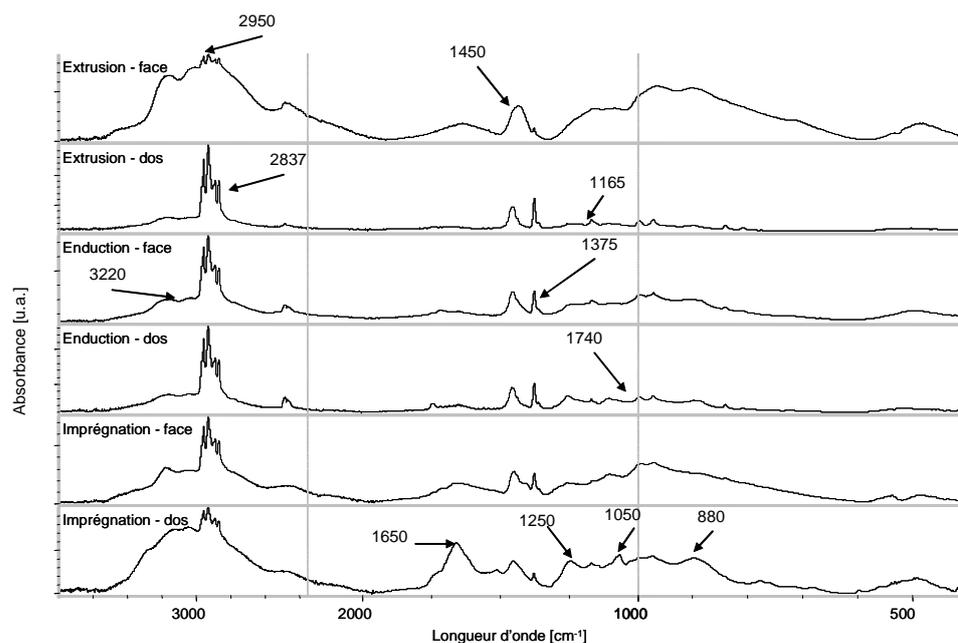


Figure 93. Comparaison du spectre IRTF de la formulation PP/PU-APP-Mel à t_2 en fonction du procédé d'ignifugation.

Les spectres IRTF des différents résidus obtenus à t_3 pour les différents procédés sont présentés dans la Figure 94. A t_3 , le non-tissé enduit ne présente plus de matériau sous-jacent. Par conséquent, seul le spectre correspondant à la surface du matériau est présenté. Celui-ci présente une bande de vibration relativement large entre 900 et 1300 cm^{-1} ainsi qu'une large bande centrée autour de 1450 cm^{-1} . Il est ainsi possible de conclure que le matériau présente une structure condensée phosphocarbonée. Pour les deux autres procédés, le matériau sous-jacent est préservé (bandes caractéristiques du PP toujours présentes). Dans le cas de l'imprégnation, le PP est préservé, y compris en surface de l'échantillon.

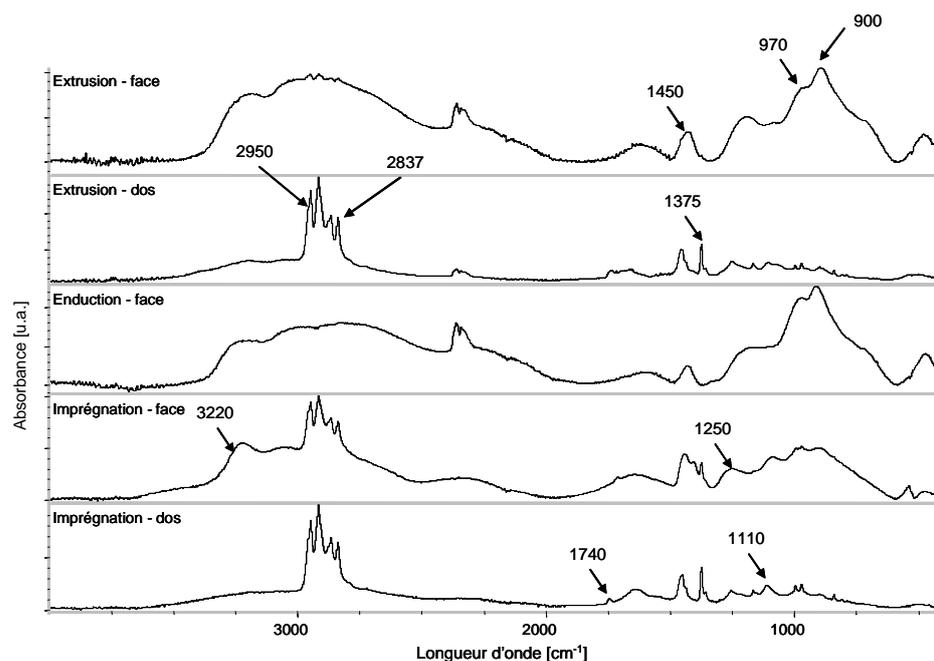


Figure 94. Comparaison du spectre IRTF de la formulation PP/PU-APP-Mel à t_3 en fonction du procédé d'ignifugation.

Enfin, la Figure 95 présente les spectres IRTF des différents résidus obtenus à t_4 pour les différents procédés. Les structures obtenues pour les trois procédés sont similaires (phosphocarbonée condensée). La structure alvéolaire est maintenue dans le cas de l'enduction, alors que pour l'imprégnation et l'extrusion, la structure est homogène et contient de petits orifices.

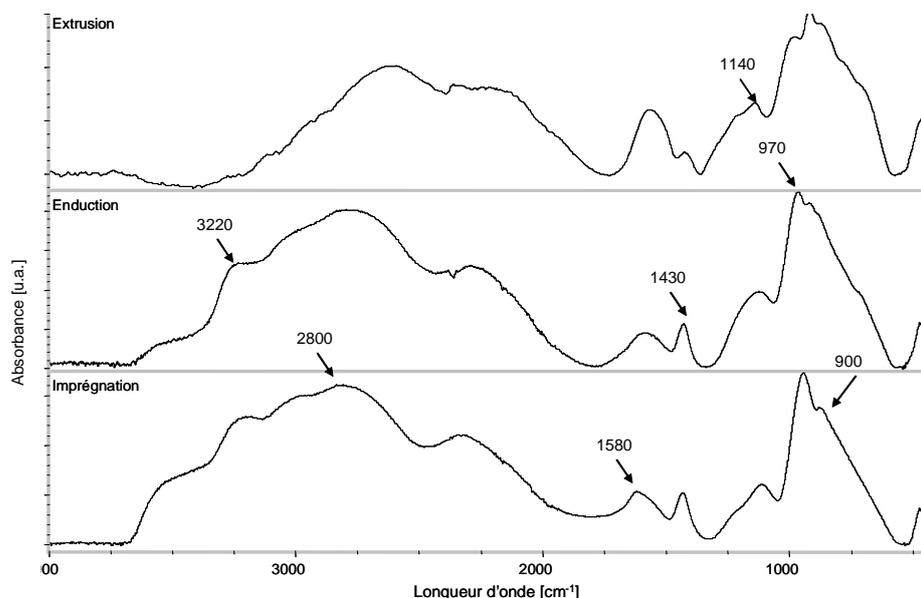


Figure 95. Comparaison du spectre IRTF de la formulation PP/PU-APP-Mel à t_4 en fonction du procédé d'ignifugation.

Cette étude met en évidence que dans le cas de l'imprégnation, la structure phosphocarbonée se développe très tôt à la surface des fibres de PP et permet de retarder leur fusion (étape qui précède la dégradation). Cependant, cette protection n'est pas suffisamment efficace pour permettre d'isoler les fibres du feu. Dans le cas de l'enduction, la formulation intumescente (PU-APP-Mel) et la matrice sont dans deux zones distinctes du matériau. Par conséquent, le processus de coalescence des « îlots » phosphocarbonés conduisant à la formation de la structure protectrice est plus efficace. Cependant, étant donné que dans les conditions d'utilisation, la face susceptible d'être exposée au feu est le polypropylène, celui-ci fond rapidement et s'écoule partiellement sous la structure intumescente développée par l'enduction. Une autre partie est dégradée. La disparition totale du matériau sous-jacent a donc lieu plus tôt que dans le cas de l'imprégnation. Dans le cas de l'extrusion, la structure protectrice se met en place dès t_1 et reste efficace durant toute la durée de l'essai. Il est cependant important de noter que dans ce cas, le matériau est dense. Il serait important, d'évaluer le comportement d'un non-tissé issu de cette formulation afin de pouvoir comparer les trois procédés entre eux.

3.3.2 Tenue à l'eau des formulations

Nous nous sommes également intéressés dans cette étude à la tenue à l'eau des formulations. Ces essais ont été réalisés sur les non-tissés traités en surface. La Figure 96 présente les résultats obtenus au test vertical hybride après trempage des échantillons pendant 4 heures pour les traitements de surface. Les performances «retard au feu» sont les mêmes pour les échantillons imprégnés et enduits lavés pendant 4, 24 et 72 heures.

Les propriétés feu sont totalement perdues après trempage (100% de surface brûlée) à l'exception du cas où le mélange PU-APP-Mel est utilisé en enduction. Dans ce cas, le trempage effectué pendant 72 heures conduit aux mêmes performances «retard au feu» que celui effectué pendant 4 heures. Ces performances restent satisfaisantes tout en étant cependant moins bonnes qu'avant le trempage. La présence de gouttes enflammées est également observée dans ce cas. Il est possible de supposer qu'une interaction chimique ou/et physique entre la mélamine et l'APP permet de limiter la diminution des performances «retard au feu». La perte de masse due au test de trempage a été étudiée afin de comprendre la cause de cette perte des performances au feu de certains échantillons.

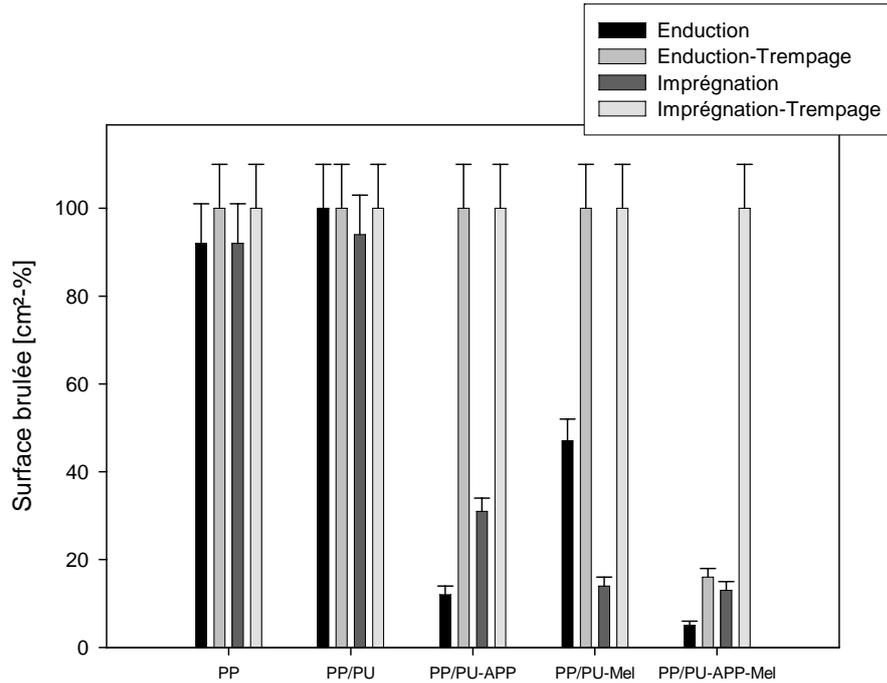


Figure 96. Surface moyenne brûlée obtenue au test vertical hybride des échantillons enduits et imprégnés avant et après trempage (temps=4h).

Les pertes de masse des échantillons enduits et imprégnés en fonction du temps de trempage sont respectivement présentées dans la Figure 97 et la Figure 98. Le procédé d'enduction d'envers limite plus le lessivage des produits pour une formulation donnée.

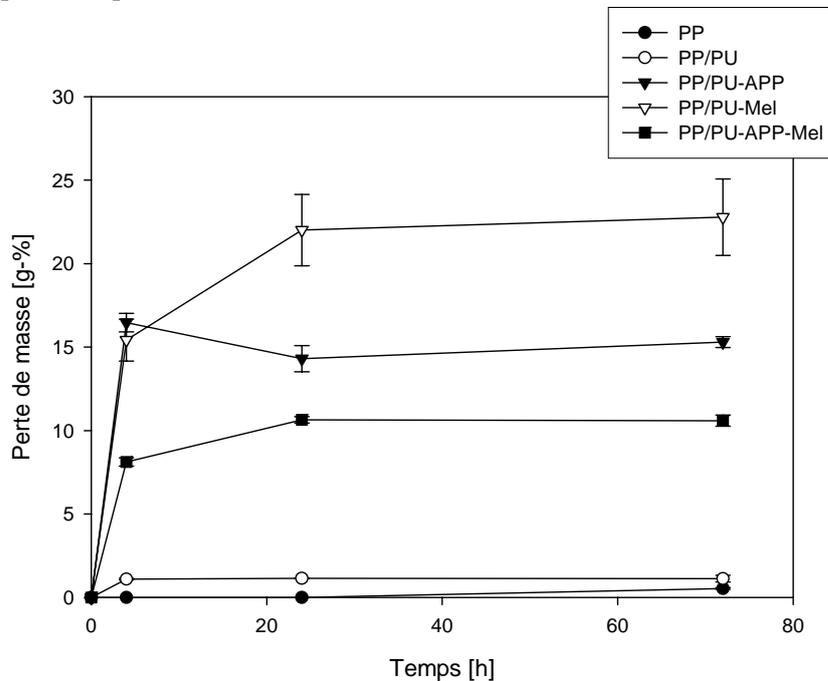


Figure 97. Perte de masse des échantillons enduits au cours du trempage.

Dans le cas du PU pur, le comportement au trempage est identique pour les échantillons imprégnés ou enduits. Une perte de masse de 1 % est observée après 24 heures de trempage. Par conséquent, nous pouvons conclure que le PU utilisé est très faiblement sensible à l'hydrolyse et que son adhésion au non-tissé est bonne quel que soit le procédé utilisé. Par contre, dès qu'une charge est ajoutée au PU, le comportement est différent. Ceci peut provenir du fait que la charge FR affecte l'adhérence du PU sur le PP ou tout simplement que les charges sont solubles dans l'eau et pas le PU. Dans tous les cas de formules PU/additif, les additifs sont plus lessivés dans le cas de l'imprégnation que dans le cas de l'enduction. Ceci provient vraisemblablement du fait que plus de particules sont en contact avec l'eau dans le cas de l'imprégnation que dans le cas de l'enduction. Il existe en effet une différence entre la répartition des mélanges PU/charges sur les fibres (Figure 91, p. 173) : l'enduction aboutit à un non-tissé avec une couche de mélange PU/additif sur une face tandis que l'imprégnation aboutit à un non-tissé avec en son sein des amas de mélange PU/additif.

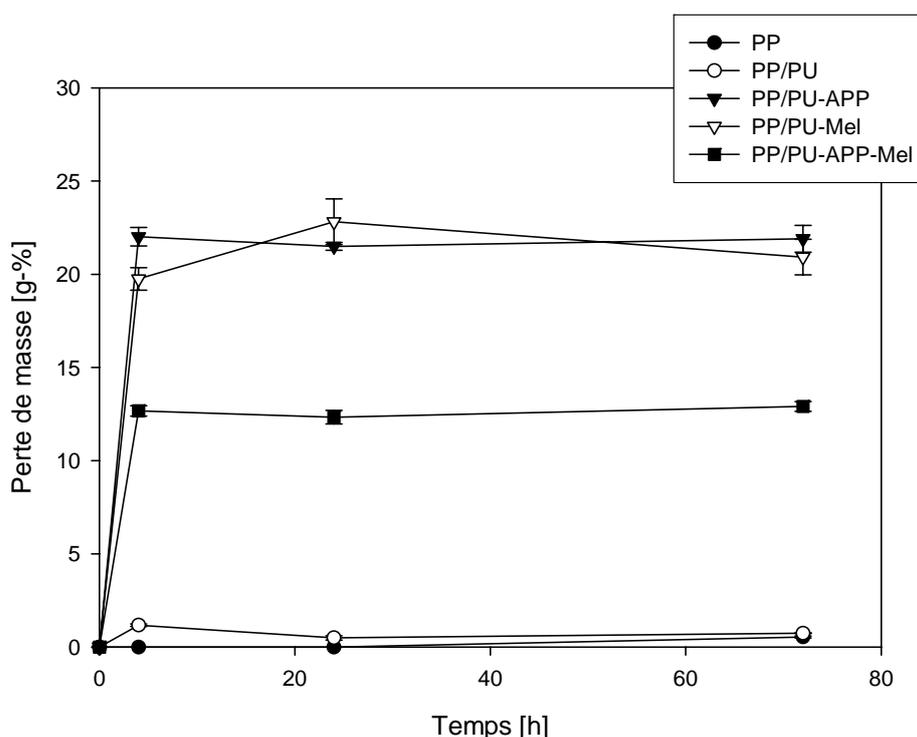


Figure 98. Perte de masse des échantillons imprégnés au cours du lavage.

Le comportement des formulations à base de mélamine en terme de lessivage est très proche pour la formulation enduite et pour la formulation imprégnée. Une légère différence entre les deux procédés est observée au bout de 4 heures de trempage. Ce phénomène est à rapprocher de la surface en

contact avec l'eau. Dans le cas de l'échantillon imprégné, la surface en contact avec l'eau (et donc le nombre de particules) est très supérieure au cas de l'échantillon enduit (Figure 99).

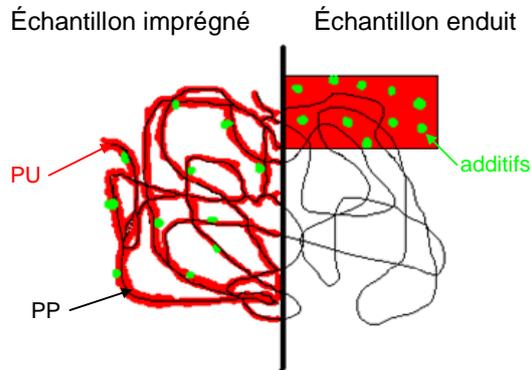


Figure 99. Représentation schématique des échantillons enduits et imprégnés.

Au bout de 24 heures de trempage, la perte de masse est identique ; l'eau de lavage se sature donc entre 4 et 24 heures. La mélamine semble être totalement lessivée au bout de 24 heures : l'échantillon contenait 22 % de charge, et la perte de masse est de 22 % pour les deux types d'échantillons. Le fait que le lessivage de la mélamine soit le même dans le cas de l'enduction et de l'imprégnation peut provenir de la taille de particules assez importante de la mélamine. Après que les particules de mélamine présentes à la surface de l'échantillon se soient solubilisées, l'enduction de polyuréthane présente une structure poreuse avec des pores de taille importante. L'eau peut ainsi facilement diffuser à travers ces pores et ainsi solubiliser les particules encore présentes à l'intérieur de l'enduction. Par conséquent, que la formulation PU/mélamine soit déposée au dos du non-tissé ou présente sous forme d'amas au sein d'un non-tissé, la perte de masse obtenue est identique.

Dans le cas de l'APP, alors qu'un trempage de l'échantillon imprégné conduit à une perte de masse de l'ordre de 22 %, la perte de masse observée pour l'échantillon enduit est de 15 %. Cette différence peut également être expliquée par la différence du nombre de particules d'APP en contact avec l'eau dans le cas des deux procédés utilisés. La saturation du milieu est atteinte dès les 4 heures de trempage. Ce phénomène de saturation dès les 4 heures de trempage est à rapprocher de la taille de particule de l'APP plus faible (environ 20 μm) que la mélamine (environ 100 μm). Ces particules peuvent ainsi diffuser plus aisément que la mélamine, et donc leur lessivage est plus rapide.

Lorsque l'APP et la mélamine sont mélangés, la perte de masse après trempage est moins importante que celle observée pour chaque élément pris sé-

parément. Le mélange PU-APP-Mel est donc moins sensible au trempage. Il est donc possible de supposer qu'il se produit des interactions entre le PU, l'APP et la mélamine, voire le PP, qui limite fortement le lessivage. Cette interaction peut être chimique et/ou physique. L'interaction chimique pourrait être attribuée à la création de phosphate de mélamine. Le pKa de la mélamine est de 5 alors que l'émulsion de PU a un pH de 7,5. La mélamine est donc présente dans la solution sous sa forme protonée. Les groupements $R-NH_3^+$ peuvent donc remplacer les groupements ammonium NH_4^+ du polyphosphate d'ammonium. Le polyphosphate de mélamine présentant une solubilité de 0,09 g/L, la formulation PU-APP-Mel est donc moins sensible au trempage. L'interaction physique peut être due à la taille de particule. En effet, les petites particules (APP) pourrait gêner la diffusion des grosses particules (mélamine) et inversement.

L'imprégnation est le traitement qui résiste le moins au trempage du fait de la plus grande surface de contact entre la matière et l'eau. Le trempage des échantillons conduit à une perte totale des propriétés feu liée à un lessivage des additifs ignifugeants dans l'eau. Une stabilisation au trempage entre la mélamine et l'APP a pu être mise en évidence. L'origine de cette stabilisation est chimique et/ou physique et permet de conserver les propriétés «retard au feu» après trempage.

3.3.3 Evaluation des propriétés mécaniques des formulations étudiées

Enfin, nous avons évalué les propriétés mécaniques des matériaux étudiés. Les résultats des essais de traction uniaxiale réalisés sur les échantillons de non-tissés traités en surface sont présentés dans la Figure 100 et dans la Figure 101.

Les propriétés mécaniques du non-tissé sont différentes dans le sens machine (sens dans lequel la matière évolue en sortie de machine.) et dans le sens travers (sens perpendiculaire à la direction de fabrication par opposition au sens machine) : la force à rupture est plus élevée, l'élongation à rupture est plus faible. Ainsi, le matériau est plus rigide dans le sens machine. Le procédé utilisé pour réaliser le non-tissé (formation du film par voie sèche/cardage-aiguilletage) entraîne une orientation des fibres, ce qui explique des propriétés différentes selon le sens.

La force à rupture des non-tissés est peu modifiée lorsqu'ils sont enduits ou imprégnés, et ce quelle que soit la formulation étudiée. Il semblerait que le traitement de surface affecte peu la rigidité du non-tissé.

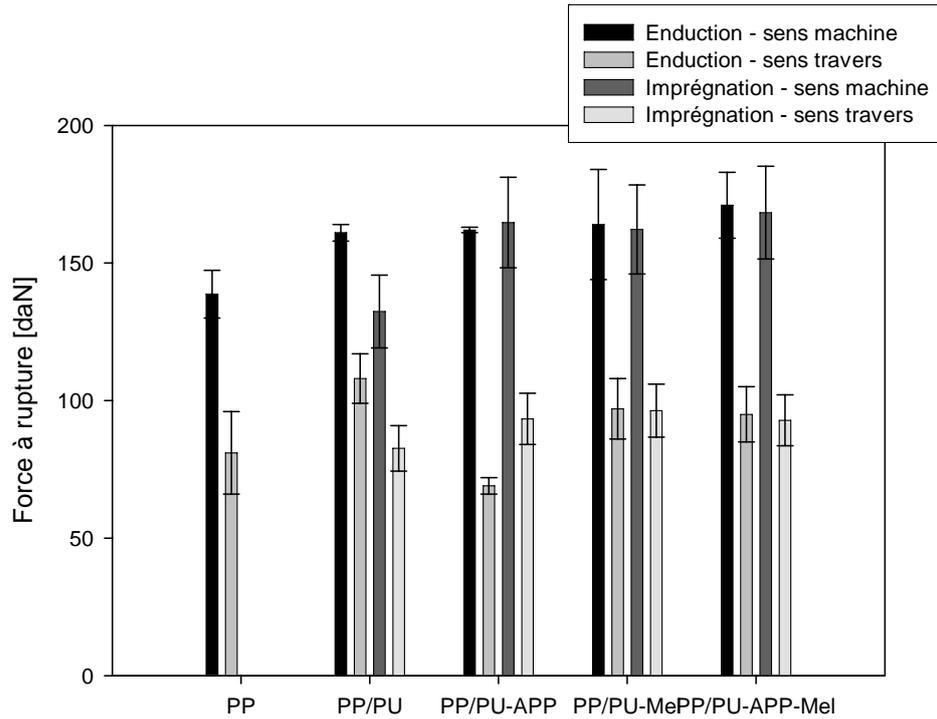


Figure 100. Force à rupture des échantillons enduits et imprégnés.

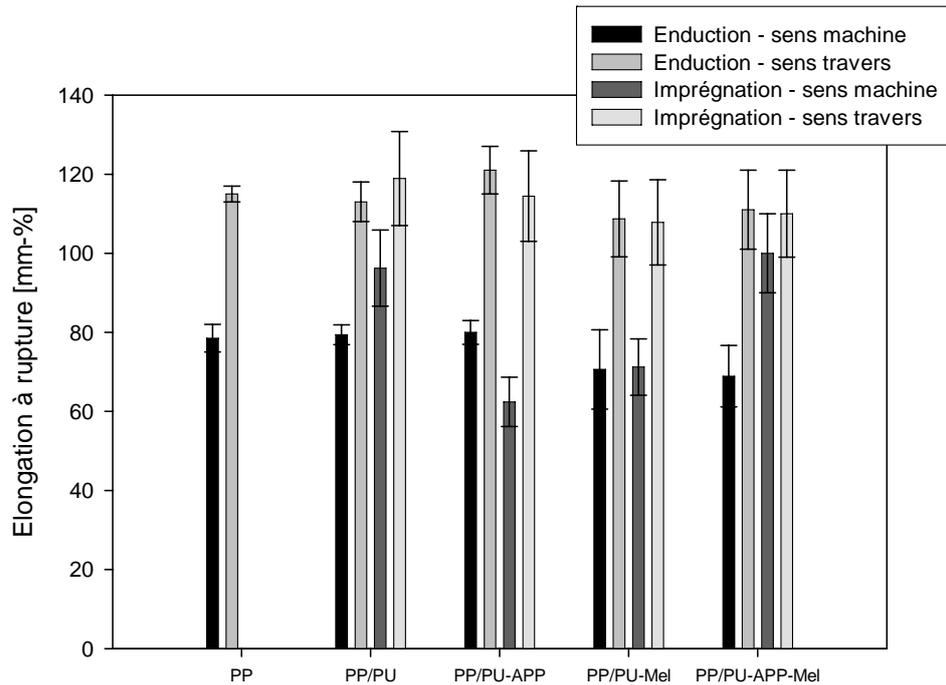


Figure 101. Elongation à rupture des échantillons enduits et imprégnés.

La Figure 102 présente les résultats du test de résistance à la déchirure. Comme nous avons pu le remarquer lors des tests de traction uniaxiale, le

non-tissé présente des propriétés mécaniques plus élevées dans le sens machine (force de déchirement supérieure).

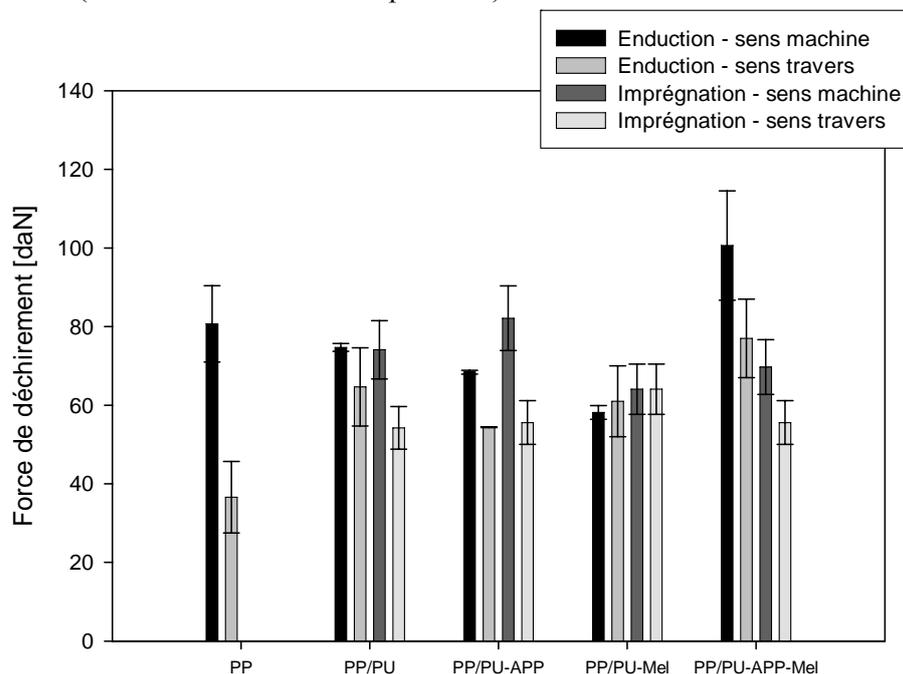


Figure 102. Force de déchirement des échantillons enduits et imprégnés.

Dans le sens machine, lorsque le non-tissé est enduit ou imprégné, la force de déchirement n'est pas modifiée quelle que soit la formulation. Dans le sens travers, une amélioration des propriétés est observée lorsque le non-tissé est traité en surface. Ce phénomène est attribuable à un renforcement de la cohésion du non-tissé par la présence du PU qui va jouer le rôle de liant. Dans le sens travers, étant donné la faible tenue à la déchirure, l'entaille aura plus de mal à se propager en présence de PU qui va être le matériau limitant la propagation de l'entaille. Dans le sens machine, les fibres seront elles, le matériau limitant la propagation de l'entaille.

La longueur de flexion permet de caractériser la souplesse du matériau, paramètre très important dans le domaine du textile. En effet, il s'agit d'une classe de matériaux souples et le traitement en surface du non-tissé ne doit pas modifier cette propriété. En particulier, les non-tissés peuvent être utilisés en tant que matériaux de rembourrage pour les couettes ou blousons, il est alors important de conserver toute sa souplesse.

Les longueurs de flexion des échantillons enduits et imprégnés sont présentés dans la Figure 103. Les résultats obtenus pour des échantillons issus du sens machine et du sens travers sont identiques. Seuls les résultats des échantillons issus du sens machine sont présentés.

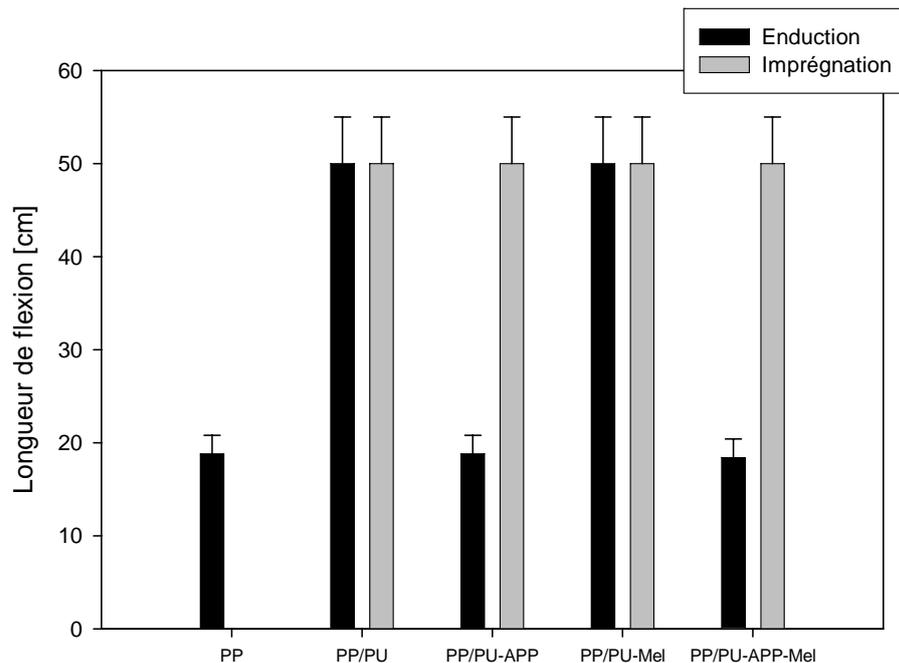


Figure 103. Longueur de flexion des échantillons enduits et imprégnés.

Il apparaît de façon évidente que l'imprégnation rigidifie fortement la structure du non-tissé. Dans le cas de l'enduction, la présence d'APP dans la formulation ignifuge permet de ne pas modifier la souplesse du matériau. Ce phénomène peut être relié à la profondeur de pénétration de l'enduction dans le non-tissé et donc indirectement à la viscosité des enductions utilisées pour faire le traitement. En effet, lorsque le non-tissé est recouvert d'enduction PU (viscosité = 680mPa.s) ou PU-Mel (viscosité=1340mPa.s), la profondeur de pénétration de l'enduction est de l'ordre de 1mm (pour un non-tissé de 6mm) (Figure 104). Dans le cas du non-tissé enduit PU-APP (viscosité=43.10⁴mPa.s) ou PU-APP-Mel (viscosité=12.10⁵mPa.s), la profondeur de pénétration est limitée à 0,4-0,5mm (Figure 104). Pour conserver les propriétés de souplesse du non-tissé, il est nécessaire que la profondeur de pénétration de l'enduction soit limitée.

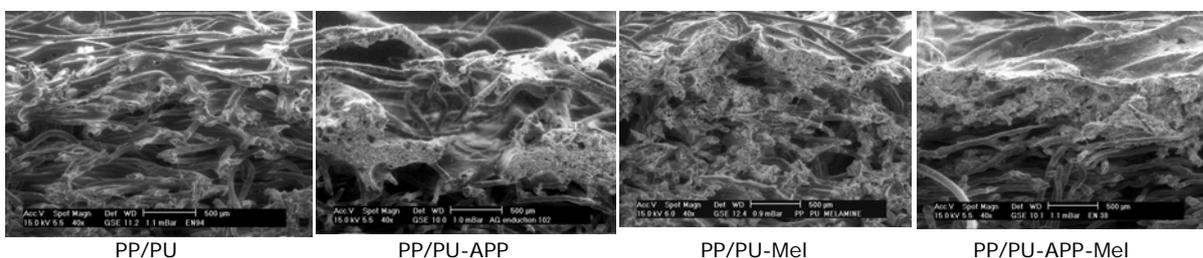


Figure 104. Images (microscopie électronique à balayage) en coupes des échantillons enduits.

Les tests de traction ont été faits sur des échantillons massifs afin de déterminer si les additifs FR fragilisent la matrice polymère. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 105 et dans la Figure 106.

La méthode vidéométrique, permet de recalculer tout au long de l'essai la valeur de la section de l'échantillon où se produisent les déformations. La contrainte et la variation de volume sont tracées en fonction de la déformation vraie. L'évolution de la variation de volume en fonction de la déformation vraie permet de déterminer le type d'endommagement des éprouvettes : lorsque la pente est nulle, le processus d'endommagement n'est pas du type cavitationnel ; si elle n'est pas nulle, le type d'endommagement est un processus de cavitations et la pente de la droite est corrélée au taux de cavitations.

Le PP présente le module d'Young le plus élevé 1990 MPa; sa contrainte maximale est de 35,6 MPa et sa déformation maximale est de 21. L'endommagement par cavitation ne commence qu'à la contrainte maximale et le pourcentage de ce type d'endommagement est le plus faible (pente la plus faible). Dès que du PU est ajouté (28 %), le mélange est moins rigide (module d'Young plus faible – 900 MPa) et la contrainte maximale est diminué de 42 %. Le matériau est fragilisé. Ceci met en évidence la faible compatibilité entre le PU et le PP et ainsi la faible adhésion entre la phase PU et la phase PP (Figure 107).

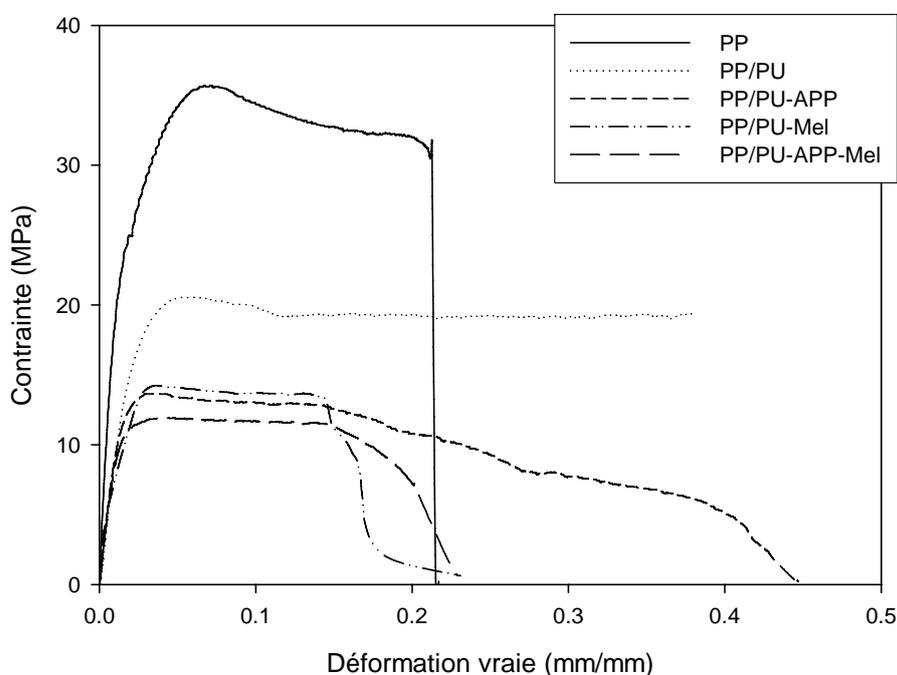


Figure 105. Courbe de traction des échantillons extrudés.

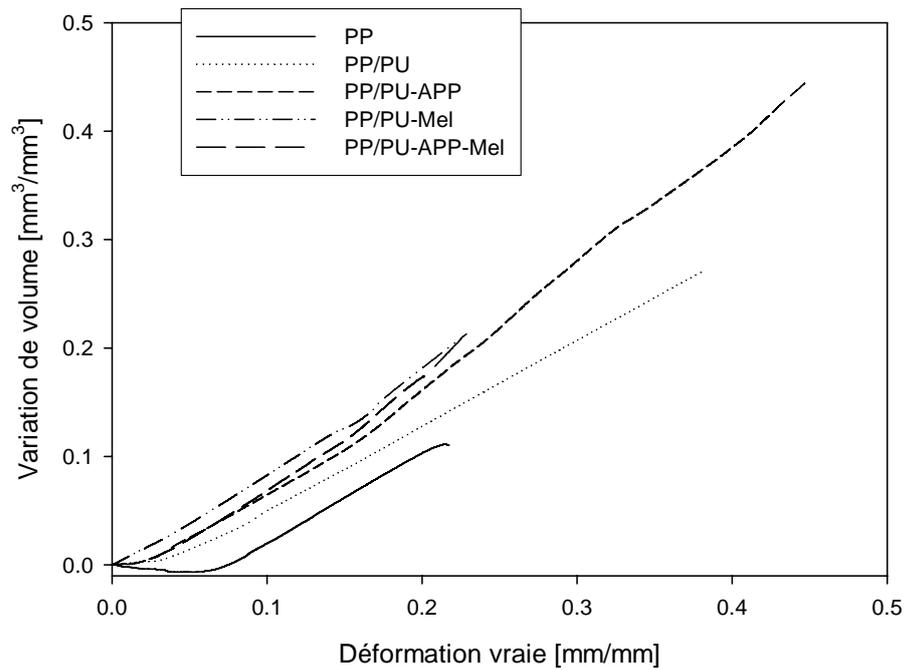


Figure 106. Courbes de variation de volume en fonction de la déformation vraie des échantillons extrudés.

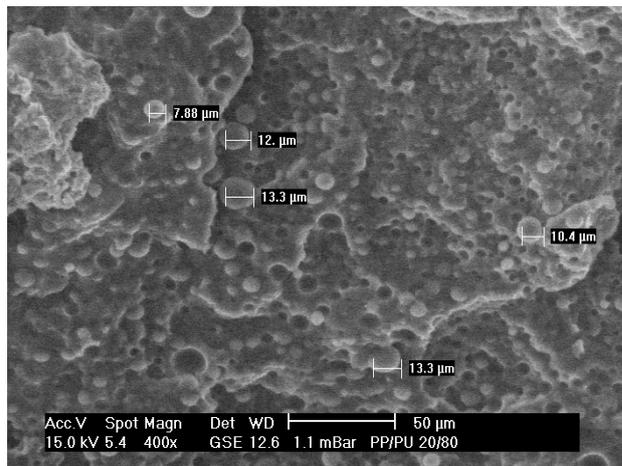


Figure 107. Image MEB du mélange PP/PU.

L'endommagement par cavitation du mélange PP/PU commence rapidement et est plus important que dans le cas du PP seul. La variation de volume en fonction de la déformation présente un plateau très réduit par rapport au PP et la pente est plus importante. Par contre, la déformation est plus grande (plus de 40 %), et la rupture n'est pas visible car les marqueurs sortent du champ de la caméra. Le PU élargit donc le plateau de déformation plastique du PP, il joue le rôle d'agent plastifiant.

Dès qu'un additif FR est ajouté au mélange PP/PU, l'échantillon est de nouveau fragilisé. De plus, la courbe de variation de volume en fonction de la déformation ne présente plus de plateau. L'endommagement par cavitations commence dès le début de la déformation et le pourcentage de cavitations est le même pour toutes les formulations. La présence d'additif (particules) permet donc l'amorçage de fissures, les contraintes étant concentrées au niveau de l'interface particule/polymère. La contrainte maximale (de l'ordre de 15 MPa) diminue de plus de 50 % par rapport au PP, pour tous les mélanges contenant des additifs. Le module d'Young reste très proche de celui du mélange PP/PU, la rigidité est donc la même.

L'allongement à rupture de la formulation PP/PU-APP est important. Dans ce cas, il est possible de supposer que le PU continue à jouer son rôle de plastifiant, et l'APP permet la propagation des fissures. Par conséquent, la contrainte diminue petit à petit au cours de la déformation. Les phénomènes sont identiques dans le cas du mélange PP/PU-Mel mais la taille des particules est plus élevée. Un comportement intermédiaire est obtenu dans le cas de la formulation PP/PU-APP-Mel.

Ces résultats mettent en évidence une mauvaise compatibilité entre la matrice, le PU et les additifs. Cette compatibilité pourrait être améliorée par l'ajout à la formulation d'agents compatibilisants (de type PP-g-MA) et/ou par la modification de surface des additifs FR (encapsulation). Ces solutions n'ont pas été envisagées dans cette étude car nous nous intéressions à une étude systématique et l'ajout de tel composé entraînerait des modifications importantes au niveau des propriétés feu. Cependant, dans la poursuite de l'étude, l'utilisation de l'une et/ou de l'autre méthode de compatibilisation sera nécessaire afin de pouvoir envisager le filage des formulations.

Il a été montré que les propriétés mécaniques des formulations étudiées étaient dépendantes du procédé d'ignifugation utilisé. L'enduction d'envers permet de préserver les propriétés mécaniques des non-tissés, en particulier sa souplesse, dans la mesure où la profondeur de pénétration de l'enduction reste relativement faible (de l'ordre de 0,5mm). D'autre part, l'utilisation d'un procédé d'imprégnation conduit à une perte totale de la flexibilité du non-tissé. L'étude effectuée sur les matériaux extrudés met en évidence une faible compatibilité entre la matrice, le PU et les additifs. Il en résulte une diminution importante des propriétés mécaniques et par conséquent, les formulations étudiées n'ont pas pu être filées.

3.4 Conclusion et perspectives

L'objectif de cette étude était d'évaluer l'influence du procédé sur l'ignifugation d'un matériau souple, un non-tissé de polypropylène. L'ignifugation d'un textile impose des contraintes particulières à ce domaine. En particulier, les propriétés de souplesse ne doivent pas être altérées par le traitement ignifuge. La tenue à l'eau est également un paramètre à prendre en considération dans le développement de matériaux textiles ignifuges.

L'ignifugation du non-tissé a été envisagée selon trois procédés : l'enduction d'envers, l'imprégnation et le traitement en masse (extrusion). Un latex de polyuréthane a été utilisé à la fois comme liant pour les traitements de surface et comme agent carbonisant dans les systèmes intumescents. Les additifs utilisés pour l'ignifugation du non-tissé étaient la mélamine, qui agit principalement par dilution de la phase gaz et en se décomposant de façon endothermique et le polyphosphate d'ammonium, susceptible de conduire à la formation d'une structure phosphocarbonée en présence de PU. La mélamine peut également jouer le rôle d'agent gonflant dans les systèmes intumescents.

Les propriétés «retard au feu» des non-tissés enduits et imprégnés, ainsi que des matériaux issus de l'extrusion, ont été évaluées à l'aide d'un test « métier » (test verticale hybride) et du cône calorimètre. Quel que soit le procédé utilisé, le système intumescent (PP/PU-APP-Mel) conduit aux meilleures performances. D'autre part, selon le mode d'action de l'additif (phase gaz, carbonisation ou intumescence) et le procédé de traitement de surface (imprégnation ou enduction) conduisent à des performances plus élevées. En ce qui concerne le système intumescent, l'imprégnation permet, dans un premier temps de ralentir la combustion. Cependant, la propagation du feu est plus importante que dans le cas de l'enduction. En ce qui concerne les résultats issus du cône calorimètre, l'imprégnation conduit à des performances supérieures à celles obtenues dans le cas des non-tissés enduits. L'étude du processus d'intumescence met en évidence que dans le cas de l'imprégnation, une structure phosphocarbonée protectrice se met en place autour des fibres très tôt. Cependant, son caractère protecteur ne permet pas d'isoler totalement la fibre de PP et le matériau fond puis se dégrade. Ce phénomène permet d'expliquer pourquoi, lors du test vertical hybride, l'imprégnation par la formulation intumescence permet dans un premier temps de ralentir la combustion du matériau. Enfin, les performances obtenues pour les échantillons issus de l'extrusion sont très intéressantes. Cependant, il n'est pas possible d'extrapoler directement ses propriétés

à celles d'un non-tissé qui serait obtenu à partir de la même formulation. Les résultats obtenus permettent cependant d'être confiant quant aux propriétés feu que présenteraient un non-tissé de PP/PU-APP-Mel. D'autre part, il a été mis en évidence que les propriétés d'un non-tissé enduit de PU-APP-Mel étaient relativement stables au lavage et que la souplesse du matériau est conservée. L'évaluation des propriétés mécaniques des formulations extrudées met en évidence une diminution importante des propriétés mécaniques du PP par l'ajout d'additif «retard au feu». Ainsi, le matériau développé au cours de cette étude n'est pas filable, la rigidité du matériau étant fortement diminuée. Afin d'améliorer la compatibilité entre les charges et le polymère, une modification de surface des particules et/ou l'ajout d'agent compatibilisant apparaissent comme des solutions intéressantes. Cependant, la taille des additifs FR conduisant aux meilleures performances reste une limitation importante lorsque l'on s'intéresse au filage. Par conséquent le développement de formulations «retard au feu» utilisant des particules à l'échelle nanométrique semble être une solution particulièrement adaptée au domaine du textile. C'est cette solution qui est envisagée dans le dernier chapitre de ce mémoire.

Chapitre 4

Nanocomposites à matrice polymère

4 Nanocomposites à matrice polymère

- 4.1 Introduction
- 4.2 Influence du procédé de mise en œuvre sur les performances «retard au feu» et sur les propriétés thermomécaniques d'un composite PP/argile
 - 4.2.1 Matériaux et techniques expérimentales
 - 4.2.1.1 *Formulations et mise en œuvre*
 - 4.2.1.2 *Tests feu et analyses thermiques*
 - 4.2.1.3 *Techniques de caractérisation*
 - 4.2.2 Résultats et discussion
 - 4.2.2.1 *Corrélation performances «retard au feu» / paramètres de mise en œuvre des composites PP/20A*
 - 4.2.2.2 *Stabilité thermique des composites PP/20A*
 - 4.2.2.3 *Propriétés thermomécaniques des composites PP/20A*
 - 4.2.2.4 *Caractérisation des composites PP/20A*
 - 4.2.3 Conclusion
- 4.3 Développement de matériaux ignifuges originaux
 - 4.3.1 Matériaux et techniques expérimentales
 - 4.3.1.1 *Formulations et mise en œuvre*
 - 4.3.1.2 *Tests feu et analyse thermique*
 - 4.3.1.3 *Analyse viscoélastique dynamique*
 - 4.3.2 Résultats et discussion
 - 4.3.2.1 *Dégradation thermo-oxydante des nano-particules*
 - 4.3.2.2 *Dégradation thermo-oxydante des formulations intumescents*
 - 4.3.2.3 *Performances «retard au feu» des nanocomposites à matrice EVA*
 - 4.3.2.4 *Propriétés feu des formulations intumescents*
 - 4.3.3 Conclusion

4.1 Introduction

La demande continuelle d'amélioration des performances de matériaux polymères (thermoplastiques, thermodurs...) a mené à l'apparition de nouvelles technologies, et en particulier des nanotechnologies. En particulier, les nanocomposites représentent une méthodologie consiste à renforcer les chaînes de polymère à l'échelle moléculaire de la même manière que les fibres renforcent les composites sur une échelle macroscopique. Les nanocomposites représentent une nouvelle génération de matériaux associant une matrice de base (polymère, céramique, métal...) et des nanocharges (argile, hydroxydes doubles lamellaires, silice, carbonate de calcium...). Les nanocomposites apparaissent comme une solution innovante permettant de

combiner différentes propriétés (propriétés mécaniques et feu par exemple) et pourraient satisfaire ainsi les besoins de l'industrie en terme de nouveaux matériaux [121]-[122]. L'utilisation de nano-particules comme phase de renfort pour une matrice polymère améliore sensiblement diverses propriétés des matériaux et en particulier leurs propriétés ignifuges [123].

Les nano-particules et les nano-structures existent dans la nature et contribuent à notre vie de tous les jours. Par exemple, le resplendissant papillon *Morpho Sulkowskyi* est bien coloré alors que ses ailes ne contiennent aucun pigment (Figure 108). La couleur est produite exclusivement par la surface texturisée et rugueuse des ailes [124]-[125]. Cette structure est dans la gamme de longueurs d'ondes de la lumière visible – la gamme du nanomètre – et la disperse. Cependant, malgré la diversité des nano-structures présentes dans la nature, il a fallu attendre les années 80 pour voir émerger les études et recherches dans le domaine des nanotechnologies.

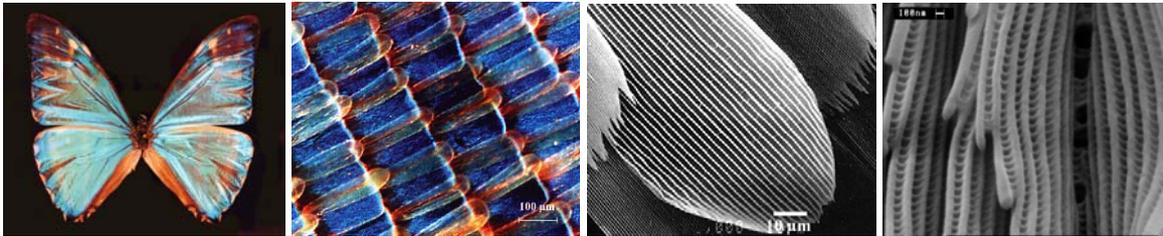


Figure 108. Papillon Morpho – Une échelle de structure.

Les nanocomposites à matrice polymère et à renfort de plaquettes d'argile ont fait l'objet d'un nombre de publications croissant de façon exponentielle depuis les années 1990 (Figure 109).

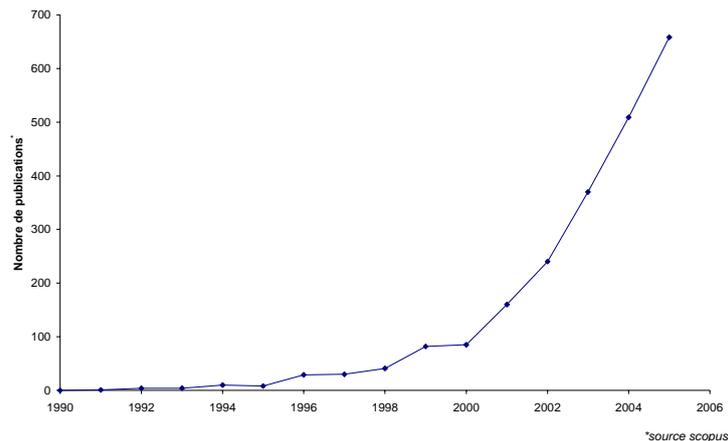


Figure 109. Nombre de publications sur le thème des nanocomposites à matrice polymère en fonction du temps depuis 1990.

Le livre « Clay-containing polymeric nanocomposites » récemment édité par Utracki fait état de plus de 1000 références [126]. Le terme argile recouvre divers minéraux, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés. Ils présentent une structure feuilletée d'où leur appellation de phyllosilicates qui explique leur plasticité ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption. On les classe en trois grandes familles selon la caractéristique cristallographique de l'épaisseur de leurs feuillets : 7, 10 ou 14Å qui correspondent à un nombre de couches d'oxydes tétraédriques (Si) et octaédriques (Al, Ni, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn, Na, K, ...) (Figure 110) :

- les minéraux de type 1:1 ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite ;

- les minéraux de type 2:1 ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'interfeuille. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas ;

- les minéraux de type 2:1:1 ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuille constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe de la chlorite.

Les argiles les plus citées sont :

- la kaolinite (7Å) (dont le kaolin, en anglais, *China clay* : « argile de Chine »), de formule $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ est blanchâtre, pâteuse et grasse ; on l'utilise en céramique ;

- la montmorillonite (10Å) (smectite), dont une forme a pour formule $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_5/3\text{Mg}_1/3\text{Na}_1/3(\text{OH})_2$ est connue sous l'appellation de *terre de Sommière* utilisée comme détachant ou de *bentonite* employée en génie civil en raison de ses propriétés colloïdales (plastifiant dans les mortiers).

- l'illite, (10Å) de formule $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ est la plus répandue, c'est elle qui sert à la fabrication des objets en terre cuite.

À noter que dans la nature, on ne rencontre jamais des argiles pures au sens cristallographique du terme mais des roches qui sont un mélange d'argiles de différentes espèces et de minéraux associés (sable, oxyde de fer, calcaire, débris végétaux...).

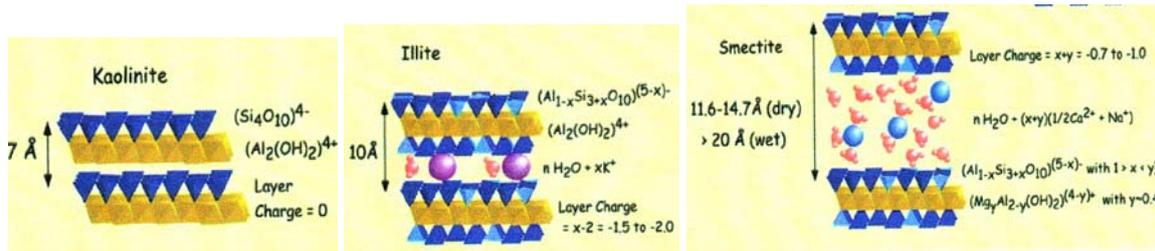


Figure 110. Structure cristallographique des argiles

Dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère et renfort de plaquettes d'argile, on distingue généralement deux structures (Figure 111) : les nanocomposites intercalés, dans lesquels une ou parfois plusieurs chaînes de polymère sont intercalées entre les feuillets de silicate, et les nanocomposites exfoliés dans lesquels les feuillets de silicate sont complètement et uniformément répartis dans la matrice polymère. Il faut cependant noter qu'une structure intercalée ou exfoliée peut également contenir des particules d'argile dans lesquelles la distance entre les feuillets n'augmente pas. On parle dans ce cas d'amas ou de tactoïdes.

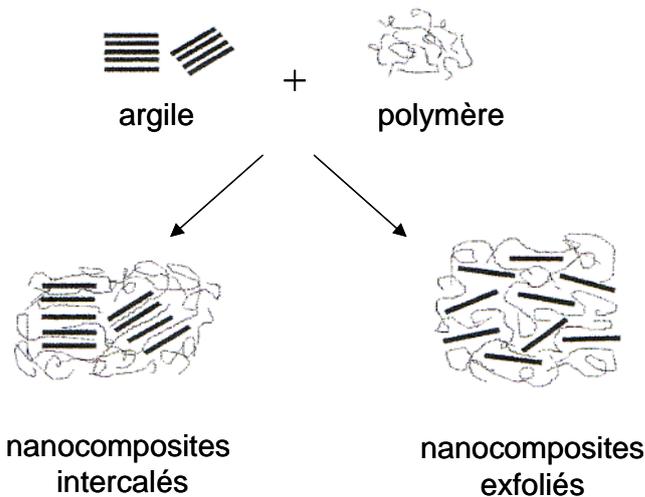


Figure 111. Structure des nanocomposites à matrice polymère et renfort plaquettaire

Blumstein [127] rapporta pour la première fois la polymérisation de monomères vinyliques intercalés dans la montmorillonite. Cet auteur publia également, pour la première fois, l'amélioration de la stabilité thermique d'un polymère, le polyméthacrylate de méthyle, intercalé dans des feuillets d'argile [128]. Il attribua ce phénomène non seulement à une modification de la structure du polymère mais également à une restriction des mouvements thermiques locaux à l'intérieur des galeries d'argile.

Les premiers travaux empiriques rapportant les propriétés «retard au feu» des nanocomposites à renfort de plaquettes d'argile sont attribués à Fujiwara [129]. Il a fallu attendre la fin des années 1990 pour voir apparaître les travaux de recherche plus fondamentaux sur cette thématique publiés par Gilman et al. [131][130]. Depuis, les études se sont multipliées [131]-[135]. L'influence du type d'argile, du type de traitement de l'argile, du procédé d'élaboration etc. sur le type de structure et les propriétés ignifuges des matériaux a été évaluée. Les propriétés «retard au feu» de nombreux nanocomposites polymère-argile ont été évaluées à l'aide du calorimètre à cône. Cet outil d'évaluation permet la mesure de paramètres caractéristiques du comportement au feu de matériaux et permet en particulier l'évaluation du débit calorifique (*Heat Release Rate*, HRR, kW/m²) libéré par un matériau au cours de sa combustion.

Le Tableau 11 rassemble les résultats obtenus pour différents polymères. Ce tableau met en évidence une diminution significative de la valeur maximale du débit calorifique (*Peak Heat Release Rate*, PHRR, kW/m²) dans le cas des nanocomposites intercalés ou exfoliés et ce pour des taux de charge en minéral très faible (2 à 5%).

Tableau 11. Réduction du PHRR pour différents nanocomposites à matrice polymère et renfort de plaquette d'argile

Matrice polymère	% argile	Réduction du pic de <i>HRR</i> (Δ % - (kW/m ²))	Référence
EVA	5	49%	[135]
PA-6	2	32%	[131][123]
PA-6	5	63%	[131][123]
PA-6-6	5	42%	[136]
PP-g-MA	4	75%	[137]
PS	4	48%	[123]
PS	3	50%	[138]

Plus récemment d'autres nano-particules ont fait leur apparition dans le domaine du «retard au feu» des matériaux polymères.

L'utilisation de nano-tubes de carbone pour conférer des propriétés «retard au feu» à une matrice polypropylène a été particulièrement étudiée par Kashiwagi [139]. Une diminution importante du PHRR est observée et les meilleures performances sont obtenues pour un taux de charge massique de nano-tubes de 1%. Cette diminution est attribuée à la création, au cours de la combustion, d'une couche protectrice à la surface du matériau qui ré-émet la chaleur de manière radiative limitant ainsi les transferts de chaleur de la flamme vers le polymère.

L'ajout de silice dans une matrice polyméthacrylate de méthyle permet également une réduction du PHRR de l'ordre de 50% [140] alors que les tests d'allumabilité (ASTM 2863) et de propagation de flamme

(ASTM D635) sur ces matériaux ne montrent pas d'amélioration significative des performances [141].

Enfin, Leroux [142] a, pour la première fois en 2001, introduit l'idée d'utiliser les hydroxydes doubles lamellaires (LDH, *layered double hydroxide*) dans le domaine de l'ignifugation des polymères. Ce concept a récemment été validé au NIST par Zammarano [143].

Plusieurs voies peuvent être envisagées pour synthétiser des nanocomposites à matrice polymère. Ils sont préparés par polymérisation in situ, par mélange en solution ou par mélange en voie fondue dans des environnements à hauts taux de cisaillement. Nous avons retenu cette dernière voie au Laboratoire car c'est la plus simple à transposer de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle.

La préparation de polymères nanocomposites par voie fondue nécessite des procédés tels que le malaxage et l'extrusion. Un aspect fondamental à considérer pour préparer ces matériaux est d'étudier leur comportement rhéologique. Le Laboratoire a précédemment développé des méthodes statiques en utilisant un rhéomètre classique et des méthodes « in line » à l'aide d'un malaxeur à cylindre et d'une mono vis. En effet, un malaxeur interne à cylindre peut être assimilé à un rhéomètre dans lequel la viscosité apparente du matériau fondu peut être calculée directement à partir du couple moteur par la relation : $h = K.M/s$ où h est la viscosité dynamique, M le couple moteur, s la vitesse de rotation et K une constante d'appareillage. Cette approche nous a permis d'obtenir des données sur l'écoulement de la matière.

Pour préparer un nanocomposite en voie fondue sous cisaillement, la maîtrise des conditions expérimentales est essentielle pour obtenir un état de dispersion contrôlé. Des travaux basés sur des plans d'expériences utilisant des matrices d'Hadamard ont permis d'étudier l'influence de la température du process, du taux de cisaillement, du temps de séjour et de la densité de matière sur les propriétés de tenue au feu. Ces travaux sont exposés dans la première partie de ce chapitre. D'autre part, malgré des effets très favorables observés sur certains paramètres caractéristiques du comportement au feu (diminution du débit calorifique dans les conditions du cône calorimètre en particulier), les nanocomposites ne présentent pas d'amélioration de leur allumabilité ce qui limite leurs utilisations dans le domaine du «retard au feu». Cependant, leur association avec d'autres additifs «retard au feu» apparaît comme une solution intéressante. Cette association pourrait d'une part entraîner des phénomènes de synergie, mais également conduire au développement de matériaux multifonctionnels, en

combinant par exemple les propriétés «retard au feu» et les propriétés «barrière aux gaz». Les travaux menés dans ce cadre seront présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

4.2 Influence du procédé de mise en oeuvre sur les performances «retard au feu» et sur les propriétés thermomécaniques d'un composite PP/argile

4.2.1 Matériaux et techniques expérimentales

4.2.1.1 Formulations et mise en oeuvre

Les matériaux utilisés sont le polypropylène : PP (PPH7060, MFI=12g/10min fourni par Atofina), le polypropylène maléisé : PP-g-MA (Polybond 3200, MFI=110g/10min contenant 2% d'anhydride maléique et fourni par Crompton) et l'argile : 20A (Cloisite 20A, fournie par Southern Clay Product). La Cloisite 20A est une montmorillonite. Cette argile appartient à la famille des smectites (Figure 124). Elle est formée de l'empilement régulier de feuillets cristallins, dont la distance de séparation est régie par des forces de Van der Waals. Chaque feuillet (d'épaisseur environ égale à 7Å) est composé d'une couche d'alumine prise en sandwich entre deux couches de silice. La composition de la montmorillonite est la suivante : $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_5/3\text{Mg}/3\text{Na}/3(\text{OH})_2$. La substitution au sein du feuillet de l'ion Al^{3+} par l'ion Mg^{2+} donne lieu à un déficit de charges en surface du feuillet. D'où la présence d'un ion dans la galerie inter-feuillets pour le compenser. En échangeant ces cations par des surfactants, il est possible de modifier la distance inter-feuillets et donc de rendre la montmorillonite plus ou moins compatible avec le polymère. Le surfactant utilisé pour la synthèse de la Cloisite 20 A est un ammonium quaternaire substitué par deux groupements méthyles et deux chaînes carbonées (avec ~65% C18; ~30% C16; ~5% C14). Les mélanges PP/PP-g-MA/20A sont mis en oeuvre dans un rapport de 90/5/5 (pourcentage massique) à l'aide d'un malaxeur de laboratoire de type Brabender 350/EH muni de rotors pour thermoplastiques du type modèle-à-cylindres. Les conditions de mélange (température, vitesse de rotation des rotors, temps de malaxage) sont fixées par un plan d'expériences basé sur une matrice d'Hadamard et sont rassemblées dans le Tableau 12.

Tableau 12. Conditions de malaxage des formulations

Référence	Température (°C)	Temps de malaxage (min)	Vitesse des rotors (trs/min)
ED1-1	230	15	80
ED1-2	190	15	80
ED1-3	230	15	20
ED1-4	190	15	20
ED2-1	170	30	80
ED2-2	190	15	80
ED2-3	170	15	80
ED2-4	190	30	80

Les matériaux sont refroidis en sortie de malaxage et sont ensuite moulés sous forme d'éprouvettes normalisées avec une presse Daragon à une température = 190°C et sous une pression de 3 MPa.

4.2.1.2 Tests feu et analyses thermiques

L'évaluation des performances «retard au feu» des composites PP/20A est obtenue à l'aide du cône calorimètre. Les conditions expérimentales et l'appareillage sont ceux décrits dans le Chapitre 3, § 3.2.2, p. 146.

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées à 10°C/min de 20 à 800°C sous air à l'aide d'une thermo-balance Setaram MTB 10-8.

Le suivi des propriétés thermomécaniques (analyse dynamique mécanique – ADM) est réalisé à l'aide d'un viscoanalyseur METRAVIB en mode traction-compression dans la gamme de température - 40 à 140°C, à une vitesse de chauffe de 3°C/min et à une fréquence de 1Hz.

4.2.1.3 Techniques de caractérisation

L'étude de la dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère est effectuée grâce à la diffraction des rayons X et à la microscopie électronique à transmission (MET).

Les spectres de diffraction des rayons X sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1729 en utilisant la radiation Cu K α ($\lambda=0,1518$ nm). Ces spectres ont été réalisés sur des échantillons sous forme de plaques (1,6 mm d'épaisseur), avec rotation des spécimens pour supprimer les effets d'orientation. La distance entre les feuillets d'argile est obtenue par la loi de Bragg : $2d\sin\theta=n\lambda$; où d est la distance inter-feuillet et θ l'angle de diffraction.

Des coupes d'échantillon PP/argile de 50 nm sont obtenues à l'aide d'un cryo-microtome (LEICA Ultracut E FC4) à -100°C. Ces coupes

sont ensuite transférées sur une grille de cuivre (200 mesh) avant d'être analysée par MET. Les images sont obtenues à l'aide d'un microscope Jeol 200 X fonctionnant à 200 kV. Des pouvoirs de résolution de 20 000 et de 150 000 sont utilisés afin d'obtenir une caractérisation multi-échelle de notre matériau.

4.2.2 Résultats et discussion

4.2.2.1 Corrélation performances «retard au feu» / paramètres de mise en œuvre des composites PP/20A

Les propriétés «retard au feu» des matériaux mis en œuvre dans le cadre du plan d'expériences n°1 (ED1) sont rassemblées dans la Figure 112. Le cône calorimètre apparaît être un outil de choix dans l'évaluation des performances «retard au feu» des nanocomposites. En effet, les autres tests comme le LOI ou l'UL-94 sont beaucoup moins affectés par l'ajout d'argile dans les polymères. A titre d'exemple, des valeurs d'indice limite d'oxygène pour le PP nanocomposite ont été reportées entre 18.6 et 19.2 vol.-% comparées à 17.8 vol.-% pour le PP vierge [144]. Etant donné cette faible variation, cet outil d'évaluation ne permet pas une discrimination satisfaisante.

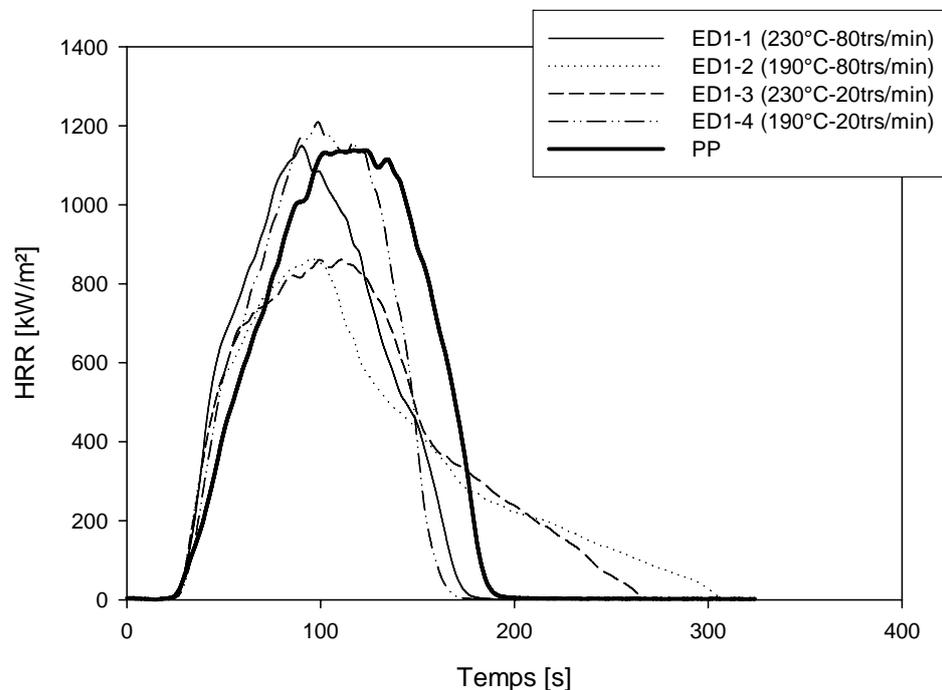


Figure 112. Courbes HRR = f(temps) des composites PP/20A (matrice d'Hadamard n°1)

Il est généralement accepté que le degré de délamination ou d'exfoliation des feuillets d'argile dans un polymère obtenu par voie fondue dépend du type de mélangeur utilisé et des conditions de mise en oeuvre. Un modèle de délamination a été proposé dans la littérature [145]. Ce modèle propose que, dans un premier temps, un cisaillement intense est nécessaire pour permettre une dispersion des particules d'argile à l'état de tactoïdes dans la matrice polymère. Ensuite, un temps de résidence important est nécessaire pour permettre au polymère de diffuser lentement entre les feuillets d'argile et ainsi conduire à leur exfoliation au sein de la matrice.

Le plan d'expériences n°1 (ED1) permet d'évaluer l'influence de la température et de la vitesse de rotation des rotors. Il suit la matrice d'Hadamard reportée ci-après:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \\ 1 & -1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$$

où 1 et -1 représentent les niveaux supérieurs et inférieurs de variables (X_1 = Température, X_2 = vitesse des rotors).

Les équations suivantes peuvent être appliquées:

$$Y_1 = b_0 + b_1 + b_2 + e_1 \quad (1)$$

$$Y_2 = b_0 - b_1 + b_2 + e_2 \quad (2)$$

$$Y_3 = b_0 + b_1 - b_2 + e_3 \quad (3)$$

$$Y_4 = b_0 - b_1 - b_2 + e_4 \quad (4)$$

où Y_i représente le paramètre à optimiser (c'est à dire le pic de débit calorifique ; PHRR, *Peak Heat Release Rate*), b_i ($i=1-2$) représente les effets des variables X_i ($i=1-2$) et b_0 leur moyenne, e_i représente l'erreur associée.

Par résolution du système, il est possible d'attribuer aux coefficients b_i les valeurs suivantes : $b_0=1020,5$, $b_1=158,5$ et $b_2=14,0$. L'étude graphique des effets est présentée dans la Figure 113.



Figure 113. Etude graphique des effets (matrice d'Hadamard n°1)

Il apparaît ainsi de façon évidente que la température est le paramètre affectant de façon prépondérante les performances «retard au feu» du composite PP/20A. Plus la température de mise en œuvre est faible, plus le pic de débit calorifique (PHRR) est faible. Même si les procédés d'extrusion et de malaxage sont différents et non comparables (temps de résidence beaucoup plus long, cisaillement différent...), les résultats obtenus sont en accord avec le mécanisme d'exfoliation proposé par Dennis et al. [145]. En effet, une diminution de la température de mise en œuvre conduit à une augmentation du couple (Tableau 13) et donc de la contrainte à laquelle est soumise le matériau [146]-[148] ou encore de la viscosité apparente du matériau fondu [149]. Les propriétés rhéologiques du matériau fondu lors de sa mise en œuvre peuvent être évaluées en assimilant le malaxeur à un rhéomètre à cylindres coaxiaux. Dans l'entrefer, le couple moteur C est proportionnel à la contrainte τ à laquelle est soumise le matériau : $C = \tau \times S \times R$ où S et R désignent respectivement la surface et le rayon du rotor.

Il existe donc une relation entre la viscosité du matériau et le couple moteur pouvant être définie comme :

$$\eta = C_{te} \times C / V$$

où V désigne la vitesse de rotation des rotors. Cette relation permet donc de considérer que les variations relatives du couple moteur sont représentatives des variations de viscosité apparente du matériau fondu. La viscosité apparente peut être définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement d'un fluide non newtonien, tel qu'une graisse, calculé à partir de l'équation de Poiseuille. La viscosité apparente varie selon la contrainte de cisaillement et la température et doit, par conséquent, être exprimée en tant que valeur à une contrainte de cisaillement et à une température donnée.

L'influence de la vitesse de rotation des rotors est également en accord avec le modèle proposé dans la littérature, à savoir, une augmentation de cette vitesse entraîne une diminution du PHRR. Cependant, l'effet de ce paramètre est moindre.

A titre d'exemple, les courbes de suivi du couple et de la température au cours de la mise en œuvre de la formulation ED1-1 sont présentées dans la Figure 114. Initialement, au temps $t=0s$, l'introduction de la matrice (PP et PP-g-MA) et de l'argile dans la chambre de malaxage conduit à une diminution de température. Jusqu'à environ 140s, la phase de broyage a lieu. Puis, le couple atteint sa valeur maximale, c'est le pic de fusion. Enfin au delà de 160s, la vitesse de rotation des rotors est maintenue constante et la température est ramenée à la température de consigne par le système de

régulation. Dans cette phase, le couple décroît alors que la température augmente. Le caractère thermoplastique du matériau est conservé.

Pour chacune des formulations, l'existence d'une relation linéaire entre $\ln(\text{Couple})$ et $1/T$ (au delà de la fusion ($t > 300\text{s}$) - Tableau 13) met en évidence l'existence d'une loi classique entre la viscosité du matériau et la température. Aucune modification chimique (par exemple réticulation) du matériau n'est par conséquent induite au cours de la mise en œuvre. La faible valeur des coefficients de corrélation obtenue lors de la mise en œuvre des formulations ED2-1 et ED2-3 peut être attribuée au fait que la température de mise en œuvre (170°C) est proche de la température de fusion du polymère ($T=165^\circ\text{C}$). Ceci explique également pourquoi les valeurs des pentes obtenues dans ces deux expériences diffèrent.

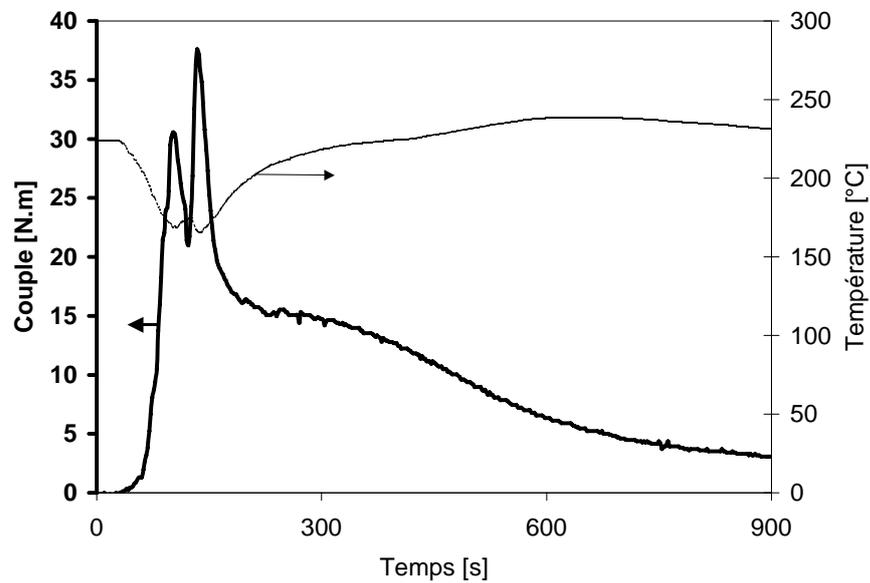


Figure 114. Suivi du couple et de la température en fonction du temps pour la formulation ED1-1

Tableau 13. Paramètres caractérisant la mise en œuvre des mélanges PP/20A (ED1 et ED2)

Référence	Valeur du couple en fin de malaxage C (N.m)	C / V (N.m.s)	Pente de la droite $\ln(\text{couple})=f(T)$ ($^\circ\text{C}$)	Coefficient de corrélation (r^2)
ED1-1	4,1	0,49	2264	0.98
ED1-2	23,6	2,82	509	0.98
ED1-3	3,1	1,48	861	0.98
ED1-4	24,2	11,58		
ED2-1	41,0	4,90	213	0.51
ED2-2	23,4	2,80	509	0.98
ED2-3	31,0	3,70	492	0.57
ED2-4	25,1	3,00	445	0.88

D'autre part, la comparaison des courbes $HRR=f(t)$ (Figure 112) et $-dm/dt=f(t)$ (Figure 115) permet de mettre en évidence l'effet « barrière » induit par les feuillets d'argile introduits dans la matrice polymère [150]. En effet, il apparaît de façon évidente que la diminution du débit calorifique (ED1-2 et ED1-4) est principalement due à une diminution de la perte de masse.

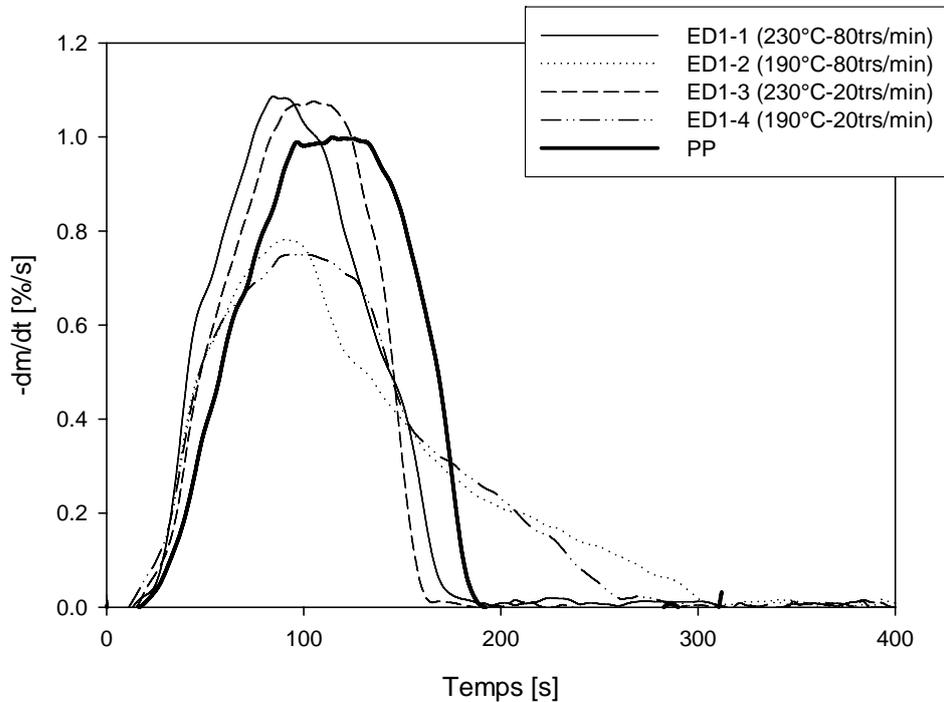


Figure 115. Courbes $-dm/dt = f(\text{temps})$ des composites PP/20A (matrice d'Hadamard n°1)

D'autre part, une comparaison des masses résiduelles en fin d'essai met en évidence une faible rétention de composés carbonés. Il est ainsi possible de supposer que l'amélioration des propriétés feu ne peut être attribuée à une augmentation de la masse de composés piégés dans la phase condensée et donc à une diminution de la quantité de produits volatils dégagés. Enfin, en supposant négligeable l'oxygène consommé au sein de la phase condensée, l'hypothèse que le ratio $HRR/(-dm/dt)$ correspond à la chaleur spécifique de combustion des produits de dégradation peut être formulée. L'observation d'une variation linéaire du HRR en fonction de $-dm/dt$ (Figure 116) peut permettre de supposer l'existence d'un régime de flamme stationnaire. La pente de cette droite étant similaire quel que soit le matériau évalué, il est possible de poser l'hypothèse d'un mode de combustion similaire quelle que soit la formulation évaluée.

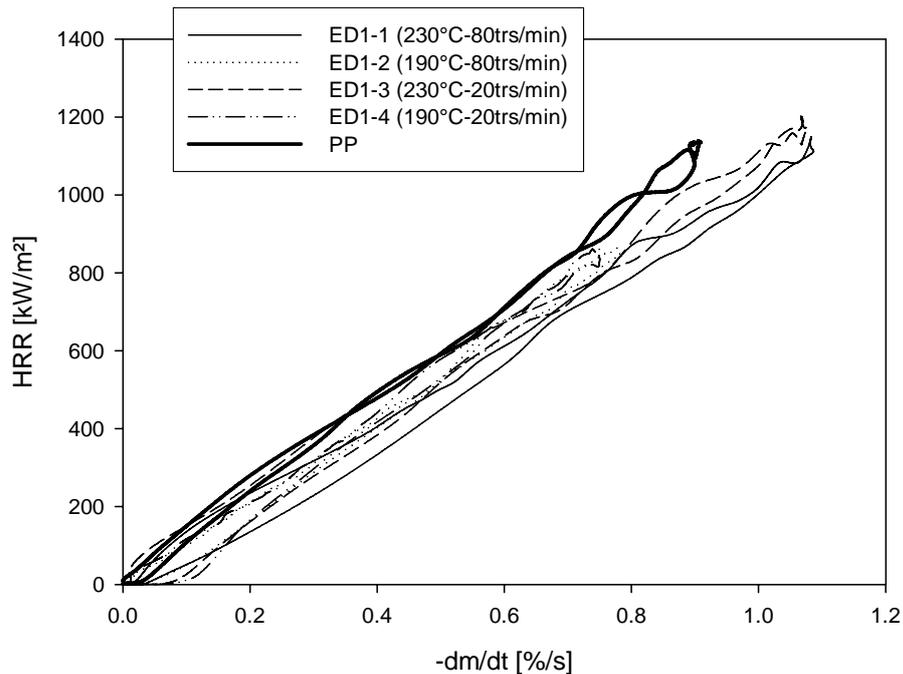


Figure 116. Courbes $HRR = f(-dm/dt)$ des composites PP/20A (matrice d'Hadamard n°1)

Le plan d'expériences n°2 (ED2) permet d'optimiser le paramètre temps de la mise en œuvre. Une température de malaxage plus basse a également été évaluée. Il est généralement admis qu'une augmentation du temps de résidence dans les conditions de l'extrusion permet d'obtenir une meilleure dispersion des feuillets d'argile au sein des matrices polymères [145]. Cependant, ce sujet reste largement controversé [151].

La Figure 117 présente les courbes de débit calorifique en fonction du temps des formulations ED2. L'étude graphique des effets de la température et du temps de malaxage est reportée dans la Figure 118. Il apparaît que l'influence de la température est moins importante lorsque l'on passe de 170 à 190°C que de 190 à 230°C. Cependant, l'influence positive d'une diminution de température est conservée (facteur b_1 positif).

D'autre part, il apparaît que le temps de séjour a peu d'influence sur les performances «retard au feu» des formulations. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'un temps de résidence de 15 minutes est déjà très supérieur au temps de séjour que l'on peut trouver dans une extrudeuse. A titre d'exemple, si l'on traite le cas de l'écoulement d'un polypropylène dans une extrudeuse de diamètre 34 mm et d'entraxe 30 mm à une température de 210°C, le temps de séjour varie entre 53 s (si le débit est fixé à 18kg/h et la vitesse à 150 tr/min) et 122s (lorsque le débit est de

6kg/h). L'influence du temps de résidence sera essentiellement visible sur les premières minutes du mélange.

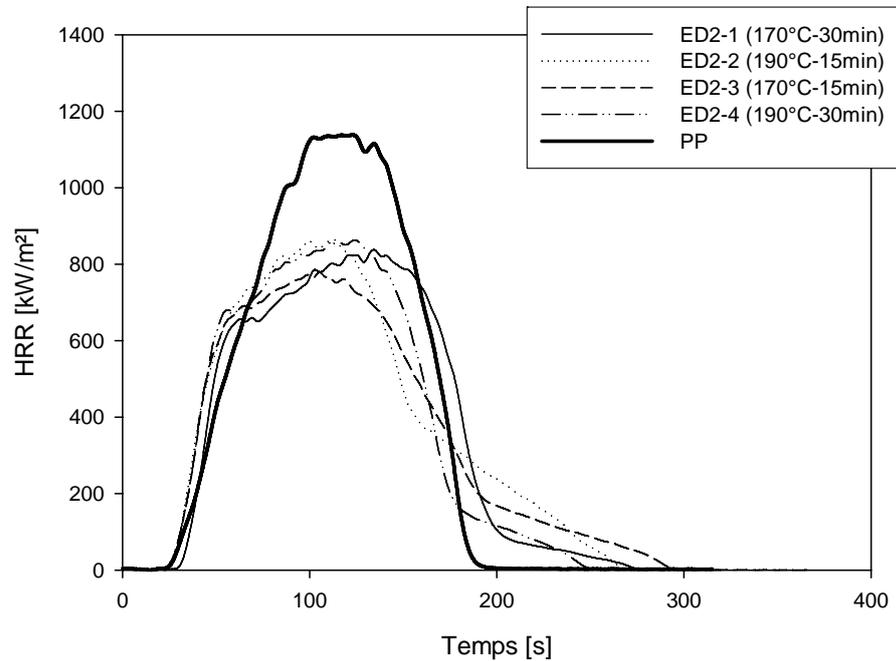


Figure 117. Courbes HRR = f(temps) des composites PP/20A (matrice d'Hadamard n°2)

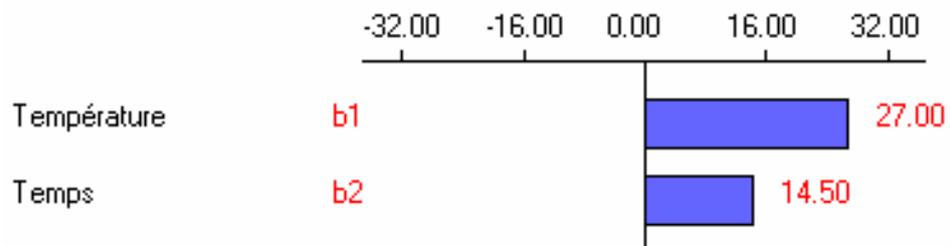


Figure 118. Etude graphique des effets (matrice d'Hadamard n°2)

4.2.2.2 Stabilité thermique des composites PP/20A

Les analyses thermogravimétriques des formulations ED2 sont présentées dans la Figure 119. Les paramètres caractéristiques de la stabilité thermique de ces formulations (température à laquelle la perte de masse est de 10% et de 50%) sont reportés dans le Tableau 14. Quelle que soit la formulation, la stabilité thermique du polymère est augmentée par l'ajout

d'argile. Une augmentation respective de 40°C et de 70°C de $T_{10\%}$ et $T_{50\%}$ est mise en évidence.

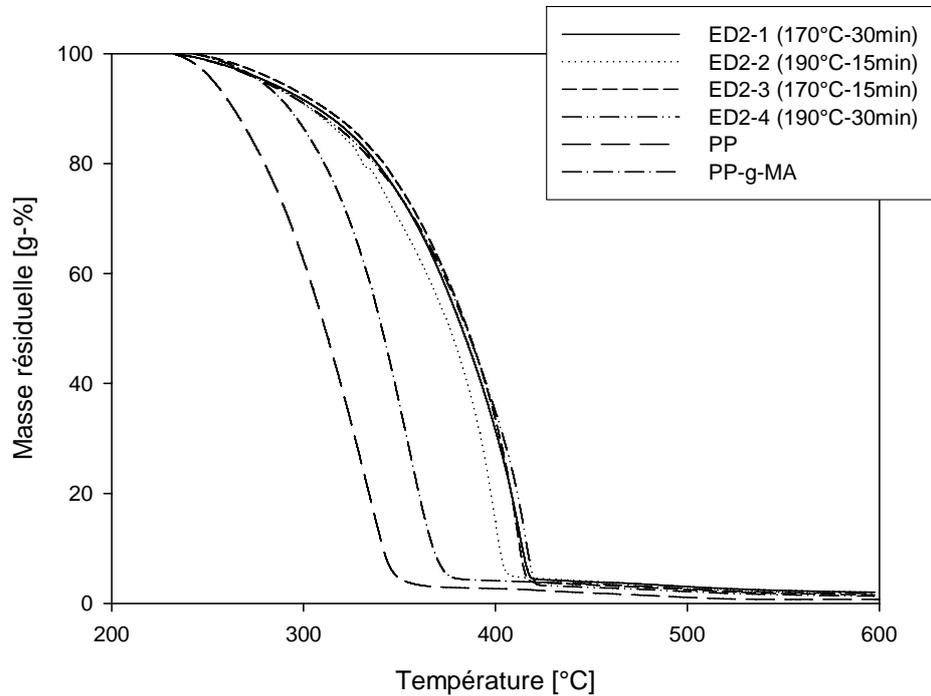


Figure 119. Analyses thermogravimétriques des composites PP/20A (matrice d'Hadamard n°2)

Tableau 14. Paramètres caractéristiques de la stabilité thermique des formulations ED2

Référence	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
ED2-1	307	383
ED2-2	303	376
ED2-3	311	385
ED2-4	304	385
PP	263	310
PP-g-MA	290	340

Le polypropylène se dégrade en une étape. Au cours de la dégradation thermique des polymères, trois réactions fondamentales sont à craindre : l'élimination sans rupture, la scission des chaînes et la dépolymérisation.

Dans le cas des polyoléfines, l'oxydation est la principale cause de dégradation. Le polypropylène, qui présente un carbone très substitué (relié non seulement à des atomes d'hydrogènes mais aussi à des atomes de carbones), est particulièrement touché. Il se produit essentiellement des réactions en chaîne : amorçage, propagation, rupture. La dégradation du polypropylène peut être schématisée de la manière décrite dans la Figure 120.

La fixation de l'oxygène se traduit par la formation d'espèces hydroxylées, d'espèces cétoniques, de scission de chaîne et de ramification entre les chaînes. Le matériau voit sa polarité augmenter avec l'avancement de sa dégradation et ses propriétés mécaniques diminuent.

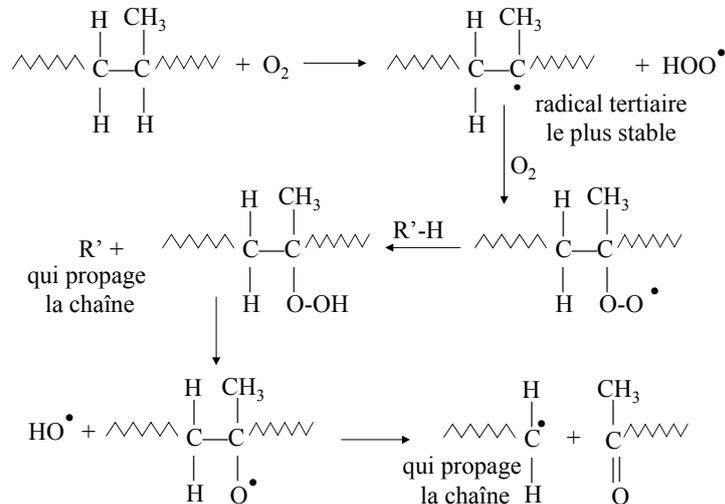


Figure 120. Schéma de dégradation du polypropylène

Une amélioration de la stabilité thermique des polymères par ajout d'argile est largement reportée dans la littérature. Déjà, dans les années 60, une augmentation de $50^\circ C$ de $T_{50\%}$ pour des nanocomposites à base de PMMA a été reportée [128] et attribuée à une modification de la structure des chaînes de polymères ainsi qu'à une diminution de la mobilité moléculaire lorsque les chaînes sont emprisonnées entre deux feuillets de silicate. Dans le cas de nanocomposites exfoliés polydiméthylsiloxane/argile, $T_{50\%}$ augmente de $140^\circ C$. Ce phénomène fut attribuer à l'effet « barrière » crée par les feuillets d'argile qui vont entraîner une diminution de la perméabilité du matériau et donc empêcher la diffusion des produits volatils de dégradation [152]. D'autre part, une étude [123] comparative de mélange polyimide-argile présentant des structures allant du micro-composite aux nanocomposites (structure exfoliée et intercalée) a mis en évidence que l'amélioration de la stabilité thermique n'est observée que dans le cas des nanocomposites et que cette amélioration est plus marquée dans le cas des structures intercalées.

Par conséquent, l'amélioration de la stabilité thermique des formulations ED2 permet de supposer qu'une bonne dispersion des feuillets de silicate est obtenue dans la matrice. Cette hypothèse sera vérifiée dans le paragraphe 4.2.2.3..

4.2.2.3 Propriétés thermomécaniques des composites PP/20A

En analyse dynamique mécanique (ADM), la contrainte dynamique remplace ou se superpose à la contrainte statique. Les analyses dans lesquelles une sollicitation dynamique est appliquée à l'échantillon permettent de caractériser les phénomènes de relaxation associés à des transitions du type transition vitreuse (relaxation primaire), ou sans manifestation thermique (relaxations secondaires). L'enregistrement des composantes élastiques et anélastiques de la déformation, respectivement en phase et en quadrature par rapport à la contrainte, en fonction de la température (fréquence fixe) ou de la fréquence (température fixe), donne accès aux modules de conservation, en cisaillement (G'), et en élongation (E'), aux modules de pertes correspondants (G'' , E''), ainsi qu'à δ l'angle de pertes mécaniques [$\tan \delta : G'/G''$ (ou E'/E'')]. Dans les polymères semi-cristallins, on retrouve généralement les modes de relaxation primaires (associés à T_g) et secondaires.

La Figure 121 présente l'évolution du module de conservation des formulations ED2 en fonction de la température. Les courbes peuvent être décomposées en trois zones : la zone vitreuse (1), la zone viscoélastique (2) et la zone caoutchoutique (3). A basse température, l'état structural va être plus ou moins figé en raison du blocage des mouvements moléculaires responsables des changements de configuration. Dans la zone viscoélastique, le mouvement d'une chaîne quelconque est gêné par la présence de ses voisines. Ces contraintes topologiques ont reçu le nom d'enchevêtrements. Les enchevêtrements forment un réseau temporaire dont l'influence sur la rhéologie du matériau est fonction de la température. A haute température, leur durée de vie est brève et le polymère est un fluide viscoélastique.

A basse température, le module de conservation, directement corrélié à la rigidité du matériau, augmente en présence d'argile (Tableau 15). Cependant, lorsque la température augmente, l'influence de l'argile devient faible. Il est également intéressant de noter que les paramètres de mise œuvre (temps et température) ont peu d'effet sur les propriétés thermomécaniques des formulations ED2. Les propriétés plus faibles de la formulation ED2-3 peuvent s'expliquer par le fait que la température de malaxage est proche de la température de fusion du PP (165°C) et qu'un temps de 15 min ne permet pas d'obtenir une parfaite homogénéisation du système. D'autre part, le fait que l'augmentation de module soit majoritairement visible à basse température laisse supposer que les interactions entre les feuillets de silicate et la matrice polymère existent mais sont faibles. En effet, Ma et al. [153] ont reporté les propriétés thermomécaniques de nanocomposites

PP/montmorillonite obtenus par polymérisation in-situ et ont mis en évidence une augmentation du module de conservation principalement au dessus de Tg.

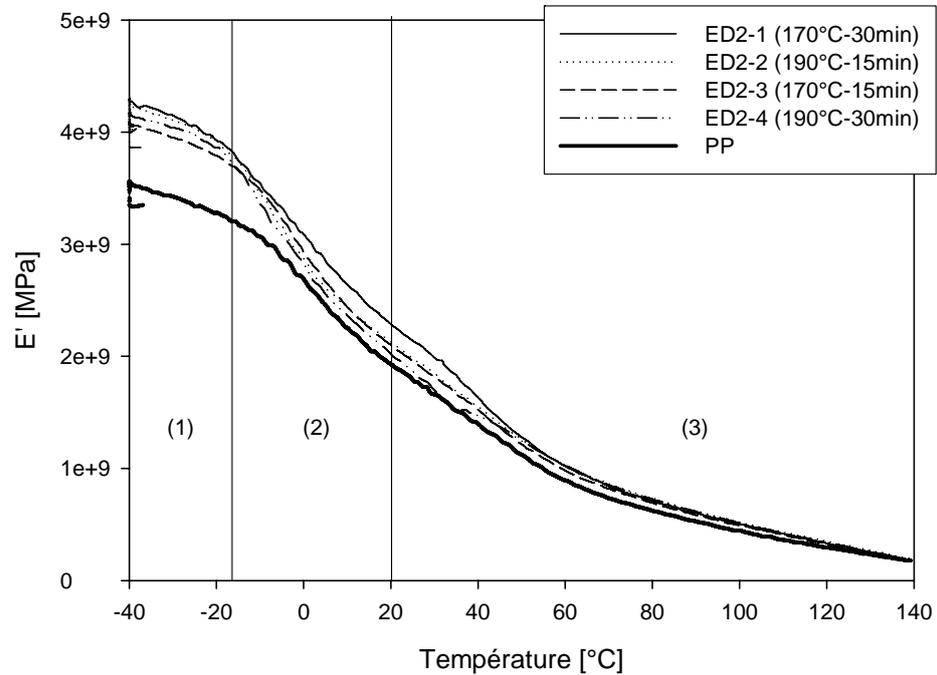


Figure 121. Module de conservation en fonction de la température des formulations ED2

Tableau 15. Température de transition et module E' des formulations ED2 à différentes températures

Référence	$E'_{-40^{\circ}\text{C}}$ (GPa)	$E'_{20^{\circ}\text{C}}$ (GPa)	$E'_{80^{\circ}\text{C}}$ (GPa)	$E'_{140^{\circ}\text{C}}$ (GPa)	Tg (°C)
ED2-1	4.3	2.3	0.71	0.18	-0.8
ED2-2	4.2	2.1	0.74	0.19	0.1
ED2-3	4.1	2.1	0.69	0.17	2.5
ED2-4	4.2	2.0	0.73	0.18	-2.3
PP	3.3	1.9	0.63	0.18	5.2

Le polypropylène présente trois relaxations principales : une relaxation secondaire à -80°C , une relaxation primaire à 100°C et la transition vitreuse à environ 0°C . La relaxation principale correspond à la transition vitreuse et est attribuable au mouvement des chaînes de la phase amorphe. Le large pic observable à 100°C environ est à associer à la phase cristalline du PP. Dans notre étude, nous avons focalisé notre attention sur la zone de température $[-40$ à $140^{\circ}\text{C}]$, la relaxation γ à -80°C n'est donc pas visible. L'ajout d'argile dans le polypropylène entraîne une diminution de la température de transition vitreuse. Ce phénomène a précédemment été reporté dans la littérature [154] sans être clairement identifié.

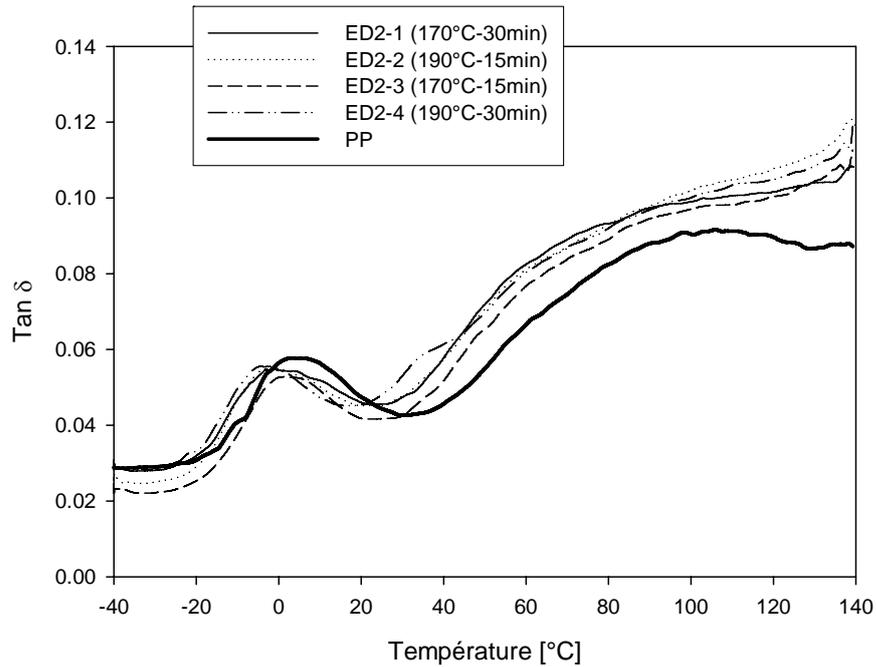


Figure 122. Tan δ en fonction de la température des formulations ED2

4.2.2.4 Caractérisation des composites PP/20A

Le polypropylène est un polymère semi-cristallin, c'est-à-dire qu'une partie seulement des chaînes est impliquée dans l'arrangement cristallin. Le reste forme une partie amorphe. La structure (Figure 123) la plus fréquente consiste en l'alternance de lamelles cristallines dans laquelle les chaînes d'axe perpendiculaire à la lamelle sont repliées sur elles-mêmes et de zones inter-lamellaires amorphes. Dans le refroidissement à partir du fondu, les lamelles s'organisent en superstructures appelées sphérolites. En fonction de la température de cristallisation, la structure du matériau va être différente. A température élevée, la ségrégation des particules d'argile dans les zones inter-sphérolitiques est favorisée [155].

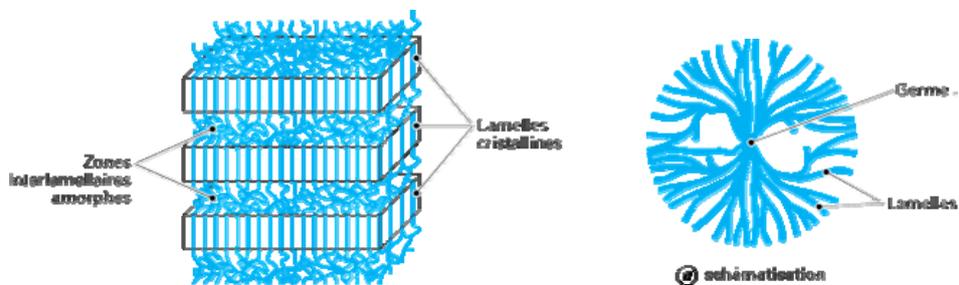


Figure 123. Structure cristalline du polypropylène

La Figure 124 et la Figure 125 rassemblent respectivement les diffractogrammes obtenus pour les formulations ED1 et ED2. Pour tous les systèmes, seule la forme monoclinique α caractéristique d'un PP isotactique est présente. Le PP peut se présenter sous différentes formes cristallographiques [156] : la forme monoclinique α (qui présente la stabilité thermodynamique la plus élevée), la forme hexagonale β ou encore la forme γ . La forme α présente des pics de diffraction caractéristiques à : $2\theta = 14,2^\circ$ ($hkl=110$); $2\theta = 17,0^\circ$ (040), $2\theta = 18,6^\circ$ (130); $2\theta = 21,1^\circ$ (111) et $2\theta = 22,0^\circ$ (131). Les diffractogrammes de la Figure 124 et de la Figure 125 présentent ces pics. Etant donné la non modification de la structure cristalline du PP dans les nanocomposites PP/20A, il est possible de conclure que les variations de stabilité thermique et mécanique observées sont principalement attribuables aux interactions polymère/argile.

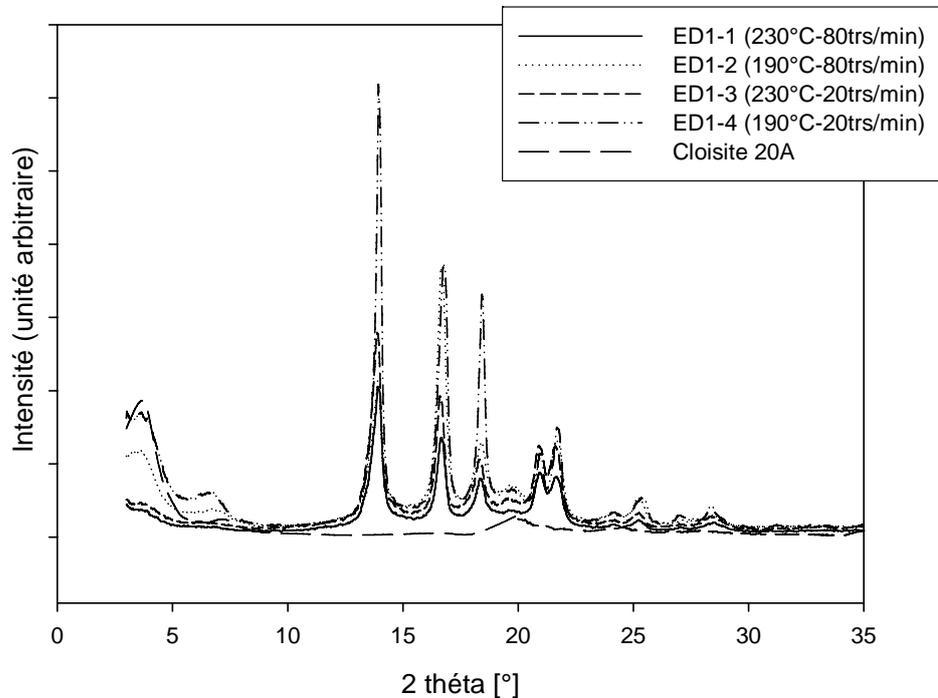


Figure 124. Diffractogrammes des formulations ED1

La Cloisite 20A présente une distance interfoliaire égale à $24,2 \text{ \AA}$ (pic de diffraction à $2\theta = 3,56^\circ$ ($hkl=001$)). Cette valeur est en accord avec l'expérience puisque le spectre de diffraction de la Cloisite 20A présente un pic caractéristique à $2\theta = 3,66^\circ$ ($d=23,8 \text{ \AA}$). Le pic de diffraction situé à environ 7° peut être attribué au pic de diffraction du second ordre ($hkl=002$).

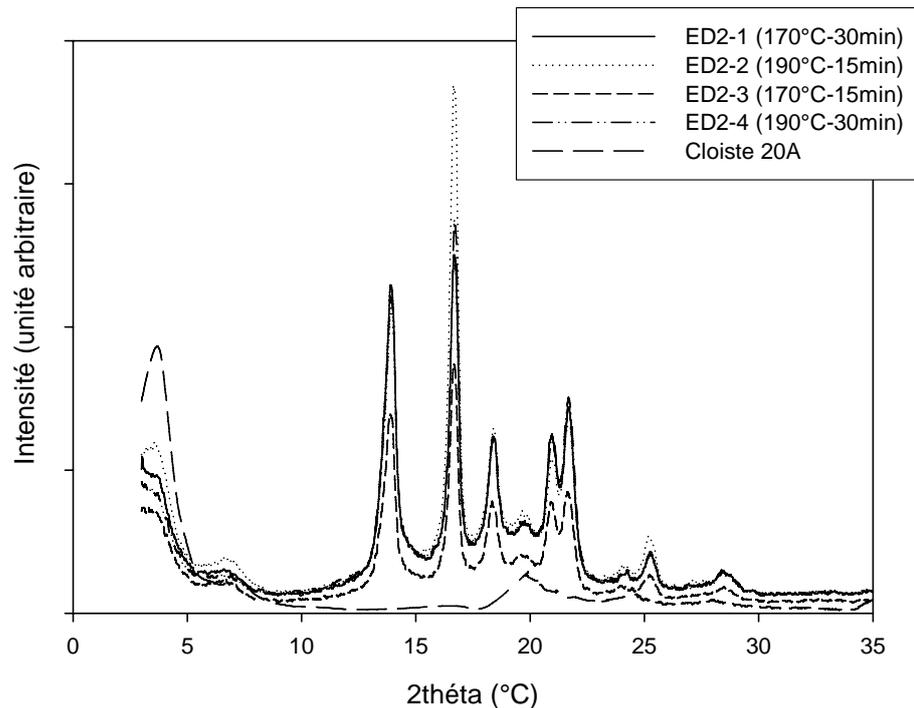


Figure 125. Spectres de diffraction des rayons X des formulations ED2

Les spectres de diffraction des formulations ED1 présentent un pic aux petits angles beaucoup plus large que dans le cas de l'argile seule. De plus, son intensité est plus faible notamment pour des températures de malaxage élevées ($T=230^{\circ}\text{C}$). Par conséquent, il est possible de supposer que, quelle que soit la formulation étudiée, une structure partiellement intercalée est obtenue. Celle-ci présente une large distribution c'est-à-dire que la distance entre les feuillets varie de façon importante au sein du matériau. Il est possible à partir de la raie d'ordre 2 d'estimer la distance moyenne entre les feuillets. Celle-ci est égale à $25,6 \text{ \AA}$. D'autre part, plus la température de mise en œuvre et plus la vitesse de rotation sont élevées, meilleure est la dispersion obtenue (diminution de l'intensité du pic correspondant à la raie 001). Il est ainsi possible de supposer que dans le cas des formulations préparées à 230°C , une structure mixte intercalée/exfoliée est obtenue. La morphologie des formulations ED2 est similaire à celles des morphologies ED1, l'influence des paramètres température et temps de malaxage n'étant pas significative.

Afin de pouvoir proposer un modèle d'intercalation, il est indispensable de rappeler les ordres de grandeurs des différentes structures présentes dans le polypropylène (Tableau 16). Les feuillets de montmorillonite présentant une dimension nanométrique (1nm environ d'épaisseur sur 100 nm environ de largeur), ils vont influencer la structure du polypropylène[157]. D'une

part, ils vont confiner les chaînes de polymère et gêner la cristallisation. D'autre part, ils vont agir comme agents nucléants avec pour conséquence une augmentation de la vitesse de cristallisation et une diminution de la taille des sphérolites (nombre de point de nucléation plus important). La croissance des sphérolites va être gênée par la présence des feuillets d'argile. Ainsi, les feuillets d'argile vont se trouver répartis dans le matériau soit à l'intérieur des sphérolites où ils auront le rôle de points de nucléation, soit dans la zone inter-sphérolitique.

Tableau 16. Ordre de grandeurs dans la structure des polymères

Ordre de grandeur	Etat cristallin	Etat amorphe
0,1 nm	1 liaison dans la chaîne macromoléculaire	1 liaison dans la chaîne macromoléculaire
0,1 – 1 à 2 nm	Maille cristalline	
10 nm	Epaisseur de la lamelle cristalline	Rayon des pelotes statistiques
1 μ m – 1mm	Arrangement de cristaux / viscoélastique	

Les images obtenues par microscope électronique à transmission permettent de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Cependant, il n'est pas possible de mettre en évidence de différences significatives entre les formulations ED1 et ED2. Dans chacun des cas et à l'échelle mésoscopique, une répartition régulière de la montmorillonite dans le polymère est mise en évidence. A titre d'exemple, la Figure 126 (a) présente la dispersion obtenue dans le cas de la formulation ED2-2. Dans ce cas, une morphologie mixte est obtenue composée de tactoïdes de différentes tailles dispersés dans toute la matrice et de feuillets isolés. Un agrandissement des tactoïdes (Figure 126 (b)) met en évidence que la structure présente une large distribution de distance inter-feuillets (de quelques nanomètres et jusqu'à 20 nm). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X.

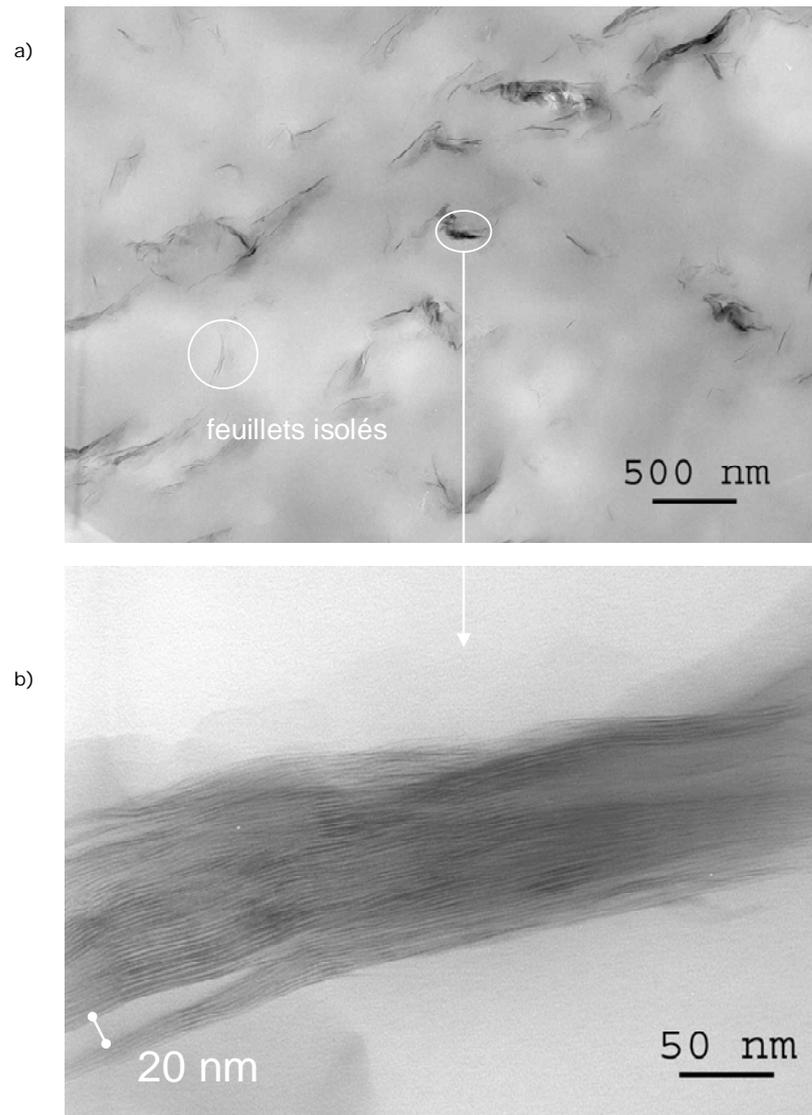


Figure 126. Images MET de l'ED2-2 (a) échelle méso, (b) échelle nanométrique

4.2.3 Conclusion

Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié l'influence des paramètres du procédé de mise en œuvre sur les performances «retard au feu» et sur la stabilité thermique de nanocomposites polypropylène/montmorillonite. Il apparaît de façon évidente que la température de mise en œuvre est un paramètre clé qui va régir à la fois les performances et la structure du matériau obtenu. Une température de malaxage élevée va conduire à une meilleure dispersion des plaquettes d'argile dans le polymère. Ce phénomène

peut être facilement expliqué par le fait que, dans ce cas, la viscosité du polymère va diminuer et donc la mobilité des chaînes moléculaires va augmenter. Dans le cas où l'on se place de façon favorable par rapport à l'équilibre thermodynamique et dans la mesure où on laisse le temps au polymère de diffuser lentement dans les feuillets, une dispersion homogène des chaînes de polymères dans les feuillets de silicate peut être obtenue. D'un point de vue de la thermodynamique, les facteurs enthalpiques et entropiques jouent un rôle prépondérant dans la formation de nanocomposites. Dans le principe, il suffit que la contribution enthalpique résultant des interactions polymère/argile soit supérieure à la perte d'entropie de la matrice polymère lorsqu'un nanocomposite est formé [158]. La modification de l'argile (rendue organophile par le biais d'un surfactant) et l'utilisation d'un polypropylène modifié permettent d'apporter un effet positif à l'enthalpie du mélange.

Les résultats que nous avons obtenus dans le cadre de cette étude sont, cependant, en contradiction avec l'étude réalisée par Chiu et al. [158] qui a mis en évidence qu'une diminution de température dans les conditions de l'extrusion (nous travaillons en malaxage) permettait d'obtenir une meilleure dispersion. Il attribua ce phénomène à l'augmentation de viscosité créée par la diminution de température et par conséquent à l'augmentation du cisaillement du matériau lors de sa mise en œuvre. Ce sujet reste cependant largement controversé. En effet, lorsque l'on considère le phénomène de dispersion des plaquettes de montmorillonite dans une matrice polymère, deux phénomènes sont à prendre en considération (Figure 127). Il faut d'une part exercer une « force » importante sur les agglomérats d'argile pour les disperser et d'autre part il faut considérer la diffusion des macromolécules dans les galeries séparant deux feuillets.

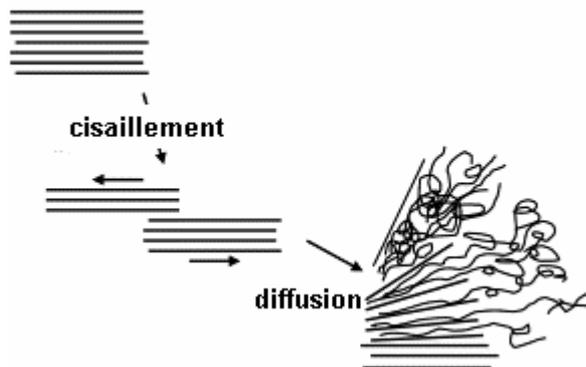


Figure 127. Mécanisme conduisant à la nano-dispersion des feuillets d'argile dans une matrice polymère [145]

La force fournie au matériau va dépendre de la viscosité du polymère à l'état fondu, de la contrainte apportée au matériau (vitesse de rotation des vis, profils des vis...), de la surface spécifique de l'argile et de l'énergie de

surface polymère/argile. Le phénomène de diffusion sera quant à lui dépendant de la température, de la structure des chaînes de polymère (taille en particulier), de l'espace inter-feuillets, du temps et du type / de la concentration de surfactant utilisé pour modifier la montmorillonite. Ainsi, les principales conclusions de l'étude réalisée par Zhu et al.[159] sont les suivantes : un temps de résidence suffisamment long est nécessaire pour permettre au polymère de diffuser entre les feuillets d'argile, un cisaillement intensif ne conduit pas forcément à une bonne dispersion de l'argile dans une matrice polymère, l'argile peut être dispersée dans la matrice à faible cisaillement si la température de mise en œuvre est suffisamment élevée pour permettre la diffusion des chaînes de polymères.

Ces conclusions sont en accord avec les résultats de notre étude.

D'autre part, une température de mise en œuvre plus faible, permet l'obtention de propriétés «retard au feu» intéressantes. Les stabilités thermiques et thermomécaniques des matériaux étant également supérieures à celles du polypropylène. Ce résultat est en parfait accord avec l'étude réalisée par Gilman et al. [160] qui a mis en évidence qu'il était nécessaire que les particules de montmorillonite ne soient pas totalement exfoliées dans une matrice de polystyrène pour obtenir des performances «retard au feu».

Afin de compléter cette étude, une étude plus approfondie de la cristallisation des nanocomposites obtenus en fonction des paramètres de mise en œuvre serait nécessaire. Elle permettrait de mieux comprendre les interactions particule/polymère. D'autre part, la caractérisation des matériaux n'a été envisagée que de manière qualitative, une étude quantitative (par analyse d'images par exemple) apparaît dans le cadre de cette étude indispensable.

4.3 Développement de matériaux ignifuges originaux

Comme nous avons pu le mettre en évidence dans la première partie de ce chapitre, les performances «retard au feu» de nanocomposites laissent apparaître ces matériaux comme des matériaux d'avenir. Cependant, ces matériaux ne répondent en général pas aux tests « métiers » tels que l'UL-94 pour le matériel électrique par exemple.

Différentes hypothèses ont été avancées quant au mécanisme d'action «retard au feu» des feuillets d'argile dans les polymères. La première, qui a déjà été discutée dans le paragraphe précédent, est la formation d'une couche protectrice en surface du matériau au cours de la combustion. Récemment Kashiwagi et al. [161] ont proposé que cette couche était formée soit par dégradation de la matrice laissant alors les feuillets d'argile « seuls » soit par transport des particules en surface par un phénomène de « bullage »

du polymère en fusion, soit encore par une migration des particules à l'intérieur de la matrice polymère. Aucun résultat expérimental ne permet de conclure en faveur de l'un ou l'autre de ces mécanismes. Une autre hypothèse consiste à attribuer aux nano-particules un rôle de « piégeage » des radicaux libres issus de la dégradation de la matrice polymère [162]. De la même façon que dans le cas de l'hypothèse précédente, il n'existe pas à l'heure actuelle de mise en évidence expérimentale de ce phénomène. Enfin, une dernière hypothèse consiste à attribuer l'amélioration des performances « retard au feu » des matériaux nanocomposites à une modification du mécanisme de dégradation de la matrice polymère en présence des feuillets d'argile [163]. Le mode d'action décrit dans la littérature (effet barrière, mécanisme radicalaire conduisant à une carbonisation du système) nous permet de supposer qu'une combinaison avec les systèmes intumescents pourrait conduire à un phénomène de synergie. L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer les performances de nanocomposites à matrice polymère en combinaison avec un système intumescent dans une matrice EVA (copolymère éthylène -acétate de vinyle).

4.3.1 Matériaux et techniques expérimentales

4.3.1.1 Formulations et mise en œuvre

La matrice polymère utilisée est un copolymère éthylène/acétate de vinyle contenant 19% d'acétate de vinyle: EVA (Exxon's Escorene UL00119, MFI=0.65g/10min). L'argile utilisée est une montmorillonite organomodifiée fournie par la société Southern Clay Products : Cloisite 30B (notée 30B). L'organo-modifiant est un sel d'ammonium quaternaire *methyl tallow bis 2 hydroxyethyl*. La silice a été fournie par Degussa (Aérosil 200, silice pyrogénée, taille des particules élémentaires = 12nm, %SiO₂>99.8%, notée A200). L'hydroxyde double lamellaire (LDH, *lamellar double hydroxide*) utilisée dans cette étude a été synthétisée au Laboratoire par réaction de la soude sur le nitrate d'aluminium et sur le nitrate de magnésium. L'ajout de soude dans la solution se fait goutte à goutte en maintenant le pH à 9. Puis, la solution est maintenue à 80°C sous agitation pendant deux jours. L'hydroxyde double lamellaire obtenu présente des ions nitrates entre les couches d'hydroxyde. L'échange de ces ions nitrates par des ions organophiles (dodécyl sulfate) est réalisé en solution à 60°C pendant deux jours. L'hydroxyde double lamellaire obtenu (LDH-DS) est caractérisé par diffraction des rayons X (Figure 128) et par IRTF (Figure 129).

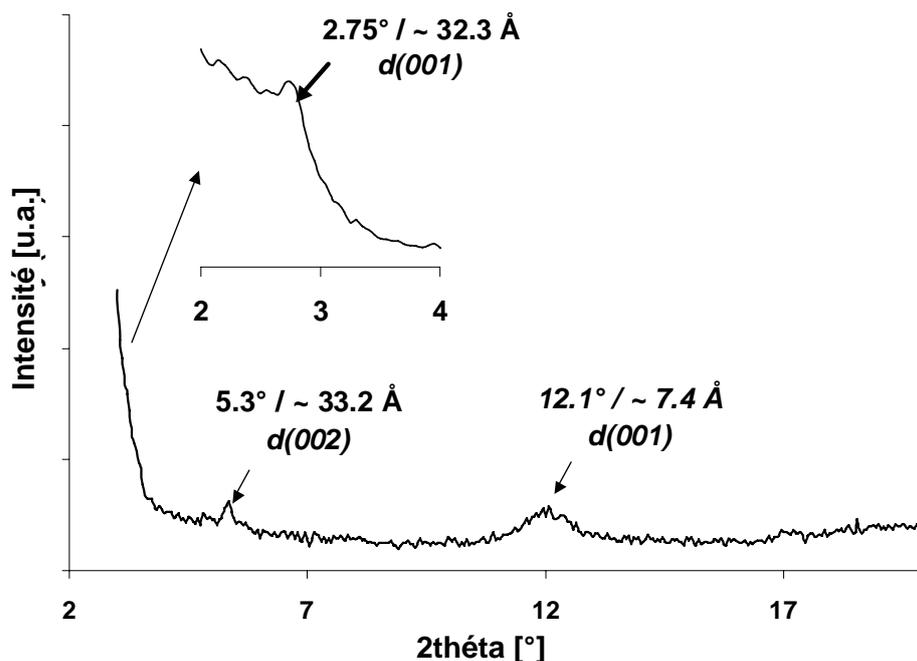


Figure 128. Diffractogramme de l'hydroxyde double lamellaire organo-modifié (LDH-DS).

Le diffractogramme de l'hydroxyde double lamellaire modifié présente trois pics de diffraction caractéristiques à $2\Theta=2.75^\circ$ et $2\Theta=5.30^\circ$ (correspondant à un espace interlamellaire de 32.3\AA) et à $2\Theta=12.10^\circ$ (correspondant à un espace interlamellaire de 7.4\AA). Il est ainsi possible de conclure que le LDH-DS présente deux structures : une correspondant à l'hydroxyde double lamellaire non modifié (NO_3^- entre les feuillets) et une autre correspondant au LDH modifié (DS entre les feuillets) [166]-[167]. Ainsi, l'échange n'est pas total. L'analyse effectuée par FTIR confirme ces résultats. Les spectres IRTF de l'hydroxyde double lamellaire modifié et non modifié présentent une large bande de vibration centrée autour de 3500cm^{-1} correspondant aux fonctions hydroxyles des feuillets. D'autre part, une bande de vibration intense à 1384cm^{-1} , attribuable aux nitrates, confirme que l'échange des nitrates par le dodécyle sulfate n'est pas total. Cependant, le spectre de l'hydroxyde double lamellaire modifié présente des bandes de vibration dans la région $[1250-1100\text{cm}^{-1}]$, attribuables aux sulfates et dans la région $[3000-2850\text{cm}^{-1}]$, attribuables aux liaisons C-H, ce qui met en évidence l'échange partiel des ions intercalants.

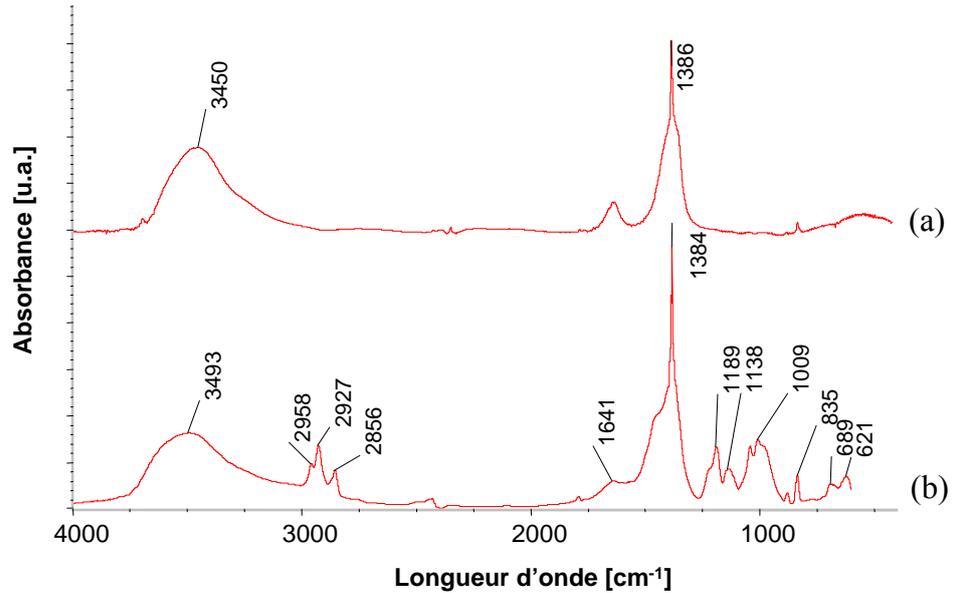


Figure 129. Spectres IRTF de l'hydroxyde double lamellaire non modifié (a) et modifié (b).

La formulation intumescente étudiée est constituée de PA6 (agent de carbonisation, fourni par Nyltech) et de polyphosphate d'ammonium (source acide, Exolit AP422 fournie par Clariant).

Les formulations intumescentes sont préparées avec un malaxeur de laboratoire du type Brabender 350 WEH, muni de rotors pour thermoplastiques du type modèle-à-cylindres. Les conditions de malaxage et les formulations sont résumées dans le Tableau 17. Le polymère seul est malaxé jusqu'à stabilisation du couple. Ensuite les additifs sont ajoutés et le mélange se poursuit jusqu'à stabilisation du couple.

Le matériau est refroidi en sortie de malaxeur et est ensuite moulé sous forme d'éprouvettes normalisées avec une presse Darragon dans les conditions suivantes : Température = température de malaxage, Pression = 1 bar pendant 7 min, Pression = 30 - 40 bar pendant 3 min

Tableau 17. Formulations et conditions de malaxage.

Référence	Formulation	Température	Temps total	Vitesse de rotations des rotors
REF	PP/APP/PA6 60/33.3/6.7	230°C	20min	50rpm
F-LDH-DS	PP/APP/PA6/LDH-DS 57.1/33.3/6.4/3.2	230°C	20min	50rpm
F-A200	PP/APP/PA6/A200 57.1/33.3/6.4/3.2	230°C	20min	50rpm
F-30B	PP/APP/PA6/30B 57.1/33.3/6.4/3.2	230°C	20min	50rpm

4.3.1.2 Tests feu et analyse thermique

L'évaluation des performances «retard au feu» des matériaux intumescents est obtenue à l'aide du cône calorimètre. L'appareillage a été décrit dans le Chapitre 3 (§ 3.2.2.2). L'indice d'oxygène limite (LOI) est mesuré suivant la norme ASTM D2863/77 [164], sur des éprouvettes de (120x6x3) mm³ et en utilisant un appareil Stanton Redcroft. Le test UL-94 est conduit suivant la norme ASTM D635/77 [165] sur des éprouvettes de 3mm d'épaisseur.

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées à 10°C/min de 20 à 800°C sous air à l'aide d'une thermo-balance Setaram MTB 10-8.

4.3.1.3 Analyse viscoélastique dynamique

Les conditions expérimentales ainsi que l'appareillage sont ceux décrits dans le Chapitre 2 (§ 2.2.1.4).

4.3.2 *Résultats et discussion*

4.3.2.1 Dégradation thermo-oxydante des nano-particules

Les courbes ATG de l'argile et de l'hydroxyde double lamellaire organomodifié ainsi que de la silice sont présentées dans la Figure 130. La dégradation thermooxydante de la montmorillonite (30B) se produit en deux étapes principales dans la zone de température [200-800°C]. Entre 200 et 400°C, plusieurs phénomènes ont lieu simultanément : la désorption et la décomposition de l'intercalant (ammonium quaternaire) ainsi qu'un réarrangement des chaînes de l'intercalant [168]. La décomposition thermique de l'ammonium quaternaire se déroule selon le mécanisme d'Hofmann [169] qu'il soit simplement physisorbé sur les feuillets de montmorillonite ou qu'il soit intercalé entre les feuillets. Il est cependant admis, que la décomposition des ammoniums quaternaires physisorbés se produit à plus basse température que celle des cations intercalés. A 350°C, l'eau pouvant être intercalée entre les feuillets d'argile s'échappe également. Ces différents phénomènes s'accompagnent d'un effondrement de la structure et donc d'une diminution importante de l'espace interfeuillelet à plus haute température, la dégradation de la montmorillonite correspond à une déshydroxylation accompagnée d'une transformation de phase [170].

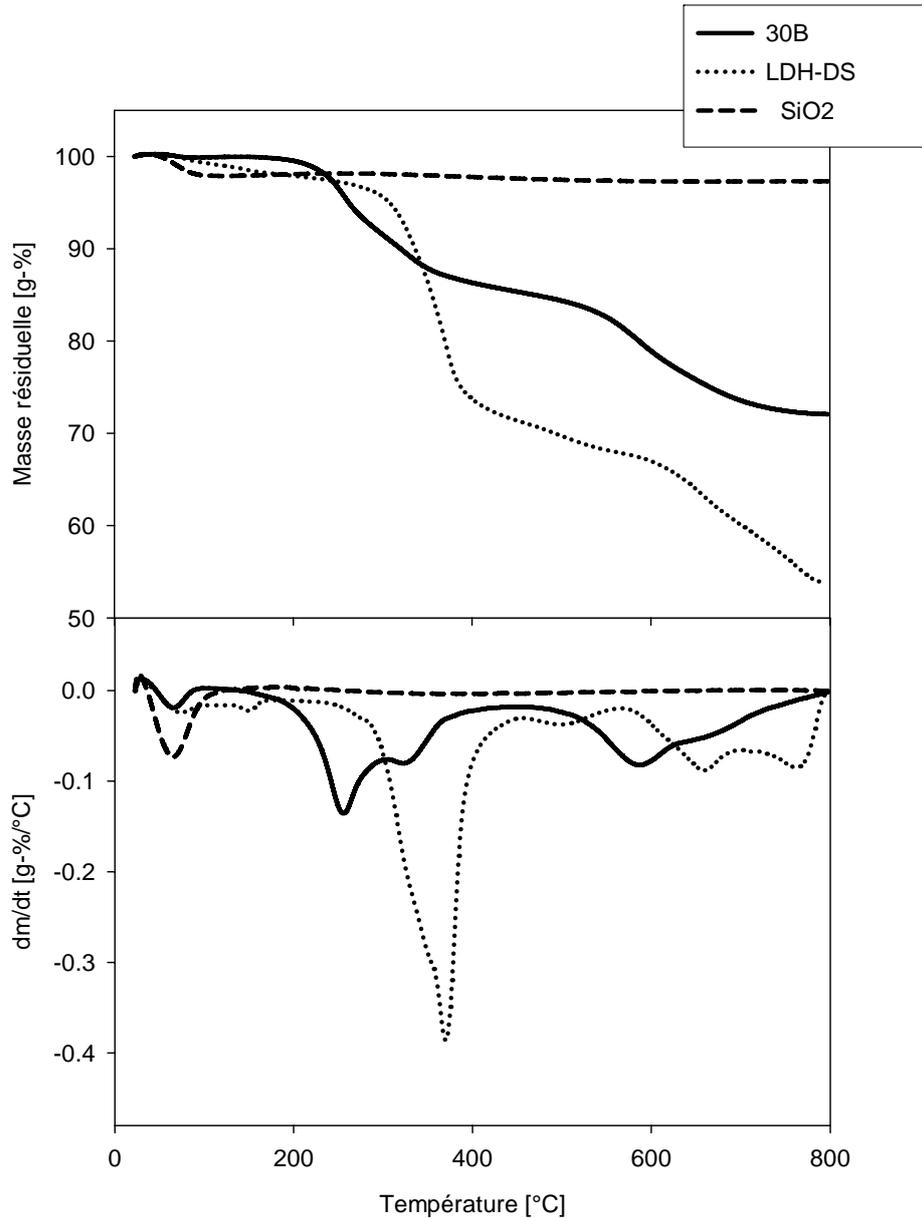


Figure 130. ATG des nano-particules (sous air, 10°C/min).

La dégradation de l'hydroxyde double lamellaire modifié se produit en trois étapes principales. La première étape qui se produit dans la zone de température [50-110°C] correspond à la libération de l'eau physissorbée et intercalée [171]. La déhydroxylation des feuillets de LDH se produit dans la zone de température [230-470°] [172]. La dernière étape est attribuée à la dégradation de l'intercalant (dodécyle sulfate).

Enfin, la courbe ATG de la silice présente une perte de masse très faible entre 30 et 140°C correspondant à une perte d'eau absorbée sur la silice [173].

4.3.2.2 Dégradation thermo-oxydante des formulations intumescents

Les courbes d'analyse thermogravimétrique des formulations intumescents avec et sans nano-particules sont comparées dans la Figure 131. Quelle que soit la formulation, la dégradation du matériau se produit en quatre étapes dans la zone de température [200-800°C]. La stabilité thermique de la formulation intumescence ne contenant pas de nano-particules est similaire à celle contenant la montmorillonite, l'hydroxyde double lamellaire ou la silice jusqu'à 480°C.

Dans la zone de température [200-480°C], le matériau se dégrade en trois étapes. La première étape, entre 200 et 400°C, correspond à la déacétylation de l'EVA ce qui conduit à la formation de liaisons insaturées carbone/carbone au sein de la chaîne du polymère [174]. De façon simultanée, le polyphosphate d'ammonium commence à se dégrader.

Entre 420 et 480°C, deux étapes de dégradation se superposent. Ces deux étapes conduisent à une masse résiduelle de 35% dans le cas de la formulation de référence et de F-LDH-DS et à environ 40% dans le cas des formulations F-30B et F-A200. A cette étape de la dégradation, le matériau formé résulte d'une réaction de phosphorylation entre l'APP et/ou ses produits de dégradation et le polymère (EVA et/ou PA6) ou ses produits de dégradation. La différence entre la masse résiduelle de la formulation de référence et celle de F-30B et F-A200 est supérieure à la masse de minéral introduit dans le matériau (2,2% dans le cas F-30B et 3,2% dans le cas F-A200). Par conséquent, il est possible de supposer que les nano-particules interagissent avec le système intumescent conduisant à une augmentation de la stabilité thermique du résidu. Une étude précédemment menée au Laboratoire [175] avait mis en évidence que la montmorillonite permettait d'améliorer la stabilité thermique d'un système intumescent dans une matrice EVA.

Dans la zone de température [480-800°C], une stabilisation importante des formulations contenant des nano-particules est observée (masse résiduelle de 15 à 20% supérieure à la référence). L'amélioration de la stabilité thermique ne peut être attribuée uniquement à la masse de minéral introduit dans la formulation. Les nano-particules et le système intumescent interagissent donc. Dans cette zone de température, il peut être supposé qu'une structure céramisante se forme [175]. Cependant, des investigations complémentaires sont nécessaires à la validation de cette hypothèse.

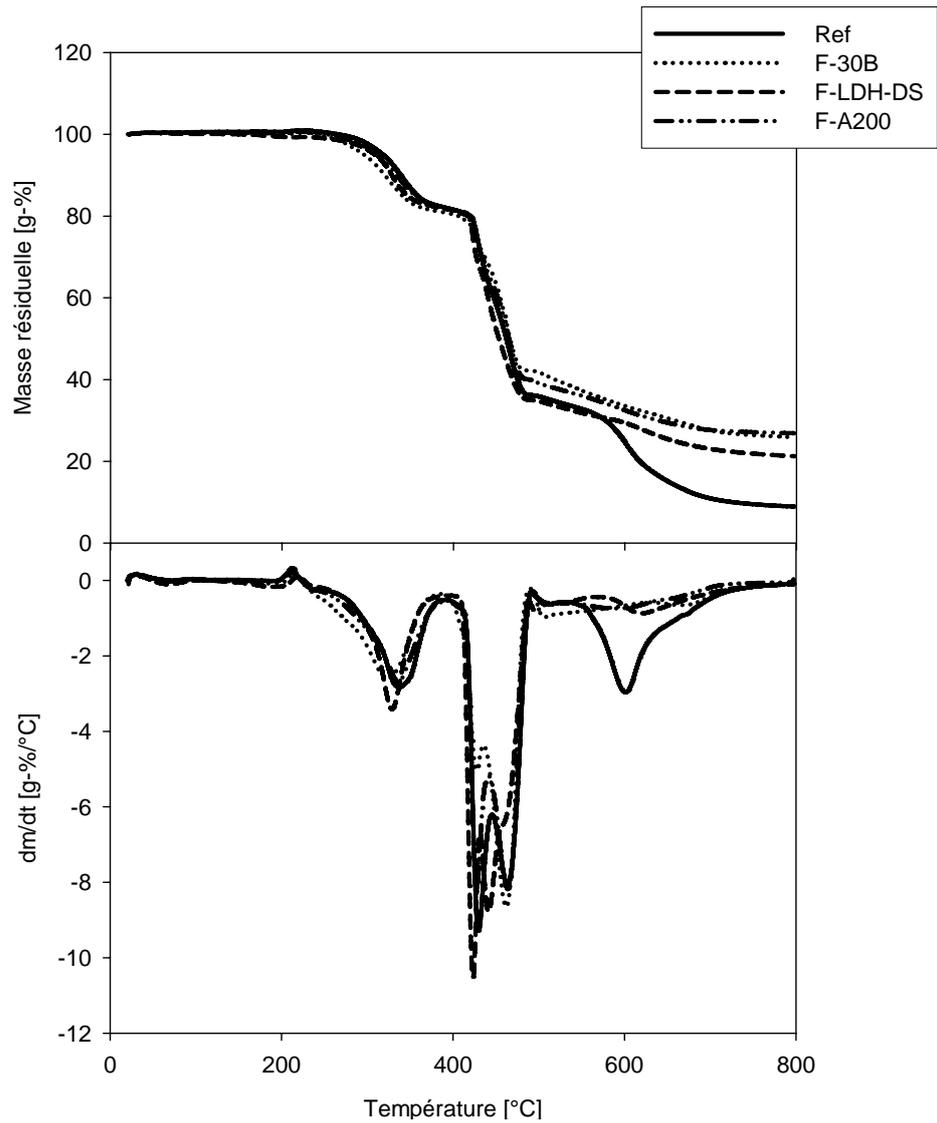


Figure 131. ATG des formulations intumescentes (sous air, 10°C/min).

4.3.2.3 Performances « retard au feu » des nanocomposites à matrice EVA

La Figure 132 met en évidence que le maximum de débit calorifique (*PHRR*) diminue de 50% environ lorsque la montmorillonite est ajoutée à l'EVA. Dans le cas de la matrice pure, deux étapes principales sont mises en évidence. La première étape (1) correspond à l'échauffement du matériau qui conduit à la pyrolyse de la couche superficielle de l'échantillon donc à l'émission de produits volatils inflammables dont la concentration augmente jusqu'à atteindre le seuil limite d'ignition. Le temps d'ignition de l'EVA est d'environ 48 s (Tableau 18). Au cours de la seconde étape (2), le HRR augmente rapidement pour atteindre une valeur maximale de l'ordre

de 1550 kW/m². Dans un premier temps, il se produit deux phénomènes : un phénomène exothermique, la combustion des produits de dégradation et un phénomène endothermique, la fusion du polymère. Quand l'ensemble du polymère est à l'état fondu, il n'y a pas compétition entre ces deux phénomènes et l'augmentation du HRR est encore plus rapide ce qui se traduit par une rupture de pente. Lorsque l'ensemble du polymère est dégradé, la quantité de combustible nécessaire pour entretenir la flamme n'est plus suffisante, le HRR diminue et l'extinction se produit.

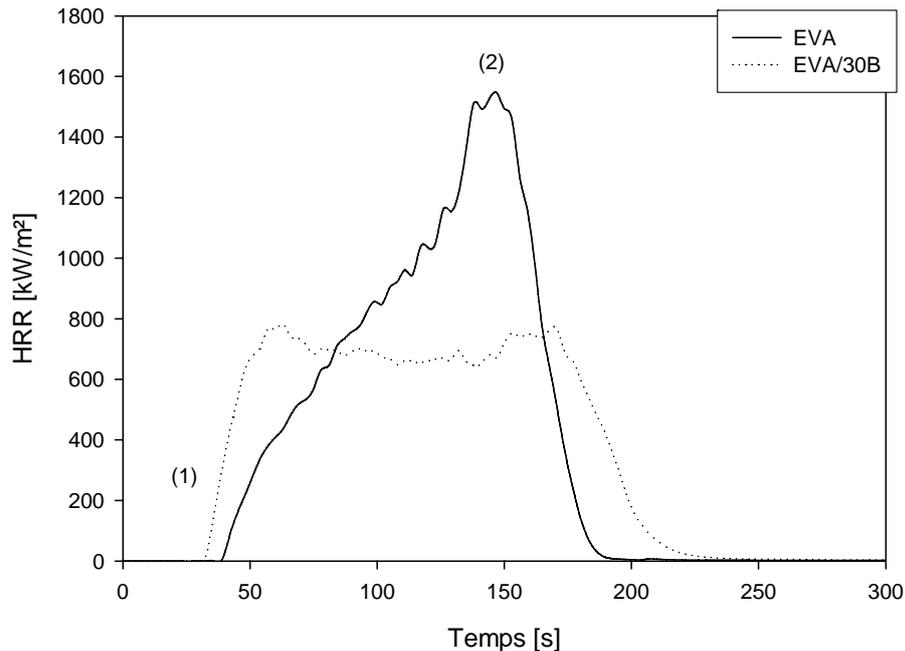


Figure 132. Courbe HRR=f(temps) de l'EVA et du nanocomposite EVA/30B

Il est intéressant de noter que dans le cas de l'EVA/30B, les deux étapes (échauffement et combustion) sont également observées. Cependant, le temps d'ignition de ce matériau est plus faible que celui de la matrice pure ($t=36\pm 3s$, Tableau 18). Ce phénomène est classiquement observé dans le cas des nanocomposites et, est attribué, soit dans le cas de l'EVA à l'effet catalytique de l'argile sur la dégradation de la matrice polymère [176] soit à la dégradation de l'organo-modifiant [177]. Une dernière hypothèse, en cours de validation au sein du Laboratoire concerne la modification en surface de l'échantillon de la conductivité thermique du polymère par ajout de nanocharges. Dans ce cas, il y a accumulation de chaleur à la surface du matériau et donc la dégradation est accélérée. D'autre part, le phénomène de rupture de pente observé dans le cas de l'EVA ne l'est plus dans le cas du mélange EVA/30B. En effet, alors que dans le cas du polymère vierge, le matériau en combustion est totalement liquide, dans le cas du nanocom-

posite, nous n’observons pas le passage par une phase liquide (observations visuelles) mais la formation « d’îlots » carbonés (Figure 133). D’autre part, alors que la masse résiduelle de l’EVA est nulle après essai (Tableau 18), la masse du nanocomposite est de l’ordre de 3,5% après essai. Cette masse correspond approximativement à la quantité de matière minérale introduite dans l’EVA/30B (la Cloisite 30B contient environ 70% de minéral et est introduite à 5%). La quantité de matière organique piégée dans le résidu est donc relativement faible.



Figure 133. Photos des résidus obtenus après essai au cône calorimètre

Tableau 18. Paramètres caractéristiques obtenus au cône calorimètre de l’EVA et de l’EVA/30B

	TI*	PHRR*	THR*	RW*	TCO*	TCO ₂ *	PSPR*
	s	kW/m ²	MJ/m ²	%	g	g	m ² /s
EVA	48+/-3	1550+/-90	102+/-10	0.0+/-0.2	0.9+/-0.1	78+/-7	0.15+/-0.02
EVA/30B	36+/-3	780+/-80	107+/-10	3.5+/-0.2	1.0+/-0.1	71+/-7	0.16+/-0.02

*TI: temps d’ignition; THR (*total heat release*): quantité totale de chaleur dégagée; RW (*Residual weight*): masse résiduelle ; TCO: quantité totale de CO dégagée, TCO₂: quantité totale de CO₂ dégagée, PSPR (*peak smoke production rate*): quantité maximale de fumée dégagée.

Les autres paramètres accessibles à l’aide du cône calorimètre montrent peu d’évolution lorsque l’on compare l’EVA et l’EVA/30B. Cependant, il est intéressant de noter que l’ajout d’argile oriente sensiblement la combustion vers une combustion incomplète (diminution de la quantité de CO₂ dégagé et augmentation de la quantité de CO et de fumées).

Parallèlement aux résultats présentés sur les nanocomposites à matrice polypropylène, il est possible de tracer le débit calorifique (HRR) en fonction de la perte de masse (-dm/dt). Les résultats obtenus sont similaires à savoir l’obtention de relations linéaires entre ces deux paramètres. Ainsi, il est possible de supposer qu’un régime de flamme stationnaire est obtenu. Que ce soit pour la matrice vierge ou pour le nanocomposite, les pentes des droites sont similaires et correspondent à la chaleur effective de combustion qui est égale à environ 40 MJ/kg. Il apparaît de façon similaire au cas du polypropylène que la diminution du débit calorifique est majoritairement attribuable à une diminution de la vitesse de perte de masse.

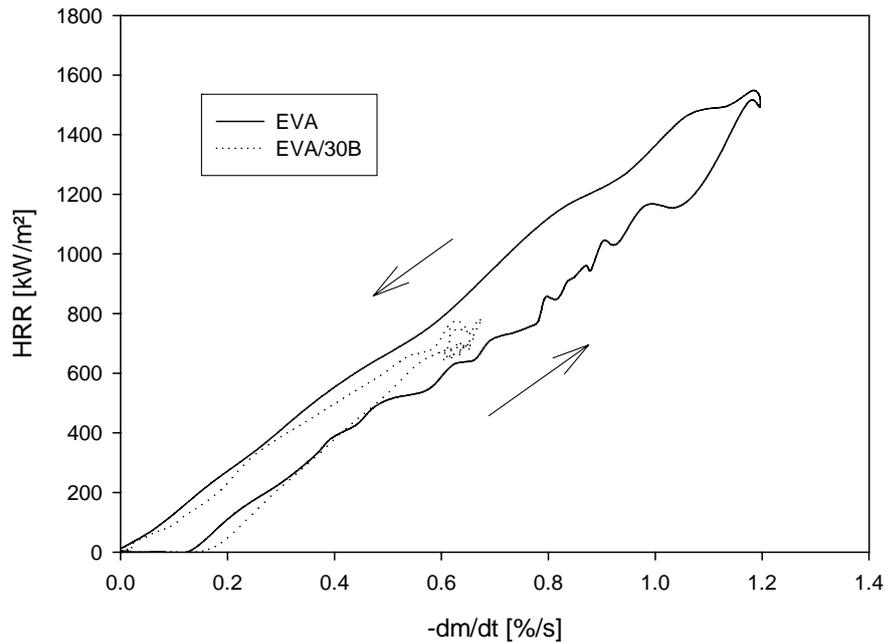


Figure 134. Courbes $HRR = f(-dm/dt)$ de l'EVA et du mélange EVA/30B

4.3.2.4 Propriétés feu des formulations intumescentes

Le Tableau 19 rassemble les propriétés feu des formulations intumescentes obtenues à l'UL94 et au LOI. Le développement de l'intumescence est observé pour toutes les formulations. Les formulations contenant un renfort lamellaire (LDH ou 30B) présentent des performances supérieures à celles de la référence.

Tableau 19. Propriétés feu des formulations intumescentes.

	REF	F-30B	F-LDH-DS	F-A200
Temps de combustion maximal	60s	4s	28s	>60s
Temps de combustion total (5 éprouvettes)	126s	15s	60s	non déterminé
Présence de gouttes enflammées	Oui	Non	Oui	Oui
Temps avant gouttage	1s	-	5s	20s
Classement UL94	NC	V0	V2	NC
LOI	28 vol.-%	32 vol.-%	29 vol.-%	26 vol.-%

L'ajout de montmorillonite à la formulation intumescence permet d'obtenir un classement V0 à l'UL94 et le LOI augmente de 4 unités. Les performances de la formulation F-LDH-DS sont inférieures à celle de la formulation F-30B. Des investigations complémentaires sont nécessaires afin de com-

prendre pourquoi les performances de ces deux formulations sont différentes.

L'addition de silice dans la formulation intumescente conduit à une baisse des propriétés feu du système. Lors du test à l'UL94, l'éprouvette brûle entièrement dès la première application de la flamme alors que dans le cas de la formulation de référence, l'éprouvette ne brûle jamais entièrement mais un temps de combustion trop long entraîne sa non classification. Ces résultats sont en désaccord avec les travaux de Wei et al. [178] qui ont montré qu'un effet de synergie était obtenu par ajout de silice dans un système intumescent dans des proportions de 1 à 4%, alors qu'un effet antagoniste est obtenu pour des quantités plus importantes. Cependant, dans le cadre de cette étude, le pentaerythritol était utilisé comme source de carbone (alors que nous utilisons le polyamide 6) et les quantités d'additifs intumescents incorporés dans la matrice étaient plus faibles (30% par rapport à 40% dans notre étude).

Il est possible, au moins partiellement, d'expliquer ces résultats. L'addition de nano-particules dans les formulations intumescents conduit à une augmentation importante de la viscosité du système à l'état fondu, que ce soit pour les particules lamellaires ou sphériques. Ceci est mis en évidence par une augmentation du temps avant gouttage (Tableau 19) et par l'observation des échantillons après essai (Figure 135). Cette augmentation de viscosité est particulièrement importante dans le cas où de la silice est ajoutée au matériau intumescent. Dans ce cas, les calories ne peuvent être évacuées par gouttage et donc le triangle du feu (chaleur, comburant, carburant) est maintenu. L'échantillon brûle alors entièrement.

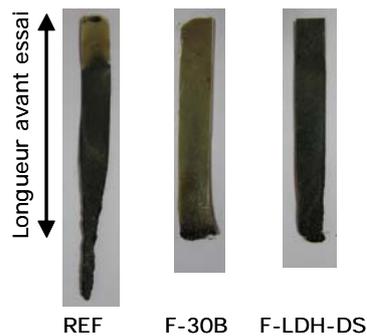


Figure 135. Eprouvettes après essai à l'UL94.

Dans le cas où des particules lamellaires sont ajoutées au système intumescent, deux phénomènes s'opposent. Comme dans le cas de la silice, l'augmentation de viscosité conduit à retarder le gouttage et donc les calories ne peuvent être évacuées. L'ajout de renforts lamellaires permet ce-

pendant d'augmenter les propriétés du *char* puisque le facteur de forme de ce renfort est très grand par rapport à celui de la silice. La rigidité de la structure intumescente protectrice est par conséquent augmentée et la formation de fissures est retardée. Par conséquent, les transferts de chaleur et de matière entre la flamme et le matériau sont limités et le triangle du feu est interrompu. Afin de confirmer cette hypothèse, la force de compression du revêtement intumescent protecteur est analysée (Figure 136). Alors que l'ajout de silice ne modifie pas les propriétés mécaniques du revêtement intumescent, l'ajout de particules lamellaires, et en particulier de montmorillonite, entraîne une augmentation de la force de compression du *char*, ce qui confirme notre hypothèse.

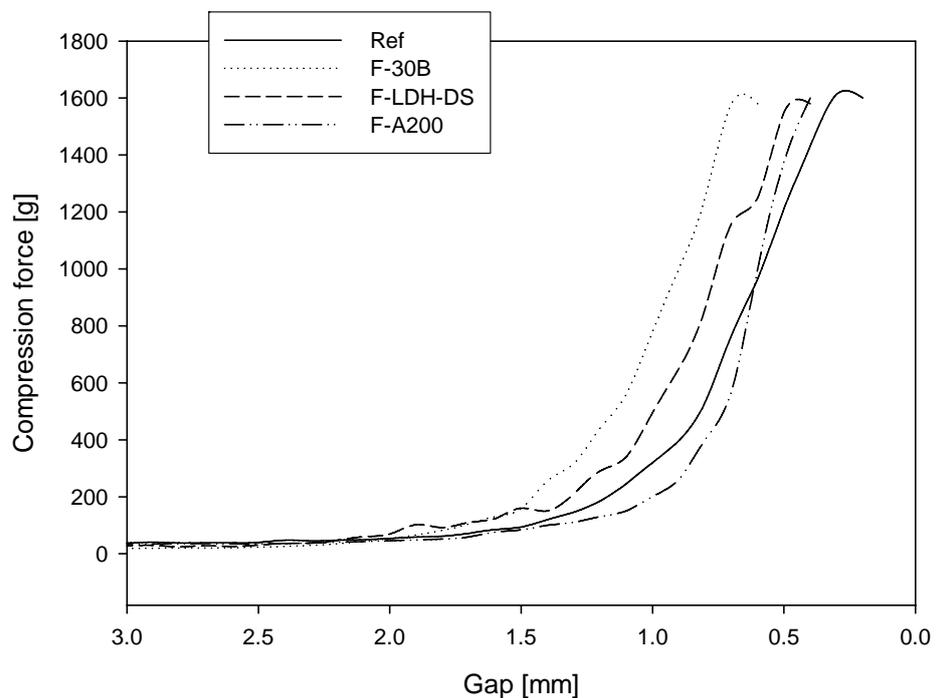


Figure 136. Force de compression des revêtements intumescents ($T=500^{\circ}\text{C}$).

Les performances «retard au feu» des formulations intumescentes obtenues au cône calorimètre sont présentées dans le Tableau 20 et la Figure 137. Quelle que soit la formulation étudiée, la courbe de débit calorifique en fonction du temps présente deux pics caractéristiques des matériaux intumescents, un premier pic à $t=200\text{s}$ et un second pic entre $t=300\text{s}$ dans le cas de la formulation de référence et $t=500\text{s}$ dans le cas du système intumescent contenant la montmorillonite. Le second pic, correspondant à la destruction du revêtement intumescent protecteur a lieu à un temps supérieur dans le cas des formulations contenant les nano-particules. Par conséquent,

l'amélioration de la stabilité thermique et/ou mécanique par l'ajout de nano-particules est confirmée.

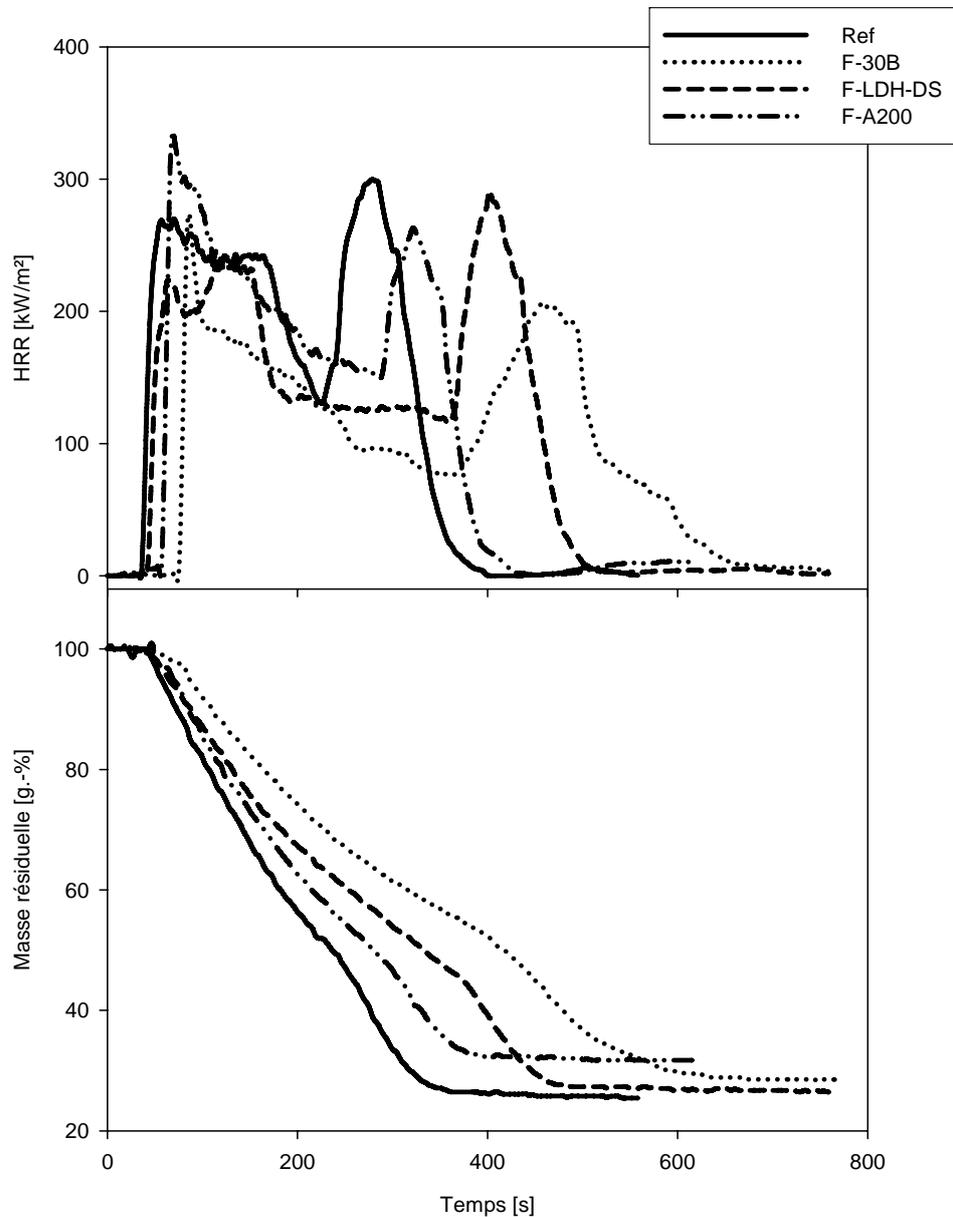


Figure 137. Débit calorifique et perte de masse des formulations intumescentes dans les conditions du cône calorimètre (50kW/m²).

Lorsque l'argile est ajoutée à la formulation intumescente, le premier pic de HRR est plus étroit. Cependant, sa valeur est similaire à celle de la formulation de référence. Une augmentation du temps d'ignition est observée. La valeur du second pic de HRR est plus faible dans le cas de F-30B comparée à la référence (diminution de 30% environ). La perte de masse se produit en deux étapes que ce soit pour la formulation de référence ou pour F-30B,

cependant, dans ce dernier cas, la perte de masse se produit à des temps supérieurs. Les quantités totales de chaleur, de CO, de CO₂ ou de fumées sont peu affectées par la présence de montmorillonite.

Tableau 20. Paramètres caractéristiques issus du cône calorimètre des formulations intumescentes.

	REF	F-30B	F-LDH-DS	F-A200
Premier pic de HRR (kW/m ²)	267	270	233	336
Second pic de HRR (kW/m ²)	299	202	284	261
THR (MJ/m ²)	68	69	74	68
Temps d'ignition (s)	36	76	44	61
TCO ₂ (kg/kg)	0,04	0,03	0,03	0,03
TCO (kg/kg)	2,0	2,2	2,1	1,8
TSR (-)	1422	1392	1367	1407

De façon similaire aux phénomènes observés dans le cas de F-30B, la formulation F-LDH-DS présente un second pic de HRR qui se produit plus tard que dans le cas de la référence, les autres paramètres étant peu affectés par la présence de LDH-DS. L'ajout de silice, conduit quant à elle, à une augmentation importante de la valeur du premier pic de HRR, ce qui confirme les résultats obtenus aux tests à l'UL94 et au LOI.

4.3.3 Conclusion

Par cette étude, nous avons montré l'intérêt d'utiliser des nano-particules en tant qu'agent de synergie, dans des formulations intumescentes. L'amélioration des performances FR des matériaux polymères contenant un renfort lamellaire est expliquée : les propriétés mécaniques du *char* sont améliorées, il en résulte un retard ou une non fissuration du revêtement protecteur ce qui permet d'interrompre le cycle de combustion. Les phénomènes conduisant à l'amélioration de la rigidité du *char* ne sont cependant pas totalement expliqués. Une étude est en cours avant d'identifier si le renfort résulte de phénomènes purement physiques et/ou de phénomènes physiques et chimiques.

Dans le cadre du projet Meltnanocomp, nous avons également été amenés à développer des matériaux composites à matrice polymère présentant des propriétés mécaniques, thermomécaniques et «retard au feu» remarquables et inattendues pour un taux de charge total inférieur ou égal à 20% en masse. L'amélioration de ces propriétés est obtenue par combinaison entre une charge nanométrique et une charge micrométrique. Le niveau de performances obtenu par cette combinaison est supérieur à ce que l'homme de l'art peut prévoir lorsque les charges sont additionnées individuellement

dans la matrice polymère. Ces deux charges, combinées l'une à l'autre, entraînent un effet de synergie en ce qui concerne les propriétés mécaniques (module d'Young en particulier), thermomécaniques et «retard au feu». Il est proposé que cette synergie est liée à la formation d'interactions percolantes obtenues de façon préférentielle à faible taux de renfort lorsque une double population de charges est utilisée. Les mécanismes spécifiques d'actions sont en cours d'élucidation. Dans cette association, le facteur de forme semble jouer un rôle déterminant.

Conclusion et Perspectives

L'ensemble des travaux présentés dans le cadre de ce mémoire d'habilitation à diriger des recherches porte sur les procédés d'ignifugation des matériaux. Les procédés étudiés et développés dans le cadre des études présentées reposent sur deux types de matériaux : les matériaux intumescents et les nanocomposites à matrice polymère. Le mécanisme d'action «retard au feu» de ces systèmes est principalement basé sur la création, au cours de l'incendie, d'une barrière à la surface du matériau qui limite à la fois les transferts de matière (combustible et comburant) et de chaleur entre le matériau et la source de chaleur.

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés aux peintures intumescentes utilisées pour la protection incendie des structures métalliques. Les matériaux intumescents développent, lorsqu'ils sont soumis à une source de chaleur, une barrière carbonée expansée, créant ainsi une barrière entre la source de l'incendie et le substrat. Nous avons étudié l'influence du liant utilisé dans les peintures sur les performances de ces dernières. Dans ce cadre, nous avons été amenés à développer un dispositif expérimental original permettant d'étudier les propriétés viscoélastiques dynamiques des systèmes intumescents dans les conditions de développement du processus. Grâce à l'aide de cet outil et de l'approche statistique que nous avons suivie, nous avons mis en évidence qu'une viscosité importante permet d'obtenir une expansion importante associée à des performances optimales. La déstabilisation thermique du système dans une zone de température adaptée permet également une optimisation de la formulation dans la mesure où la peinture peut jouer son rôle protecteur plus rapidement.

Les travaux ainsi réalisés permettent d'envisager différentes perspectives. Dans un premier temps, nous nous attacherons à modéliser les transferts thermiques des peintures intumescentes mesurés lors des différents tests d'évaluation des propriétés de protection au feu de ces systèmes. Le développement du dispositif expérimental de mesure de la protection incendie à l'échelle laboratoire, mis en place dans le cadre des travaux présentés dans ce mémoire, s'avèrera nécessaire. Actuellement, la mesure de température se fait de façon ponctuelle au dos de l'échantillon. Cette mesure pourra être complétée grâce à l'utilisation d'un système de caméra infrarouge pour établir une cartographie des gradients thermiques à la surface du matériau. La modélisation des transferts thermiques des peintures intumescentes dans le cadre de ce test nécessitera la prise en compte des phénomènes de gonflement, de dégradation thermique donc d'évolution du matériau... Il s'agit donc d'un travail important qui sera effectué par étapes. La caractérisation des phases gazeuses et solides des matériaux pendant leur combustion permettra la détermination des paramètres thermophysiques de celles-ci qui se-

ront inclus dans les modèles. Un bilan énergétique sur un volume de contrôle bien choisi devra permettre l'établissement d'équations différentielles fonction des coordonnées spatiales, de la température et du temps. Celles-ci seront résolues à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics. Les modèles ainsi développés pourront ensuite être utilisés dans des modèles de simulation de comportement au feu de structure à grande échelle (bâtiment, cabine d'avion, ...). D'autre part, l'étude systématique des mécanismes de protection au feu établie dans ce travail pourrait être étendue à d'autres systèmes intumescents, et en particulier aux silicates intumescents. En effet, ce type de matériau est utilisé dans différents domaines d'applications tels que la protection incendie du bois, le vitrage ... Le mécanisme d'action de ces systèmes est attribué à un effet de dilution des gaz combustibles par l'eau libérée lors de leur dégradation, complétée de phénomènes endothermiques et également de la formation en surface du matériau d'une barrière limitant les transferts de matière et de chaleur. Ce dernier mode d'action s'apparente donc à celui des peintures intumescentes. L'expansion des silicates est liée à la formation d'une phase visqueuse de façon concomitante à la libération de molécules d'eau ioniques de la structure. Le dispositif expérimental permettant l'étude du comportement viscoélastique des peintures intumescentes apparaît donc être un outil précieux qui permettrait l'optimisation de formulations de silicates intumescents.

D'autre part, l'étude réalisée sur les peintures intumescentes, ainsi que les résultats de mes travaux de thèse, ont permis de mettre en évidence la potentialité des systèmes intumescents dans divers champs d'applications (protection de matériaux plastiques, de structures métalliques...). Nous avons donc étendu nos investigations à l'ignifugation de matériaux souples et en particulier des matériaux textiles. Nous avons envisagé l'ignifugation d'un non-tissé de polypropylène selon différents procédés : l'enduction d'envers, l'imprégnation et l'ignifugation avant filage (extrusion). Nous avons pu mettre en évidence que le procédé d'enduction conduit à des propriétés «retard au feu» inférieures au procédé d'imprégnation dans les conditions du cône calorimètre. Cependant, les matériaux textiles issus des procédés d'enduction présentent des propriétés mécaniques supérieures et la tenue au lavage des propriétés feu est également plus élevée. L'étude des mécanismes d'action des revêtements en fonction du procédé a mis en évidence que lorsque le non-tissé est imprégné, une structure protectrice se met en place autour de la fibre dès le début de l'essai. Cependant, cette structure n'est pas stable ou n'est pas suffisamment efficace. Ainsi, la dégradation du polypropylène sous-jacent se produit rapidement. Dans le cas du procédé d'enduction, une migration de la structure intumescence en sur-

face du matériau est mise en évidence. Cependant, la formation et la migration de cette structure ne sont pas suffisamment rapides pour permettre une protection du non-tissé dès le début de l'incendie et il se produit une dégradation partielle du non-tissé en début d'essai. L'ignifugation du polypropylène par introduction d'additifs «retard au feu» dans la matrice permet également d'obtenir des propriétés intéressantes. Les matériaux issus de ce procédé n'ont cependant pas pu être filés du fait de la diminution importante des propriétés mécaniques du polypropylène par ajout de charge.

Les perspectives que nous envisageons dans le cadre de ces travaux portent sur le développement d'autres procédés de traitement de surface, en particulier le traitement par plasma froid. Le terme plasma désigne un milieu gazeux hors équilibre mettant en œuvre des espèces chargées (ions, électrons) et non chargées (molécules dissociées, particules excitées très réactives, radicaux). Des résultats prometteurs ont été obtenus par dépôt de revêtements organo-silicés ou encore organo-phosphorés dans le cas du polyamide et du polystyrène. L'originalité de l'approche qui sera suivie réside dans le type de matériaux traités ; les matériaux souples. La polymérisation initiée par plasma de monomères acryliques phosphorés sera envisagée sur le polyéthylène téréphtalate, polymère largement utilisé dans les matériaux textiles. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons, dans un premier temps, à l'influence des paramètres de mise en œuvre du plasma (temps de traitement, la fréquence d'excitation, micro-onde ou radiofréquence, puissance, nature du gaz plasmagène) sur l'adhérence des revêtements ignifuges et sur les performances obtenues.

Enfin, l'ignifugation des matériaux textiles par traitement de surface apparaît comme une solution intéressante. Cependant, cette solution nécessite dans le procédé d'élaboration des matériaux une étape supplémentaire. L'ignifugation des textiles synthétiques par incorporation d'additifs «retard au feu» avant filage apparaît ainsi comme une solution intéressante. Cependant, cette solution entraîne un certain nombre de contraintes relatives au choix des additifs. En particulier, la taille des particules élémentaires doit être relativement faible et il est nécessaire de parfaitement maîtriser leur dispersion au sein de la matrice polymère. C'est pourquoi, nous avons envisagé l'utilisation de nanocharges telles que la montmorillonite pour ignifuger les matériaux polymères et en particulier le polypropylène. Nous avons, dans un premier temps étudié l'influence des paramètres de mise en œuvre du nanocomposite à matrice polymère sur les performances «retard au feu» et sur les propriétés thermomécaniques des matériaux développés. Nous avons pu mettre en évidence que la température de mise en œuvre est un paramètre important à prendre en compte lors de l'élaboration de ce type de

matériaux. Une diminution de la température de mise en oeuvre permet une amélioration des propriétés feu alors que les propriétés thermomécaniques sont peu affectées. Nous avons également pu mettre en évidence qu'il était nécessaire que les particules de montmorillonite ne soient pas totalement exfoliées dans la matrice pour obtenir des performances «retard au feu».

L'amélioration des performances «retard au feu» des nanocomposites à matrice polymère ne correspond cependant qu'à une seule propriété : le débit calorifique. Le développement de formulations innovantes utilisant ce type de matrice est donc nécessaire. Nous avons envisagé l'association des systèmes intumescents et de différents nanocharges de type lamellaire (montmorillonite ou hydroxydes doubles lamellaires) ou sphérique. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que l'ajout de particules nanométriques lamellaires aux systèmes intumescents permet le développement de phénomènes de synergie alors que la silice a un effet antagoniste sur les performances des systèmes. L'effet de synergie a été attribué à un renforcement de la structure protectrice entraînant un retard à la formation de fissure ou une non fissuration de cette structure permettant ainsi une protection optimale du matériau sous-jacent.

Ces travaux laissent également place à de nombreuses perspectives. En particulier l'aptitude au filage des nanocomposites à matrice polymère développés dans cette étude n'a pas été évaluée. Dans la suite de nos travaux, nous nous intéresserons à développer des nanocharges pouvant être utilisées comme support d'additifs «retard au feu» et en particulier d'additifs intumescents. Ainsi, nous pourrions développer des systèmes intumescents dont la taille des particules élémentaires sera faible (< un micron) ce qui permettra à la fois d'améliorer les performances (synergie) et l'aptitude au filage des matériaux. Les hydroxydes doubles lamellaires apparaissent comme de bons candidats du fait de la diversité des éléments pouvant constituer les feuillets et également des anions pouvant être intercalés entre les feuillets. En particulier, l'intercalation de phosphates et/ou de borates sera envisagée.

D'autre part, bien qu'il existe de nombreuses choses à faire pour améliorer le comportement au feu des nanocomposites à matrice polymère, mes compétences me permettent désormais de m'intéresser au développement de matériaux multifonctionnels par utilisation de nanocharges. Une première approche menée dans ce cadre concernera le développement de polycarbonate renforcé transparent. Nous développerons des matériaux présentant des propriétés mécaniques améliorées sans en affecter les propriétés optiques. Nous nous intéresserons au développement de procédés de mise en oeuvre des matériaux polymères. Les charges synthétiques classiquement utilisées dans le domaine du renfort mécanique de matériaux polymères comme la

silice ou encore le carbonate de calcium, sont généralement préparées par voie humide. Il s'en suit une opération de séchage conduisant généralement à la formation d'agrégats ou d'agglomérats de taille micrométrique constitués d'un ensemble de particules élémentaires dont la taille est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Nous développerons, dans le cadre de cette étude, des procédés d'élaboration de polymères nanocomposites à partir de suspension solide de particules afin d'éviter la phase de séchage des particules et de limiter leur agglomération.

Références Bibliographiques

- [1] <http://www.smp.org/> - Syndicat des producteurs de matières plastiques
- [2] Karter M. J. Jr, « Fire loss in the United States during 2003 » - National Fire Protection Association, 2004.
- [3] Troitzsch, J. H. *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing and Approval, Third Edition*. (2004) Pub.: Rapra Technology, Shropshire, UK.
- [4] Troitzsch, J. H. *International Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing and Approval*. (1983) Pub.: Carl Hanser Publ., Munich, Fed. Rep. Ger.
- [5] <http://www.specialchem.com/> - Site internet officiel de SpecialChem
- [6] Carpentier, F.; Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Delobel, R. Rheological investigations in fire retardancy: application to ethylene-vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide/zinc borate formulations. *Polymer International* (2000), 49(10), 1216-1221.
- [7] Hornsby, P. R. Fire retardant fillers for polymers. *International Materials Reviews* (2001), 46(4), 199-210.
- [8] Horn, W.E., Jr.; Stinson, J.M. The use of aluminum trihydroxide (ATH) as non-halogenated, flame retardant additives in thermoplastic resin formulations. *Fire Safety Developments: Emerging Needs, Product Developments, Non-Halogen FR's, Standards and Regulations, Papers*, Washington, DC, United States, Mar. 12-15, 2000.
- [9] <http://www.bsef.com/> - Bromine Science and Environmental Forum
- [10] Yang, C.P.; Lee, T.W. Synthesis and properties of 4-hydroxy-2,3,5,6-tetrabromobenzyl phosphonates and effects of their flame retardance on high-impact polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science* (1986), 32(1), 3005-3025.
- [11] Green, J. An overview of the fire retardant chemicals industry, past-present-future. *Fire and Materials* (1995), 19(5), 197-204.
- [12] Lyons, J.W. *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*. (1970), Pub.: Wiley-Interscience, New York, N. Y.
- [13] Pitts, J.J. Antimony-halogen synergistic reactions in fire retardants. *Journal of Fire & Flammability* (1972), 3, 51-84.
- [14] Zhang, S.; Horrocks, A.R. A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progress in Polymer Science* (2003), 28(11), 1517-1538.
- [15] Birky, M. M.; Halpin, B. M.; Caplan, Y. H.; Fisher, R. S.; McAllister, J. M.; Dixon, A. M. Fire fatality study. *Fire and Materials* (1979), 3(4), 211-217.

- [16] Christian, S.D.; Shields, T.J. Safe tolerability limits for carbon monoxide? a review of the clinical and fire engineering implications of a single, acute, sub-lethal exposure. *Journal of Fire Sciences* (2000), 18(4), 308-323.
- [17] <http://mrw.wallonie.be/dgrne/rapports/dppgss/air2000/PDF/chap6.pdf>
- [18] Zaikov, G.E.; Lomakin, S.M. *Ecological aspects of polymer flame retardation*. Editor(s): Zaikov, G.E.; Khalturinskii, N.A. Low Flammability Polymeric Materials (1999), 13-31. Pub.: Nova Science Publishers, Inc., Huntington, N. Y
- [19] Soderlund, E.J.; Dybing, E.; Holme J.A.; Hongslo, J.K.; Rivedal, E.; Sanner, T.; Nelson, S.D. Comparative genotoxicity and nephrotoxicity studies of the two halogenated flame retardants tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate and tris(2,3-dibromopropyl)phosphate. *Acta pharmacologica et toxicologica* (1985), 56(1), 20-29.
- [20] Weil, E.D. An attempt at a balanced view of the halogen controversy - update 2001. *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials* (2001), 12, 158-175.
- [21] Weber, L.W.D.; Greim, H. The toxicity of brominated and mixed-halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: an overview. *Journal of Toxicology and Environmental Health* (1997), 50(3), 195-215.
- [22] Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)
- [23] Sjodin, A.; Hagmar, L.; Klasson-Wehler, E.; Kronholm-Diab, K.; Jakobsson, E.; Bergman, A. Flame retardant exposure: polybrominated diphenyl ethers in blood from Swedish workers. *Environmental Health Perspectives* (1999), 107(8), 643-648.
- [24] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment
- [25] <http://www.ebfrip.org/> - European Brominated Flame Retardant Industry Panel
- [26] Schafhautl, P. *Journal für Praktische Chemie* (1841), 21, 155.
- [27] Kang, F.; Leng, Y.; Zhang, T.Y. Influences of H₂O₂ on synthesis of H₂SO₄-GICs. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1996), 57(6-8), 889-892.
- [28] Kang, F.; Zhang, T.Y.; Leng, Y. Electrochemical synthesis of sulfate graphite intercalation compounds with different electrolyte concentrations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1996), 57(6-8), 883-888.
- [29] Zabel, H.; Solin, S. A. Springer Series in Materials Science, Vol. 14: *Graphite Intercalation Compounds I: Structure and Dynamics*. Editors. Germany. (1990) Pub.: Springer-Verlag, Berlin, Fed. Rep. Ger. pp. 1-3.
- [30] Selig, H.; Ebert, L.B. Graphite intercalation compounds. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (1980), 23, 281-327.
- [31] Mamleev, V.Sh.; Gibov, K.M. Modeling fire retardant intumescent polymeric materials. *Special Publication - Royal Society of Chemistry* (1998), 224(Fire Retardancy of Polymers), 113-128.
- [32] Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Delobel, R.; Decressain, R.; Amoureux, J.P. Synergistic effect of zeolite in an intumescence process: study of the carbonaceous structures using solid-state NMR. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* (1996), 92(1), 149-158.
- [33] Bourbigot, S. Les zeolithes, nouveaux agents de synergie dans les systèmes intumescents - Compréhension des mécanismes de protection du polyéthylène et de ses copolymères. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, N°1180 (1993).
- [34] Grassie, N.; Scott, G. *Polymer Degradation and Stabilization* (1985) Pub.: Cambridge University Press, Cambridge, UK. pp. 34-35.

- [35] Grint, A.; Proud, G.P.; Poplett, I.J.F.; Bartle, K.D.; Wallace, S.; Matthews, .S. Characterization of pitches by solid-state nuclear magnetic resonance. *Fuel* (1989), 68(11), 1490-1492.
- [36] Earl, W.L.; Van der Hart, D.L. Measurement of carbon-13 chemical shifts in solids. *Journal of Magnetic Resonance* (1982), 48(1), 35-54.
- [37] Supaluknari, S.; Burgar, I.; Larkins, F. P. High-resolution solid-state carbon-13 NMR studies of Australian coals. *Organic Geochemistry* (1990), 15(5), 509-519.
- [38] Maciel, G.E.; Bartuska, V.J.; Miknis, F.P. Characterization of organic material in coal by proton-decoupled carbon-13 nuclear magnetic resonance with magic-angle spinning. *Fuel* (1979), 58(5), 391-394.
- [39] Marletta, G.; Oliveri, C.; Ferla, G.; Pignataro, S. ESCA and REELS characterization of electrically conductive polyimide obtained by ion bombardment in the keV range. *Surface and Interface Analysis* (1988), 12(1-12), 447-454.
- [40] Burchill, P.; Welch, L.S. Variation of nitrogen content and functionality with rank for some UK bituminous coals. *Fuel* (1989), 68(1), 100-104.
- [41] Ganapathy, S.; Bryant, R.G. Carbon-13 spectral line broadening in paramagnetic solids. *Journal of Magnetic Resonance* (1986), 70(1), 149-152.
- [42] Van Wazer, J.R.; Callis, C.F.; Shoolery, J.N.; Jones, R.C. Principles of phosphorus chemistry. II. Nuclear magnetic resonance measurements. *Journal of the American Chemical Society* (1956), 78, 5715-5726.
- [43] Duncan, T.M.; Douglass, D.C. On the phosphorus-31 chemical shift anisotropy in condensed phosphates. *Chemical Physics* (1984), 87(3), 339-349.
- [44] Bugajny, M.; Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Delobel, R. The origin and nature of flame retardance in ethylene-vinyl acetate copolymers containing hostaflam AP 750. *Polymer International* (1999), 48(4), 264-270.
- [45] Kozłowski, C.; Sherwood, P.M.A.. X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces VII-electrochemical treatment in ammonium salt electrolytes. *Carbon* (1986), 24(3), 357-63.
- [46] Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Gengembre, L.; Delobel, R. XPS study of an intumescent coating. Application to the ammonium polyphosphate/pentaerythritol fire-retardant system. *Applied Surface Science* (1994), 81(3), 299-307.
- [47] Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Delporte, C.; Siat, C.; Le Tallec, Y. New intumescent formulations of fire-retardant polypropylene - discussion of the free radical mechanism of the formation of carbonaceous protective material during the thermo-oxidative treatment of the additives. *Fire and Materials* (1996), 20(4), 191-203.
- [48] Lewis, I.C.; Singer, L.S. Electron-nuclear double resonance (ENDOR) studies of neutral odd-alternate aromatic hydrocarbon free radicals formed by thermal dissociation. *Magnetic Resonance in Chemistry* (1985), 23(9), 698-704.
- [49] Singer, L.S.; Lewis, I.C.; Riffle, D.M.; Doetschman, D.C. EPR characteristics of separated fractions of mesophase pitches. *Journal of Physical Chemistry* (1987), 91(9), 2408-2415.
- [50] <http://membres.lycos.fr/rtmpailleron/comportement.html>
- [51] Kruppa, J. Sécurité incendie des ouvrages en structures métalliques : partie 1. *Techniques de l'ingénieur* (2004), C2506, 1-16.
- [52] <http://www.acierconstruction.com/prism/structure/>
- [53] Herson, M. Intumescent market swells. *Fire Prevention* (1997), 297, 20-22.
- [54] Vandersall, H.L. Intumescent coating systems, their development and chemistry. *Journal of Fire & Flammability* (1971), 2, 97-140.
- [55] Rhys, J.A. "ntumescent coatings and their uses. *Fire and Materials* (1980), 4(3), 154-156.

- [56] Hartmann, S.R.; Hahn, E.L. Nuclear double resonance in the rotating frame. *Physical Review* (1962), 128, 2042-2053.
- [57] Pines, A.; Gibby, M.G.; Waugh, J.S. Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids. *Journal of Chemical Physics* (1973), 59(2), 569-590.
- [58] Andrew, E.R. Narrowing of NMR spectra of solids by high-speed specimen rotation and the resolution of chemical shift and spin multiplet structures for solids. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (1971), 8, 1-39.
- [59] Le Bras, M. Etude du processus retardateur de flamme induit par la carbonisation ablative de matériaux polymères - Application aux matériaux intumescents - Modélisation, étude prospective et perspectives. Thèse de Doctorat es Sciences Physiques, Université des Sciences et Technologies de Lille (1997).
- [60] Philippeau, G. Comment interpréter les résultats d'une analyse en composantes principales. (1999) Pub.: ICTF, Paris, France.
- [61] Staudinger, H.; Steinhöfer, A. Highly polymerized compounds. CVII. Polystyrenes. *Ann.* (1935), 517, 35-53.
- [62] Wall, L.A.; Straus, Si.; Flynn, J.H.; McIntyre, D.; Simha, R. The thermal degradation mechanism of polystyrene. *Journal of Physical Chemistry* (1966), 70(1), 53-62.
- [63] Cameron, G.G. Mechanism of volatile production during pyrolysis of polystyrene. *Makromolekulare Chemie* (1967), 100, 255-261.
- [64] Cameron, G.G.; Kerr, G.P. Thermal degradation of polystyrene. I. Chain scission at low temperatures. *European Polymer Journal* (1968), 4(6), 709-717.
- [65] Malhotra, S.L.; Hesse, J.; Blanchard, L.P. Thermal decomposition of polystyrene. *Polymer* (1975), 16(2), 81-93.
- [66] Toh, H.K.; Funt, B.L. Investigation of thermal degradation of polystyrene by differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science* (1982), 27(11), 4171-4178.
- [67] Schroeder, U.K.O.; Ebert, K.H.; Hamielec, A.W. On the kinetics and mechanism of thermal degradation of polystyrene, 2. Formation of volatile compounds. *Makromolekulare Chemie* (1984), 185(5), 991-1001.
- [68] Carniti, P.; Gervasini, A.; Beltrame, P. L.; Audisio, G. Evidence of formation of radicals in the polystyrene thermodegradation. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* (1989), 27(11), 3865-3873.
- [69] McNeill, I. C.; Zulfiqar, M.; Kousar, T. A detailed investigation of the products of the thermal degradation of polystyrene. *Polymer Degradation and Stability* (1990), 28(2), 131-151.
- [70] Peterson, J.D.; Vyazovkin, S.; Wight, C.A. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics* (2001), 202(6), 775-784.
- [71] Dean, L.; Groves, S.; Hancox, R.; Lamb, G.; Lehrle, R.S. Pyrolysis-GC and MS applied to study oligomer formation in the degradation of polystyrene and styrene copolymers. *Polymer Degradation and Stability* (1989), 25(2-4), 143-160.
- [72] McNeill, I.C.; Stevenson, W.T.K. Thermal degradation of styrene-butadiene diblock copolymer. Part 2. Characteristics and mechanism of degradation of the copolymer. *Polymer Degradation and Stability* (1985), 10(4), 319-34.
- [73] Rincon, A.; McNeill, I. C. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate)-poly-4-bromostyrene blends and methyl methacrylate-4-bromostyrene copolymers. *Polymer Degradation and Stability* (1993), 40(1), 125-135.
- [74] Zulfiqar, M.; Paracha, A.; Zulfiqar, S. Thermal degradation of glycidyl methacrylate-styrene copolymers. *Polymer Degradation and Stability* (1994), 43(3), 403-408.

- [75] Schroder, U.K.; Ederer, H.J.; Ebert, K.H. On the kinetics and mechanism of thermal degradation of poly(p-methylstyrene). *Die Makromolekulare Chemie* (1987), 188(3), 561-582.
- [76] Luda, M.P.; Guaita, M., Chiantore, O. Thermal degradation of poly(p-methylstyrene). *Polymer Degradation and Stability* (1986), 15(3), 251-264.
- [77] Zuev, V.V.; Bertini, F., Audisio, G. Thermal degradation of para-substituted polystyrenes. *Polymer Degradation and Stability* (2001), 71, 213-221.
- [78] Jellinek, H. H. G.; Luh, Ming Dean. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). Energies of activation. *Makromolekulare Chemie* (1968), 115, 89-102.
- [79] Kashiwagi, T.; Hirata, T.; Brown, J. E. Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate) molecular weight. *Macromolecules* (1985), 18(2), 131-138.
- [80] Coquillaud, X. Ignifugation du polyméthacrylate de méthyle par des dérivés phosphorés. Synthèses et propriétés des polymères modifiés. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, N°1634 (1995).
- [81] McNeill, I. C. The application of thermal volatilization analysis to studies of polymer degradation. *Developments in Polymer Degradation* (1977), 1, 43-66.
- [82] Grassie, N. Recent work on the thermal degradation of acrylate and methacrylate homopolymers and copolymers. *Pure and Applied Chemistry* (1972), 30(1-2), 119-134.
- [83] McNeill, I.C. Chapitre 15-Thermal Degradation. Editor(s): Eastmond G.C; Ledwith, A., Russo, S., Sigwalt, P. *Comprehensive Polymer Science, Vol 6.* (1989), 458-462. Pub.: Pergamon Press, Oxford, UK.
- [84] Grassie, N.; Speakman, J.G. Thermal degradation of poly (alkyl) acrylates. I. Preliminary investigations. *Journal of Polymer Science : Part A.* (1971), 9, 919-929.
- [85] Grassie, N.; Speakman, J.G.; Davis, T.I. Thermal degradation of poly(alkyl acrylates). II. Primary esters : ethyl, n-propyl, n-butyl and 2-ethylhexyl. *Journal of Polymer Science : Part A.* (1971), 9, 931-948.
- [86] Grassie, Norman; Speakman, J. G. Thermal degradation of poly(alkyl acrylates). III. Secondary ester: Isopropyl acrylate. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* (1971), 9(4), 949-958.
- [87] Duquesne, S.; Lefebvre, J.; Delobel, R.; Camino, G.; LeBras, M.; Seeley, G. Vinyl acetate/butyl acrylate copolymers - part 1: Mechanism of degradation. *Polymer Degradation and Stability* (2004), 83(1), 19-28.
- [88] McKee, D.W.; Spiro, C.L.; Lamby, E.J. The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives. *Carbon* (1984), 22(3), 285-90.
- [89] Pham, Q.T.; Pétiard, R.; Waton, H.; Llauro-Darricades, M.F. *Proton and carbon NMR spectra of polymers.* (1991) Pub.: Penton Press, London, UK. p. 333.
- [90] Gibov, K.M.; Shapovalova, L.N.; Zhubanov, B.A. Movement of destruction products through the carbonized layer upon combustion of polymers. *Fire and Materials* (1986), 10(3-4), 133-135.
- [91] Delobel, R.; Bourbigot, S.; LeBras, M.; Leroy J.M. Ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant additive: structural characterization of carbon in the intumescent coating Flame *retardancy of Polymeric Materials* Opatija, Hongary, Oct 18-19, 1990.
- [92] Camino, G.; Costa, L.; Trossarelli, L.; Costanzi, F.; Landoni, G. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers. Part IV. Evidence of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures. *Polymer Degradation and Stability* (1984), 8(1), 13-22.
- [93] Camino, G.; Martinasso, G.; Costa, L.; Gobetto, R. Thermal degradation of pentaerythritol diphosphate, model compound for fire retardant intumescent systems.

- Part II. Intumescence step. *Polymer Degradation and Stability* (1990), 28(1), 17-38.
- [94] Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Delobel, R. Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system. *Carbon* (1993), 31(8), 1219-1230.
- [95] Kaskan, W.E.; Millikan, R.C. Source of green bands from boron-containing flames. *Journal of Chemical Physics* (1960), 32, 1273-1274.
- [96] Jimenez, M.; Duquesne, S.; Bourbigot, S. Intumescent fire protective coating: toward a better understanding of their mechanism of action. *ThermoChimica Acta* soumis.
- [97] Gay-Lussac, J.L. *Ann. Chim.* (1821), 18, 211-217.
- [98] Clayton, E.C.; Heffner, L.L. Impregnating cellulosic materials such as cotton duck, to render themal resistant to fire, water and mildew. (1942), Patent N° US 2299612.
- [99] LeBlanc, R.B. Fire-retardant textiles. *Advan. Fire Retardants* (1973), 2(1), 73-92.
- [100] Magniez, C.; Delobel, R.; Poutch, F. Textiles with improved fire resistance. (2003), Fr Demande N° 2830268.
- [101] Giraud, S.; Bourbigot, S.; Rochery, M.; Vroman, I.; Tighzert, L.; Delobel, R.; Poutch, F. Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating. *Polymer Degradation and Stability* (2005), 88(1), 106-113.
- [102] Marosi, G.; Anna, P.; Marton, A.; Bertalan, Gy.; Bota, A.; Toth, A.; Mohai, M.; Racz, I. Flame-retarded polyolefin systems of controlled interphase. *Polymers for Advanced Technologies* (2002), 13(10-12), 1103-1111.
- [103] O'Brien, S.J. Cyanamide-based durable flame-retardant finish for cotton. *Textile Research Journal* (1968), 38(3), 256-66.
- [104] Perrot, P. Chemical textiles and inflammability. *Textiles Chimiques* (1971), 27(7/8), 20-28.
- [105] Buszard, D.L. Inherently flame retarded polypropylene fibres *Textile Flammability: Current and Future Issues Conference* Manchester, UK, Mar. 30-31, 1999.
- [106] Dong, W.; Huang, G. Study on properties of nano polypropylene/TiO₂ composite fiber. *Fangzhi Xuebao* (2002), 23(1), 22-23.
- [107] Yeo, S.Y.; Lee, H.J.; Jeong, S.H. Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect. *Journal of Materials Science* (2003), 38(10), 2143-2147.
- [108] Ma, X.; Cui, H. Study on the properties of nanocomposite antibacterial polypropylene fiber. *Hecheng Xianwei Gongye* (2002), 25(1), 4-7.
- [109] Zhang, S.; Horrocks, A.R. A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progress in Polymer Science* (2003), 28(11), 1517-1538.
- [110] <http://www.el.greatlakes.com>.
- [111] Babrauskas, V. Development of the cone calorimeter - a bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption. *Fire and Materials* (1984), 8(2), 81-95.
- [112] Thornton, W.M. The relation of oxygen to the heat of combustion of organic compounds. *Philosophical Magazine* (1917), 33, 196-203.
- [113] Huggett, C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. *Fire and Materials* (1980), 4(2), 61-65.
- [114] Lefebvre, J. Modélisation et simulation de la dégradation thermique de mousses de polyuréthane – Application à la compréhension de leur comportement au feu. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, N°1180 (2003).

- [115] Duquesne, S.; Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Delobel, R.; Camino, G.; Eling, B.; Lindsay, C.; Roels, T.; Vezin, H. Mechanism of fire retardancy of polyurethanes using ammonium polyphosphate. *Journal of Applied Polymer Science* (2001), 82(13), 3262-3274.
- [116] Stephenson, C.C.; Berets, D.J. The heat capacities and entropies of melamine and dicyandiamide. *Journal of the American Chemical Society* (1952), 74, 882-883.
- [117] Weil, E.D.; Choudhary, V. Flame-retarding plastics and elastomers with melamine. *Journal of Fire Sciences* (1995), 13(2), 104-126.
- [118] Dick, C.M. Solid State ¹³C and in situ ¹H NMR study of the effect of melamine on the thermal degradation of a flexible polyurethane foam. *Polymer International* (2000), 49(10), 1177-1182.
- [119] Kageoka, M.Y.; Tairaka, Y.; Kodama, K. Effects of melamine particle size on flexible polyurethane foam properties. *Journal of Cellular Plastics* (1997), 33(3), 219-237.
- [120] Grassie, N.; Zulfiqar, M. The effect of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation of a polyurethane. *Developments in Polymer Stabilisation* (1979), 1, 197-217.
- [121] Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science & Engineering, R: Reports* (2000), R28(1-2), 1-63.
- [122] Ray, S.S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* (2003), 28(11), 1539-1641.
- [123] Gilman, J.W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science* (1999), 15(1-2), 31-49.
- [124] Berthier, S. *Les couleurs des papillons ou l'impérative beauté* (1999) Pub.: Springer-Verlag, Berlin, Ger.
- [125] Berthier, S. *Iridescence, les couleurs physiques des insectes* (2003) Pub.: Springer-Verlag, Berlin, Ger.
- [126] Utracki, L. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites* (2004), Pub.: Rapra Technology, Ltd., Shropshire, UK.
- [127] Blumstein, A. Polymerization in adsorbed layers. II. *Bulletin de la Societe Chimique de France* (1961), (5), 906-914.
- [128] Blumstein, A. Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex. *Journal of Polymer Science, Part A: General Papers* (1965), 3(7), 2653-2664.
- [129] Fujiwara, S.; Sakamoto, T. Polyamide-organoclay composites. Jpn. Patent (1976). JP 51109998.
- [130] Gilman, J.W.; Kashiwagi, T.; Lichtenhan, J.D. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach. *SAMPE Journal* (1997), 33(4), 40-46.
- [131] Giannelis, E.P. Fire-resistant nanocomposites. *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers* (1996), 54(3), 2998-3003.
- [132] Wilkie, C.A. Polystyrene nanocomposites. *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials* (2000), 11, 55-57
- [133] Zanetti, M.; Lomakin, S.; Camino, G. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* (2000), 279, 1-9.
- [134] Bourbigot, S.; Devaux, E.; Flambard, X.. Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite *Polymer Degradation and Stability* (2002), 75(2), 397-402.
- [135] Duquesne, S.; Jama, C.; Le Bras, M.; Delobel, R.; Recourt, P.; Gloaguen, J. M. Elaboration of EVA-nanoclay systems-characterization, thermal behaviour and fire performance. *Composites Science and Technology* (2003), 63(8), 1141-1148.

- [136] Zanetti, M.; Lomakin, S.; Camino, G. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* (2000), 279, 1-9.
- [137] Gilman, J.W.; Jackson, C.L.; Morgan, A.B.; Harris, R.; Manias, E.; Giannelis, E.P.; Wuthenow, Me.; Hilton, D.; Phillips, S.H. Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chemistry of Materials* (2000), 12(7), 1866-1873.
- [138] Zhu, J.; Wilkie, C.A. Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites. *Polymer International* (2000), 49(10), 1158-1163.
- [139] Kashiwagi, T.; Grulke, E.; Hilding, J.; Groth, K.; Harris, R.; Butler, K.; Shields, J.; Kharchenko, S.; Douglas, J. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Polymer* (2004), 45(12), 4227-4239.
- [140] Kashiwagi, T.; Morgan, A.B.; Antonucci, J.M.; VanLandingham, M.R.; Harris, R.H., Jr.; Awad, W.H.; Shields, J.R. Thermal and flammability properties of a silica-poly(methylmethacrylate) nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science* (2003), 89(8), 2072-2078.
- [141] Yang, F.; Nelson, G.L. Synthesis and properties of PMMA/silica nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science* (2004), 91(6), 3844-3850.
- [142] Leroux, F.; Besse, J.P. Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites. *Chemistry of Materials* (2001), 13(10), 3507-3515.
- [143] Zammarano, M.; Franceschi, M.; Mantovani, F.; Minigher, A.; Celotto, M.; Meriani, S. Flame resistance properties of layered-double-hydroxides/epoxy nanocomposites. *9th European Conference on Fire Retardancy and Protection of Materials Villeneuve d'Ascq, France, Sep. 17-19, 2003*.
- [144] Wagenknecht, U.; Kretschmar, B.; Reinhardt, G. Investigations of fire retardant properties of polypropylene-clay-nanocomposites. *Macromolecular Symposia* (2003), 194, 207-212.
- [145] Dennis, H.R.; Hunter, D.L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J.L.; Cho, J. W.; Paul, D.R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organo-clay-based nanocomposites. *Polymer* (2001), 42(23), 9513-9522.
- [146] Blyler, L.L., Jr.; Daane, J. H. An analysis of Brabender torque rheometer data. *Polym. Eng. Sci.* (1967), 7(3), 178-81.
- [147] Lee, G.C.N.; Purdon, J.R. Brabender viscometry. I. Conversion of Brabender curves to instron flow curves. *Polymer Engineering and Science* (1969), 9(5), 360-364.
- [148] Van Wazer, J.R.; Lyons, J.W.; Kim, K.Y.; Colwell, R.E. Viscosity and Flow Measurement; a Laboratory Handbook of Rheology. Wiley Intersciences Pub, New York (1963).
- [149] Poutch, F. Mesure de la viscosité de formulations rhéologiquement complexes. Mémoire du Conservatoire National des Arts et Métiers de Lille, Lille (1998).
- [150] Gilman, J.W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science* (1999), 15(1-2), 31-49.
- [151] Davis, C.H.; Mathias, L.J.; Gilman, J.W.; Schiraldi, D.A, Shields, J.R.; Trulove, P.; Sutto, T.E.; Delong, H.C. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* (2002), 40, 2661-2666.
- [152] Burnside, S.D.; Giannelis, E.P. Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chemistry of Materials* (1995), 7(9), 1597-1600.
- [153] Ma, J.; Qi, Z.; Hu, Y. Synthesis and characterization of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* (2001), 82, 3611-3617.
- [154] Liu, X.; Wu, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer* (2001), 42, 10013-10019.

- [155] Maiti, P.; Nam, P.H.; Okamoto, M.; Hasegawa, N.; Usuki, A. Influence of Crystallisation on intercalation, morphology and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites. *Macromolecules* (2002), 35, 2042-2049.
- [156] Polypropylene : an A - Z reference. Karger-Kocsis, J. Ed. Kluwer Academic Pub. (1998).
- [157] Ma, J.; Zhang, S.; Qi, Z.; Hu, Y. Crystallization behaviors of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* (2002) 83(9), 1978-1985.
- [158] Chiu, F.G.; Lai, S.M.; Chu, P.H. Combined effects of clay modifications and compatibilizers on the formation and physical properties of melt-mixed polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics* (2004), 42, 4139-4150.
- [159] Zhu, L.; Xanthos, M. Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* (2004) 93(4):1891-1899.
- [160] Gilman, J.W.; Jackson, C.L.; Morgan, A.B.; Harris, R.Jr.; Manias, E.; Giannelis, E.P.; Wuthenow, M.; Hilton, D.; Phillips, S.H. Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chemistry of Materials* (2000), 12(7), 1866-1873.
- [161] Kashiwagi, T.; Harris, R.H.; Zhang, X.; Briber, R.M.; Cipriano, B.N.; Raghavan, S.R.; Awad, W.H.; Shields, J.R. Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites. *Polymer* (2004), 45(3), 881-891.
- [162] Zhu, J.; Uhl, F.M.; Morgan, A.B.; Wilkie, C.A. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chemistry of Materials* (2001), 13(12), 4649-4654.
- [163] Su, S.; Wilkie, C.A. The thermal degradation of nanocomposites that contain an oligomeric ammonium cation on the clay. *Polymer Degradation and Stability* (2004), 83(2), 347-362.
- [164] "Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (Oxygen Index)", ASTM D2863/77, Philadelphia (1977).
- [165] "Tests for flammability of plastic materials for part in devices and appliances", Underwriters Laboratories, Northbrook, ANSI/ASTM D635-77 (1977).
- [166] Villegas, J.C; Giraldo, O.H.; Laubernds K.; Suib S.L. New layered double hydroxides containing intercalated manganese oxide species: synthesis and characterization. *Inorganic chemistry* (2003) 42(18), 5621-5631.
- [167] Zhao, H.; Nagy, K.L Dodecyl sulfate-hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. *Journal of colloid and interface science* (2004) 274(2), 613-624.
- [168] Lee, J.W.; Lim, Y.T.; Park, O.O. Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer Bulletin* (2000), 45(2), 191-198.
- [169] Zanetti, M.; Camino, G.; Reichert, P.; Mulhaupt, R. Thermal behavior of poly(propylene) layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications* (2001) 22(3), 176-180.
- [170] Gu, B. X.; Wang, L. M.; Minc, L. D.; Ewing, R. C. Temperature effects on the radiation stability and ion exchange capacity of smectites. *Journal of Nuclear Materials* (2001), 297(3), 345-354.
- [171] Wang, J.; Wei, M.; Rao, G.; Evans, D.G.; Duan, X. Structure and thermal decomposition of sulfated β -cyclodextrin intercalated in a layered double hydroxide. *Journal of Solid State Chemistry* (2004), 177(1), 366-371.
- [172] Yang, W.; Kim, Y.; Liu, P.K.T.; Sahimi, M.; Tsotsis, T.T. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide. *Chemical Engineering Science* (2002) 57(15), 2945-2953.

- [173] Wang, L.; Wang, Z.; Yang, H.; Yang, G. Study of thermal stability of SiO₂ powders with high specific surface area. *Materials Chemistry and Physics* (**1999**), 57(3), 260-263.
- [174] Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Siat, C.; Delobel, R. Comprehensive study of protection of polymers by intumescence - application to ethylene vinyl acetate copolymer formulations. *Special Publication - Royal Society of Chemistry* (**1998**), 224(Fire Retardancy of Polymers), 266-279.
- [175] Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Dabrowski, F.; Gilman, J.W.; Kashiwagi, T. PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations. *Fire and Materials* (**2000**), 24(4), 201-208.
- [176] Zanetti, M.; Camino, G.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. *Polymer* (**2001**) 42, 4501-4507.
- [177] Tidjani, A. Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: II-Fire behaviour of nanocomposites produced under nitrogen and in air. *Polymer Degradation and Stability* (**2005**), 87, 43-49.
- [178] Wei, P.; Hao, J.; Du, J.; Han, Z.; Wang, J. An investigation on synergism of an intumescent flame retardant based on silica and alumina. *Journal of Fire Sciences* (**2003**), 21(1), 17-28.

Table des figures

Figure 1. Production mondiale de matières plastiques	53
Figure 2. Différentes étapes de la combustion des polymères.....	55
Figure 3. Le développement du feu	56
Figure 4. Processus de développement de l'intumescence (α : taux d'avancement de la réaction)	67
Figure 5. Structure du graphite expansible	68
Figure 6. Représentation schématique du test à la torche.	70
Figure 7. Profils de température obtenus lors du test à la torche pour les formulations incluant 15 kg.-% d'additif.	71
Figure 8. HRR en fonction du temps pour les formulations incluant 15 kg.-% d'additif.	72
Figure 9. Evolution du rapport N/C en fonction de la température pour le revêtement PU.....	74
Figure 10. Spectres CP/DD-MAS RMN ¹³ C du revêtement PU en fonction de la température de traitement thermique.	75
Figure 11. Evolution des spectres N1s XPS du revêtement PU en fonction de la température..	76
Figure 12. CP/DD-MAS RMN 13C du revêtement PU/APP en fonction de la température.....	77
Figure 13. Spectres MAS-DD RMN 31P du revêtement PU/APP en fonction de la température.	78
Figure 14. Evolution des spectres N1s XPS du revêtement PU/APP en fonction de la température.....	80
Figure 15. Evolution de la viscosité dynamique apparente en fonction de la température pour le PU, le système PU/APP et le système PU/EG.....	84
Figure 16. Evolution du gap en fonction du temps pour le PU, le système PU/APP et le système PU/EG à 240°C.....	85
Figure 17. Charpente en lamellé-collé après un incendie.	92
Figure 18. Température de profilés en acier en fonction du facteur de massivité (en m ⁻¹) et de la durée d'échauffement sous incendie conventionnel [51]	93
Figure 19. Exemple de <i>char</i> développé à partir de peintures intumescentes (a : peinture à base acrylique ; b : peinture à base époxy).....	95
Figure 20. Courbe de température d'un incendie conventionnel.....	96
Figure 21. Critères de résistance au feu.	96
Figure 22. Représentation schématique du rhéomètre.....	100
Figure 23. Mesure de la résistance au feu des peintures intumescentes.	101
Figure 24. ATG (sous air, 10°C/min) des résines A à F.	104
Figure 25. Analyses thermogravimétriques (sous air, 10°C/min) du PPMS et du PIBMA.	107
Figure 26. ATG de la résine A, de l'APP et du mélange résine A/APP (courbe expérimentale et théorique).....	108
Figure 27. ATG de la résine C, de l'APP et du mélange résine C/APP (courbe expérimentale et théorique).....	109

Figure 28. Courbes de différence de perte de masse des mélanges résines/APP	110
Figure 29. ATG du PPMS, de l'APP et du mélange PPMS/APP (courbe expérimentale et théorique).....	111
Figure 30. Spectres infrarouges des résidus obtenus après traitement thermique du mélange PPMS/APP (HTT :heat treatment temperature).....	111
Figure 31. Spectres RMN ³¹ P des résidus obtenus après traitement thermique du mélange PPMS/APP (HTT :heat treatment temperature).....	113
Figure 32. Spectres RMN ¹³ C des résidus obtenus après traitement thermique du polyPMS et du mélange PPMS/APP (HTT :heat treatment temperature)	113
Figure 33. Spectres infrarouges des résidus obtenus après traitement thermique du mélange PMS/2EHA 50/50 + APP (HTT :heat treatment temperature).	114
Figure 34. Spectres RMN ¹³ C des résidus obtenus après traitement thermique du PMS/2EHA 50/50 et du mélange PMS/2EHA 50/50 + APP (HTT :heat treatment temperature)	115
Figure 35. Expansion dynamique des formulations intumescentes développées à partir des résines A à D	116
Figure 36. Analyse thermogravimétrique des additifs du système intumescent (10°C/min, sous air).....	117
Figure 37. ATG du DiPER, de l'APP et du mélange DiPER/APP	118
Figure 38. Viscosité dynamique complexe des résines en fonction de la température.....	119
Figure 39. Viscosité dynamique complexe des mélanges résines/APP en fonction de la température.....	120
Figure 40. Viscosité dynamique complexe des mélanges résines/APP en fonction de la température.....	121
Figure 41. Analyse thermogravimétrique des peintures intumescentes (10°C/min, sous air). ..	121
Figure 42. Profils de température à l'interface peinture intumescente / substrat métallique dans les conditions du cône calorimètre.....	123
Figure 43. Résidus obtenus après 20 min d'exposition à une irradiance de 35kW/m ² dans les conditions du cône calorimètre (35kW/m ²).....	124
Figure 44. Variation du flux de chaleur en fonction du degré d'avancement (ou du temps) d'un incendie.	125
Figure 45. Profils de température à l'interface peinture intumescente à base de résines A+D / substrat métallique dans les conditions du cône calorimètre (35 et 75kW/m ²).....	126
Figure 46. Résidu obtenu après 20 min d'exposition à une irradiance de 75kW/m ² dans les conditions du cône calorimètre (Peinture intumescente à base de résine A+D).	126
Figure 47. Nuage des points-variables en ACP	127
Figure 48. Cercle de corrélations pour les paramètres des peintures intumescentes.....	128
Figure 49. Etude de la corrélation INT1 et VISCO2-T°Plateau.	129
Figure 50. Etude de la corrélation %PMS-INT2.	130
Figure 51. Structures de non-tissé (a), tissé (b) et tricoté (c) vues au microscope.....	138
Figure 52. Table à enduction.....	141
Figure 53. Extrudeuse bi-vis contrarotative de Brabender.	142
Figure 54. Profil de température de la vis.....	142
Figure 55. Représentation schématique du test vertical hybride.....	143
Figure 56. Calorimètre à cône.	144
Figure 57. Exemple de courbe de traction.....	146
Figure 58. Eprouvette de traction marquée de sept tâches.....	146
Figure 59. Echantillon utilisé pour évaluer la résistance à la déchirure.	147
Figure 60. Exemple de courbe de traction obtenue lors d'un test de résistance à la déchirure.	147
Figure 61. Plate-forme utilisée pour déterminer la longueur de flexion.....	148
Figure 62. Surfaces moyennes brûlées obtenues au test vertical hybride des différentes enductions d'envers et imprégnations effectuées sur un non-tissé de PP.	149
Figure 63. Vitesses de propagation de la combustion obtenues au test vertical hybride des différents enductions d'envers et imprégnations effectuées sur un non-tissé de PP.....	150

Figure 64. Résidus issus du test vertical hybride.	151
Figure 65. HRR en fonction du temps des formulations extrudées.	153
Figure 66. Masse résiduelle en fonction du temps des formulations extrudées.	155
Figure 67. Résidus finaux des formulations extrudées.....	155
Figure 68. Structure du non-tissé observé au microscope électronique à balayage (a:face; b:dos).....	156
Figure 69. HRR en fonction du temps des échantillons imprégnés (face testée).	156
Figure 70. HRR en fonction du temps des échantillons imprégnés (dos testé).	157
Figure 71. Résidus finaux des formulations imprégnées.....	158
Figure 72. Mécanisme de dégradation du PU catalysé par l'acide phosphorique.	159
Figure 73. Masse résiduelle en fonction du temps des échantillons imprégnés (face testée).	159
Figure 74. HRR en fonction du temps des échantillons enduits (face testée).	160
Figure 75. HRR en fonction du temps des échantillons enduits (dos testé).	161
Figure 76. Résidus issus du cône calorimètre des échantillons enduits.	162
Figure 77. Masse résiduelle en fonction du temps des échantillons enduits (face testée).	162
Figure 78. Masse résiduelle en fonction du temps des échantillons enduits (dos testé).....	163
Figure 79. Rapport THR/masse d'échantillon des différents procédés et des différentes formulations.	164
Figure 80. Rapport TSV/masse d'échantillon des différents procédés et des différentes formulations.	164
Figure 81. Perte de masse en fonction du temps de la formulation PP/PU-APP-Mel dans les conditions du cône calorimètre.	165
Figure 82. Quantité totale de CO dégagé des différents procédés et des différentes formulations.	166
Figure 83. Quantité totale de CO ₂ dégagé des différents procédés et des différentes formulations.	166
Figure 84. Détermination des temps caractéristiques du développement de l'intumescence pour la formulation PP/PU-APP-Mel extrudée.....	167
Figure 85. Spectres IR des résidus issus du cône calorimètre en fonction du temps de la formulation PP/PU-APP-Mel extrudée (face de l'échantillon).....	168
Figure 86. Spectres IR des résidus issus du cône calorimètre en fonction du temps de la formulation PP/PU-APP-Mel extrudée (dos de l'échantillon).....	169
Figure 87. Photos des résidus de la formulation PP/PU-APP-Mel extrudée obtenus au cône calorimètre aux temps caractéristiques du développement de l'intumescence.....	170
Figure 88. Images obtenues au MEB en électrons rétrodiffusés pour les différents résidus du cône calorimètre de la formulation extrudée PP/PU/AP MCM/mélatamine.....	171
Figure 89. Comparaison du spectre IRTF de la formulation PP/PU-APP-Mel à t ₀ en fonction du procédé d'ignifugation.	171
Figure 90. Images obtenues par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés des résidus issus du cône calorimètre.	172
Figure 91. Représentation schématique de la répartition des différents constituants des formulations en fonction du procédé d'ignifugation.	173
Figure 92. Comparaison du spectre IRTF de la formulation PP/PU-APP-Mel à t ₁ en fonction du procédé d'ignifugation.	174
Figure 93. Comparaison du spectre IRTF de la formulation PP/PU-APP-Mel à t ₂ en fonction du procédé d'ignifugation.	175
Figure 94. Comparaison du spectre IRTF de la formulation PP/PU-APP-Mel à t ₃ en fonction du procédé d'ignifugation.	176
Figure 95. Comparaison du spectre IRTF de la formulation PP/PU-APP-Mel à t ₄ en fonction du procédé d'ignifugation.	176
Figure 96. Surface moyenne brûlée obtenue au test vertical hybride des échantillons enduits et imprégnés avant et après trempage (temps=4h).....	178
Figure 97. Perte de masse des échantillons enduits au cours du trempage.	178
Figure 98. Perte de masse des échantillons imprégnés au cours du lavage.	179

Figure 99. Représentation schématique des échantillons enduits et imprégnés.	180
Figure 100. Force à rupture des échantillons enduits et imprégnés.	182
Figure 101. Elongation à rupture des échantillons enduits et imprégnés.	182
Figure 102. Force de déchirement des échantillons enduits et imprégnés.	183
Figure 103. Longueur de flexion des échantillons enduits et imprégnés.	184
Figure 104. Images (microscopie électronique à balayage) en coupes des échantillons enduits.	184
Figure 105. Courbe de traction des échantillons extrudés.	185
Figure 106. Courbes de variation de volume en fonction de la déformation vraie des échantillons extrudés.	186
Figure 107. Image MEB du mélange PP/PU.	186
Figure 108. Papillon Morpho – Une échelle de structure.	194
Figure 109. Nombre de publications sur le thème des nanocomposites à matrice polymère en fonction du temps depuis 1990.	194
Figure 110. Structure cristallographique des argiles.	196
Figure 111. Structure des nanocomposites à matrice polymère et renfort plaquettaire.	196
Figure 112. Courbes HRR = f(temps) des composites PP/20A (matrice d'Hadamard n°1).	201
Figure 113. Etude graphique des effets (matrice d'Hadamard n°1).	202
Figure 114. Suivi du couple et de la température en fonction du temps pour la formulation ED1-1.	204
Figure 115. Courbes $-dm/dt = f(\text{temps})$ des composites PP/20A (matrice d'Hadamard n°1).	205
Figure 116. Courbes HRR = f($-dm/dt$) des composites PP/20A (matrice d'Hadamard n°1).	206
Figure 117. Courbes HRR = f(temps) des composites PP/20A (matrice d'Hadamard n°2).	207
Figure 118. Etude graphique des effets (matrice d'Hadamard n°2).	207
Figure 119. Analyses thermogravimétriques des composites PP/20A (matrice d'Hadamard n°2)	208
Figure 120. Schéma de dégradation du polypropylène.	209
Figure 121. Module de conservation en fonction de la température des formulations ED2.	211
Figure 122. Tan δ en fonction de la température des formulations ED2.	212
Figure 123. Structure cristalline du polypropylène.	212
Figure 124. Diffractogrammes des formulations ED1.	213
Figure 125. Spectres de diffraction des rayons X des formulations ED2.	214
Figure 126. Images MET de l'ED2-2 (a) échelle méso, (b) échelle nanométrique.	216
Figure 127. Mécanisme conduisant à la nano-dispersion des feuillets d'argile dans une matrice polymère [145].	217
Figure 128. Diffractogramme de l'hydroxyde double lamellaire organo-modifié (LDH-DS). ...	220
Figure 129. Spectres IRTF de l'hydroxyde double lamellaire non modifié (a) et modifié (b). ...	221
Figure 130. ATG des nano-particules (sous air, 10°C/min).	223
Figure 131. ATG des formulations intumescents (sous air, 10°C/min).	225
Figure 132. Courbe HRR=f(temps) de l'EVA et du nanocomposite EVA/30B.	226
Figure 133. Photos des résidus obtenus après essai au cône calorimètre.	227
Figure 134. Courbes HRR = f($-dm/dt$) de l'EVA et du mélange EVA/30B.	228
Figure 135. Eprouvettes après essai à l'UL94.	229
Figure 136. Force de compression des revêtements intumescents (T=500°C).	230
Figure 137. Débit calorifique et perte de masse des formulations intumescents dans les conditions du cône calorimètre (50kW/m ²).	231

Approche Systématique des Procédés d'Ignifugation des Matériaux – Application aux Systèmes Intumescents et aux nanocomposites à Matrice Polymère

Résumé

Le développement de procédés d'ignifugation des matériaux est nécessaire à l'amélioration de la sécurité des personnes et des biens. Les systèmes intumescents et les nanocomposites à matrice polymère apparaissent comme des solutions innovantes permettant d'obtenir des propriétés de résistance et de réaction au feu intéressantes, tout en respectant l'environnement. Les travaux présentés dans ce mémoire s'intéressent à ces deux catégories de matériaux. Le développement de dispositifs expérimentaux permettant la compréhension du processus d'intumescence et l'évaluation des propriétés des systèmes intumescents a mis en évidence la potentialité de ces systèmes. L'ignifugation des matériaux par traitement de surface (enduction et imprégnation) s'est également avérée très intéressante et mérite d'être développée. D'autre part, nous avons mis en évidence que la maîtrise de la dispersion des nanocharges dans une matrice polymère est un paramètre clé du développement de nanocomposites à propriétés « retard au feu » améliorées. Ces matériaux ont été utilisés de façon avantageuse en vue de développer des phénomènes de synergie dans les systèmes intumescents

Mots-Clés: réaction au feu – résistance au feu – intumescence – nanocomposites – procédés de traitement de surface – polymères – textile - synergie

Systematic approaches of the mechanism of action of intumescent systems and of polymer nanocomposites

Abstract

The development of fire retardant and fire resistant materials is needed to ensure the security of goods and people in various sectors such as transportation, building... In this way, intumescent systems and nanocomposites are potential innovative solutions that are environmentally acceptable. The work reported in this memoir is interesting in both materials. Experimental tools have been developed to better understand the intumescence phenomenon and also to enable evaluation of the fire protective character of intumescent systems at lab scale. We have also demonstrated that the use of surface treatments, and in particular the use of intumescent coatings, is one of the more efficient way to protect materials (textiles, polymers, wood) against fire. Finally, it has been noted that the fire retardant properties of nanocomposites are closely linked to the dispersion degree of the nano-particles. The use of the nanocomposite approach to develop synergistic effects with intumescent systems has also been demonstrated.

Key words: fire retardancy – fire resistance – intumescence – nanocomposites – surface treatments – polymer – textile - synergism