

N° d'ordre : 514

50376
1990
117

62183 50376
1990
117

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Séghaièr GANDI



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'IGNIFUGATION DU
POLYETHYLENE PAR INTUMESCENCE.
RECHERCHE D'UNE FORMULATION METTANT EN
OEUVRE UNE RESINE FORMOCRESOLIQUE ET LES
ESTERS PHOSPHORIQUE DE DIVERS ALCOOLS
ET POLYOLS.**

Soutenue le 2 Avril 1990 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.

J. BROSSAS
D. COUTURIER
L. DELFOSSE
J.C. ROBINET
P. BREANT
A. NICCO
Melle C. BAILLET

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Directeur du travail
Examineurs

A ma mère, à mon père
A mes frères et sœurs

A tous ceux qui m'ont aidé
A tous mes amis.

Ce travail a été financé par ORKEM - NORSOLOR.

A cette occasion nous voudrions exprimer nos remerciements les plus vifs à Monsieur NICCO et à Monsieur BREANT pour leur aide et pour les discussions fructueuses que nous avons eu avec eux.

Ce travail a été réalisé conjointement au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (URA CNRS 876) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois et à ORKEM-NORSOLOR de Mazingarbe.

Je remercie Monsieur SOCHET, Directeur du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion pour m'avoir accueilli au laboratoire.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Monsieur ROBINET J-C, Directeur Scientifique d'ORKEM-NORSOLOR et lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Ce travail a été guidé efficacement par Monsieur DELFOSSE, Professeur à l'Université de Mulhouse.

Je tiens à lui exprimer ma respectueuse et profonde gratitude pour le soutien qu'il m'a accordé au cours de cette recherche. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur NICCO, Ingénieur à ORKEM-NORSOLOR ainsi qu'à son successeur Monsieur BREANT, Docteur Ingénieur de m'avoir donné la possibilité de préparer ce travail et de participer au jury de cette thèse.

Je prie Monsieur BROSSAS, Professeur à l'Université Louis Pasteur - Institut Charles Sadron de Strasbourg, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse, d'accepter tous mes remerciements pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à cette étude.

Je remercie Monsieur COUTURIER, Directeur de l'UFR de Chimie à l'USTL, Flandres Artois qui m'a fait l'honneur d'examiner ce document et de faire partie du jury.

Je remercie particulièrement Mademoiselle BAILLET, Ingénieur de recherche, qui grâce à une disponibilité constante et une grande rigueur scientifique m'a fait profiter de ses conseils éclairés. Je lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie Monsieur HASIAK, Maître de Conférences au Laboratoire de synthèse organique (USTL-Flandres Artois) qui m'a aidé à réaliser la partie synthèse de cette thèse.

Je remercie Monsieur STRUGAZ, technicien à ORKEM-NORSOLOR qui m'a aidé à préparer les différentes formulations étudiées dans ce travail.

Je tiens aussi à remercier Monsieur STRUB, Ingénieur à ORKEM-NORSOLOR pour la réalisation des spectres en Résonance Magnétique Nucléaire.

Je remercie vivement Madame BAILLEUL pour le soutien qu'elle m'a accordé et une disponibilité particulière pour la réalisation technique de cette thèse.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les chercheurs du laboratoire qui m'ont aidé directement ou indirectement, et au personnel technique du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion en les assurant de mon amitié, Madame CALONNE, Mademoiselle LEMENU, Monsieur BARTIER, Monsieur MAILLE, Monsieur LHOYEZ, Monsieur TRULLARD sans oublier Madame SAINLEGER pour le tirage de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE - I -

1^{ère} - PARTIE

ETUDE GENERALE SUR L'IGNIFUGATION DES POLYOLEFINES.

* * * * *

I - INTRODUCTION.

II - ANALYSE DU PHENOMENE DE COMBUSTION.

III - METHODES D'IGNIFUGATION.

1 - Protection en surface.

2 - Incorporation dans la masse.

IV - DIFFERENTS MECANISMES D'IGNIFUGATION.

1 - Abri thermique.

2 - Dilution des gaz de combustion.

3 - Réduction de la chaleur.

4 - Effet de "paroi".

5 - Formation de résidu charbonneux.

6 - Inhibition chimique.

V - LES DIFFERENTS ADDITIFS IGNIFUGEANTS.

- 1 - Les dérivés halogénés.
- 2 - Charges minérales.
- 3 - Les dérivés phosphorés et rôle du phosphore.
- 4 - Synergie halogène - antimoine.
- 5 - Synergie halogène - phosphore.
- 6 - Association phosphore - azote.

VI - CONCLUSION.

2^{ème} PARTIE

METHODES ET ANALYSES EXPERIMENTALES.

* * * * *

I - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

- 1 - Indice d'oxygène.
- 2 - Thermogravimétrie.
- 3 - Vitesse de combustion.
- 4 - Autoinflammation.

II - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

III - METHODE UTILISEE POUR L'ETUDE CINETIQUE DE L'APPARITION DE LA COUCHE CHARBONNEUSE.

IV - METHODES D'ANALYSES.

- 1 - Infrarouge.
- 2 - La résonance paramagnétique électronique (RPE).
- 3 - Microscopie électronique à balayage (MEB).

4 - Etude de la surface par BET.

V - CONCLUSION.

REFERENCES.

CHAPITRE - II -

1^{ère} PARTIE

ACTIVITE IGNIFUGE D'UNE RESINE PHENOLIQUE SUR LE POLYETHYLENE.

* * * * *

I - INTRODUCTION

II - SYNTHESE ET CARACTERISATIONS.

1 - Généralités.

2 - Synthèse.

3 - Caractérisations.

a) - RMN - ^{13}C .

b) - RMN - ^1H .

c) - Spectroscopie de masse (S.M.).

III - ACTION IGNIFUGE DE LA RESINE (R) EMPLOYEE SEULE.

1 - Indice d'oxygène.

2 - Thermogravimétrie vraie (T.G.).

3 - Température d'autoinflammation.

IV - CONCLUSION.

2^{ème} PARTIE

ACTIVITE IGNIFUGE DES DERIVES PHOSPHORIQUES OBTENUS PAR SYNTHESE PREALABLE A L'INCORPORATION.

* * * * *

I - INTRODUCTION

II - SYNTHESE DES ADDITIFS PHOSPHORES.

- 1 - Généralités.
- 2 - Action de l'acide polyphosphorique sur les alcools.
- 3 - Action de l'acide polyphosphorique sur les glycols et polyols.
 - a) - Réaction de l'acide polyphosphorique avec le 2,2 - diméthyl - 1,3 - propanediol.
 - b) - Réaction de l'acide polyphosphorique avec le 1,1,1, (tri(hydroxyméthyl)) éthane.
 - c) - Réaction de l'acide polyphosphorique avec le pentaérythritol.

III - ACTIVITE IGNIFUGE DES DERIVES PHOSPHORIQUES SUR LE P.E.

- 1 - Nomenclature et désignation.
- 2 - Action des ignifugeants à base d'alcools.
 - a) - Indice d'oxygène.
 - b) - Vitesse de combustion horizontale.
 - c) - Température d'autoinflammation.
 - d) - Analyse thermogravimétrique.
- 3 - Action des ignifugeants à base de glycols et polyols.
 - a) - Indice d'oxygène.

b) - Vitesse de combustion horizontale.

c) - Température d'autoinflammation.

4 - Conclusion.

IV - ACTIVITE IGNIFUGE DES DERIVES PHOSPHORES ASSOCIES A LA RESINE (R).

1 - Généralité et nomenclature.

2 - Résultats.

a) - Indice d'oxygène.

b) - Analyse thermogravimétrique.

c) - Température d'autoinflammation et vitesse de combustion horizontale.

V - CONCLUSION.

3^{ème} PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE.

* * * * *

I - INDICATION GENERALE.

II - SYNTHESE DES ADDITIFS A PARTIR DE L'ACIDE POLYPHOSPHORIQUE SUR LES ALCOOLS.

III - SYNTHESE DES ADDITIFS A PARTIR DE L'ACIDE POLYPHOSPHORIQUE SUR LES GLYCOLS ET POLYOLS.

REFERENCES.

CHAPITRE - III -

1^{ère} - PARTIE

**ACTIVITE IGNIFUGE DES DERIVES
PHOSPHORIQUES OBTENUS PAR REACTION
EN COURS D'INCORPORATION.**

* * * * *

I - INTRODUCTION

II - ETUDE DU CONDITIONNEMENT AVEC LE BRABENDER.

- 1 - Généralités;
- 2 - Influence du temps et de la température.
- 3 - Conclusion.

III - OPTIMISATION DE LA FORMULATION - ETUDE PARAMETRIQUE.

- 1 - Généralités.
- 2 - Effet du pentoxyde de phosphore sur le polyéthylène.
- 3 - Activité ignifuge des dérivés phosphoriques par réaction de P_2O_5 sur les glycols et les polyols dans le polyéthylène.
 - A) - Généralités.
 - B) - Effet de la charge à rapport $P_2O_5/ROH = Cste$ et étude comparative avec la voie par synthèse.
 - C) - Effet du rapport $P_2O_5/polyol$ à charge constante.
 - D) - Effet de l'adjonction d'un agent de gonflement.
 - E) - Etude thermique.

IV - CONCLUSION.

2^{ème} PARTIE

CARACTERISATION ET MECANISME. D'ACTION DE L'ADDITIF IGNIFUGEANT A BASE DE PER ET P₂O₅ DANS LE POLYETHYLENE.

* * * * *

I - INTRODUCTION.

II - CARACTERISATION DU PRODUIT FORME.

- 1 - Spectre RMN du proton.
- 2 - Spectre RMN du ³¹P.
- 3 - Spectre RMN du ¹³C.
- 4 - Vérification par infrarouge à transformée de Fourier - (IR-TF).
- 5 - Conclusion.

III - ETUDE DU MECANISME D'ACTION DE L'ADDITIF.

- 1 - Etude thermogravimétrique.
- 2 - Etude par infrarouge à transformée de Fourier.
- 3 - Etude par RPE.
- 4 - Examen de la texture de la couche carbonneuse par BET et microscopie à balayage.
- 5 - Microanalyse par microsonde électronique, analyse semi-quantitative en coupe, du phosphore.

REFERENCES.

**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION GENERALE.

L'ignifugation des macromolécules est une propriété recherchée activement par les industriels pour des raisons évidentes d'économie et de conformité des produits avec la législation, surtout si ces derniers sont destinés de près ou de loin à devenir partie intégrante de construction ou bien encore à intervenir comme matière première pour l'industrie textile, construction, transport, etc...

Les matières plastiques doivent leur succès d'utilisation à leurs excellentes propriétés mécaniques et à leur grande facilité de mise en oeuvre. Ces matériaux modernes, remplaçant de plus en plus les matériaux naturels, bois, aciers, etc...

Cependant, les matières plastiques présentent souvent une faible résistance au feu. Lors d'un incendie, elles posent des problèmes majeurs dus à la formation des fumées parfois très opaques et au dégagement des gaz toxiques dont certains sont plus nuisibles que le feu lui-même.

Ce défaut tend pour l'instant à limiter leur développement dans l'industrie et leurs utilisations dans la construction du bâtiment, l'ameublement,...

Le but de l'ignifugation est d'arriver à ce que ces matériaux ne propagent pas de flamme accidentelle. Ignifugation d'un polymère, ne signifie pas incombustibilité. Les matériaux ignifugés brûlent aussi lorsque certaines conditions sont atteintes.

Plusieurs facteurs interviennent afin d'obtenir une meilleure ignifugation.

Les principaux sont les suivants :

- le type d'additifs (halogénés, azoté, phosphoré,...).
- la compatibilité de l'additif avec la macromolécule à ignifuger.
- l'homogénéité et l'aspect final du matériau.
- le rapport de l'efficacité de l'ignifuge au taux d'additif qui doit être le plus élevé possible.

Parmi les macromolécules, qui présentent un intérêt industriel particulier, les polyoléfines et notamment le polyéthylène ont une place de choix.

Ce polymère possède une faible résistance au feu (IO = 17-18). Son ignifugation représente donc un problème crucial . Nous avons conduit notre recherche à partir d'une étude bibliographique qui fait l'objet de notre premier chapitre. Nous y avons présenté aussi les différents tests utilisés sur nos différentes formulations. Particulièrement, une technique mise au point dans notre laboratoire, pour la mesure de la vitesse de combustion horizontale aux alentours de la valeur de l'indice d'oxygène.

L'utilisation des dérivés phosphorés a été mainte fois évoquée ces dernières années pour leur efficacité ignifuge. Le choix de ces composés s'appuyait surtout sur l'idée que ceux-ci étaient compatibles avec la structure polyoléfine du polymère. D'autre part l'efficacité ignifuge de l'atome de phosphore dans ces matériaux est universellement connue. Nous verrons dans la revue bibliographique que les méthodes d'ignifugation par le phosphore sont assez nombreuses. Il existe en particulier une méthode qui consiste à faire en sorte qu'au cours de la combustion le matériau génère une couche de résidu carbonneux plus ou moins protectrice. C'est dans cette direction que s'est développé notre travail. L'idée initiale était d'utiliser des résines formophénoliques comme adjuvant car on sait qu'elles forment facilement le résidu en question, alors que le polyéthylène seul n'en laisse pratiquement pas au cours de sa combustion.

Nous avons donc été amenés à réaliser la synthèse d'une résine phénolique à intégrer dans la formulation ignifugeante et des dérivés phosphorés à base de composés organiques comprenant des alcools, des glycols et des polyols en présence d'un agent de phosphorilation et à tester leur effet ignifuge sur le polyéthylène. Nous la présenterons dans le second chapitre.

Dans le troisième chapitre, une étude comparative consiste à réaliser la synthèse in situ, pendant l'incorporation.

Enfin, nous avons caractérisé le formulation optimale et effectué une étude approfondie de son mécanisme d'action sur le polyéthylène. Ce sera l'objet de la dernière partie de ce travail.

CHAPITRE I

CHAPITRE - I -

1 - - - PARTIE

ETUDE GENERALE SUR L'IGNIFUGATION DES POLYOLEFINES.

* * * * *

I - INTRODUCTION

Pour présenter plus clairement les moyens utilisés pour améliorer la résistance au feu des polymères, nous nous limiterons au cas important des thermoplastiques courants. Les polyoléfinnes constituent des matériaux de choix dans de nombreuses utilisations industrielles, elles connaissent un développement important en construction, transports, textiles,... par la facilité qu'elles présentent pour leur mise en oeuvre.

Ces polymères étant composés principalement de carbone et d'hydrogène, ils présentent une faible résistance à la flamme et ce défaut tend à limiter leurs applications. De plus, on note des problèmes supplémentaires, liés à la formation de fumées parfois très opaques et au dégagement de gaz toxiques. Plusieurs solutions ont été proposées ces dernières années pour améliorer la résistance au feu du polyéthylène, qui tend à remplacer plusieurs matériaux traditionnels (ex : PVC).

En général, les polymères courants s'oxydent et se pyrolysent rapidement entre 350 et 500°C, tandis que la température de la flamme peut atteindre 1000 à 1300°C dans les gaz. Pour mieux cerner ces tentatives, dont le but est d'améliorer la tenue au feu du matériau, nous allons essayer de présenter dans ce premier chapitre une analyse des phénomènes de

combustion et des mécanismes d'ignifugation liés aux différentes étapes de la combustion des polyoléfines et plus particulièrement du polyéthylène.

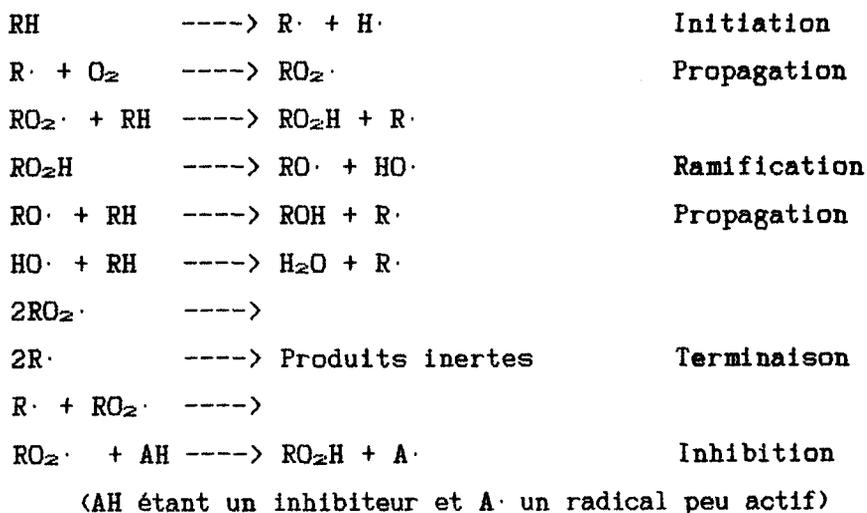
II - ANALYSE DU PHENOMENE DE COMBUSTION.

L'étude du mécanisme de combustion des polymères hydrocarbonés est très complexe. La plupart des études effectuées montrent qu'il s'agit d'un mécanisme radicalaire, avec toutefois pour chaque macromolécule un comportement particulier.

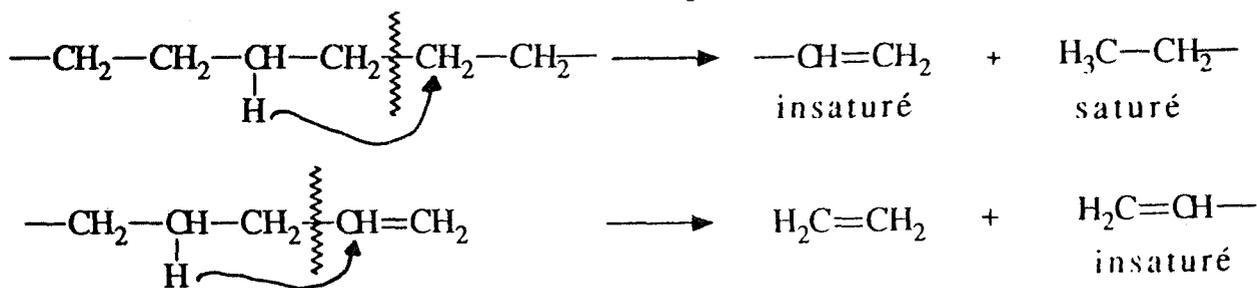
Pour que la flamme s'entretienne il faut que (1) :

- les matières combustibles et l'oxygène diffusent dans la zone de combustion.
- cette zone de combustion se propage.
- la chaleur dégagée par la combustion soit suffisante pour entretenir le processus.

Etant donné qu'il s'agit d'un mécanisme radicalaire en chaînes, le mécanisme général de combustion comporte les stades classiques, d'initiation, propagation, ramification et de terminaison (2, 3, 4) :



Dans le cas du polyéthylène, le mécanisme de pyrolyse conduit à la formation d'espèces volatiles saturées et insaturées (5).



Ces espèces insaturées provoquent des flammes plus chaudes que celles produites par les composés saturés.

La température d'autoinflammation du polyéthylène est environ de $410 \pm 5^\circ\text{C}$. A cette température et en présence d'oxygène, les produits de dégradation du polymère s'enflamment. La macromolécule est alors soumise à différentes transformations chimiques dépendant de sa nature.

Le problème se pose donc d'envisager des solutions capables d'abaisser l'inflammabilité de ces matériaux combustibles en gardant plus ou moins leurs propriétés physiques selon leurs applications. Plusieurs voies ont été envisagées, comme l'incorporation des différents dérivés organiques ou des composés minéraux, pour réduire l'inflammabilité des polymères. Ces composés antifeu peuvent agir soit dans la phase condensée en modifiant le mécanisme de dégradation thermique, soit dans la phase gazeuse en produisant des inhibiteurs de flamme et des réactions impliquées pendant la combustion (ex. : capteurs de radicaux libres), soit par entrave à la diffusion des gaz de pyrolyse et de l'oxygène les uns dans les autres, sujet plus particulier de ce travail. Cette entrave est généralement réalisée par la constitution d'une barrière carbonée à la surface du polymère en combustion.

Dans ce qui va suivre, nous nous proposons d'examiner l'état des connaissances actuelles concernant l'ignifugation des polyoléfines.

III- METHODES D'IGNIFUGATION.

Les additifs antifeu sont incorporés généralement dans les polymères selon deux voies :

1 - Protection en surface.

La protection d'un polymère par une couche intumescence est un procédé facile. Mais sous l'action de la chaleur, cette méthode peut présenter des défauts car il se produit des phénomènes d'usure d'origine physique ou chimique (6, 7).

Les agents d'ignifugation utilisés par cette méthode sont appliqués dans un domaine limité. Ils agissent comme isolant vis à vis de la diffusion de l'oxygène.

2 - Incorporation dans la masse.

La protection d'un polymère en masse est plus avantageuse qu'une protection en surface. L'homogénéité des matériaux obtenue par cette méthode joue un rôle très important dans les résultats obtenus. Ces additifs antifeu doivent présenter des propriétés qui permettront une bonne compatibilité avec le polymère.

Le choix d'un tel additif représente un problème particulier à chaque polymère. Généralement, afin d'appliquer cette méthode dans de bonnes conditions, il faut d'abord que l'additif soit suffisamment stable pour qu'il ne se décompose pas lors de la mise en oeuvre du polymère.

IV - DIFFERENTS MECANISMES D'IGNIFUGATION.

1 - "Abri thermique".

L'enrobage en surface d'un matériau polymérique par une substance intumescence peut constituer une barrière au transfert de la chaleur et maintenir la stabilité thermique des polymères (8).

On note l'utilisation des composés phosphorés comme systèmes de revêtements intumescents. Ils sont susceptibles d'agir dans la zone de pyrolyse en conduisant à la formation des dérivés méta, pyrophosphoriques et polyphosphoriques qui sont des formes stables, et qui forment un

revêtement vitreux protecteur par une couche monomoléculaire à la surface du polymère (9).

2 - Dilution des gaz de combustion.

La présence de gaz inertes dans une source de flamme diminue l'inflammabilité du matériau combustible par deux effets :

- la température de la flamme est réduite rapidement
- la chaleur dégagée par les phénomènes exothermiques est absorbée et éventuellement l'extinction de la flamme peut survenir.

Par exemple, l'addition de 38% d'azote (molaire) à un mélange air/méthane rend ce dernier ininflammable (10). Les additifs ignifugeants qui se décomposent pour donner des gaz inertes sont rares, mais entre autre on pourrait prévoir la présence, en faible pourcentage, de composés qui libèrent du CO_2 ou N_2 dans la zone de combustion (11). Par exemple, les carbonates, comme NaHCO_3 , libèrent facilement de l'anhydride carbonique (12). L'incorporation des hydroxydes d'aluminium et de magnésium, largement employée conduit au dégagement de vapeur d'eau.

3 - Réduction de la chaleur dégagée.

L'incorporation des retardateurs de flamme qui se décomposent endothermiquement peut contribuer, globalement, à une diminution de la chaleur du milieu réactionnel.

L'additif le plus répandu qui fonctionne suivant ce principe est, là encore, le trihydrate d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$).

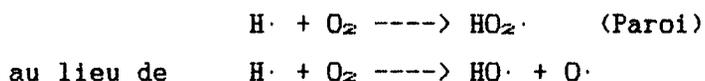
L'utilisation de monomère halogéné peut également contribuer à abaisser cette chaleur. L'introduction de chlore dans un polyester abaisse la chaleur de combustion, ce qui aura pour conséquence un relèvement des températures d'autoinflammation, par exemple : 580°C pour 17,4% de chlore et 650°C pour 23,7% (13).

4 - Effet de "paroi".

La dégradation thermique de certains composés peut libérer des particules inertes en formant une sorte de nuage de fumées à la surface du matériau.

Ces particules en suspension entre la flamme et la surface du polymère agissent comme inhibiteur de flamme en absorbant en partie la chaleur dégagée, ce qui conduit à un abaissement de la température et éventuellement un ralentissement du processus de combustion. On peut aussi noter que les radicaux formés se désactivent à la surface des particules et on peut obtenir une compétition dans la recombinaison des radicaux. (14, 15). C'est ainsi que certains auteurs expliquent l'action de l'oxyde d'antimoine associé aux dérivés halogénés.

Lors de la combustion, il se transforme en trihalogénure d'antimoine et se décompose ensuite pour donner un brouillard de particules qui provoquerait cet effet (16). Il se formerait des radicaux $HO_2\cdot$ moins réactifs que les radicaux $HO\cdot$:



Etant donné que $HO_2\cdot$ est moins réactif que $H\cdot$, $HO\cdot$ et $O\cdot$, il est probable que ces derniers sont désactivés rapidement à la surface de ces particules.

5 - Formation de résidu charbonneux.

La formation d'un résidu charbonneux peut être mise à profit pour réaliser l'ignifugation des polymères. Il faut pour cela que les propriétés physiques du résidu formé répondent à certaines exigences relatives à la texture et à la tenue mécanique, (qualité d'isolation, absence de porosité ouverte, etc...). La pyrolyse ou la combustion des polyoléfines n'aboutit généralement pas à la formation d'une telle croûte protectrice. L'emploi de certains additifs antifeu permet d'orienter préférentiellement la dégradation du polymère vers le charbonnement plutôt que vers la formation

de produits volatils. Quand cette croûte protectrice se forme, il en résulte une diminution de l'apport de gaz combustibles à la zone de combustion.

Cependant, cette couche solide intervient aussi en barrant l'accès de l'oxygène et en isolant thermiquement le matériau le protégeant de températures extérieures élevées (dues aux flammes voisines), ce qui limite la température et réduit les vitesses des réactions. Les compositions qui favorisent ce phénomène sont principalement à base de composés phosphorés. On rencontre de plus en plus ce type de composés dans les formulations de produits industriels. Citons le système polypropylène-polyphosphate d'ammonium développé depuis 1983 par la firme Montedison (17). Dans ce système, le polyphosphate est utilisé à teneur de 15 à 30% en association avec une résine urée-formol Montedison, cette dernière favorise la formation d'une couche charbonneuse.

A.J. MIKROYANNIDIS (18) a proposé d'améliorer la résistance au feu des polyamides et copolyamides par association des motifs phosphorés sur la chaîne macromoléculaire. La présence de phosphore a permis d'accroître la stabilité thermique de ces matériaux qui présentent au delà de 500°C un résidu charbonneux important.

Cette orientation récente des compositions antifeu a fait l'objet d'autres développements. Parmi les additifs récemment proposés, citons la composition pentaerythritol-polyphosphate d'ammonium utilisé par Camino pour l'ignifugation du polypropylène (19). D.G. BRADY (20) a aussi obtenu l'ignifugation du polypropylène par l'intermédiaire du pentaerythritol-anhydride phosphorique et mélamine. A côté des propriétés ignifugeantes, ces compositions présentent également d'autres avantages : pas de dégagement d'HBr au feu, fumées légères et propriétés mécaniques assez bien conservées dans le cas des polyoléfines.

6 - Inhibition chimique.

Nous avons vu que le mécanisme chimique de combustion des polyoléfines était essentiellement radicalaire. La méthode d'ignifugation s'appuyant sur une inhibition chimique consiste à utiliser de faibles quantités de réactifs permettant ainsi de désactiver les radicaux libres et de diminuer la vitesse d'oxydation des gaz de pyrolyse. Les composés

utilisés contiennent surtout le phosphore, les halogènes ou de l'antimoine (21).

A partir des espèces réactives comme $H\cdot$ ou $OH\cdot$, par une réaction d'échange, on favorise la formation des radicaux moins actifs ($X\cdot$, $R\cdot$) ou celle de molécules plus ou moins inactives telles que H_2O , ou pouvant avoir un rôle inhibiteur ultérieur (ex. : les hydracides) (22, 23).

Le bilan thermique peut aussi être modifié, ce qui réduit considérablement la vitesse de combustion.

V - LES DIFFERENT ADDITIFS IGNIFUGEANTS.

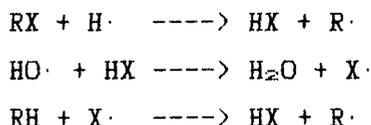
La compilation des publications de ces dernières années montre que les compositions ayant un intérêt pratique sont presque toujours à base de composés phosphorés, acide phosphorique, pyrophosphorique ou polyphosphorique, ou leurs sels d'ammonium, d'amine, esters ou amides diverses.

D'autre part, la littérature fait état de nombreux travaux concernant les additifs halogénés (Cl, Br, I,...). Ils restent utilisables dans différents domaines d'application malgré la formation de gaz corrosifs lors de la combustion. Les additifs à base d'acide borique sont d'usage limité. Les hydroxydes d'aluminium ou de magnésium sont surtout utilisés dans les applications industrielles de cablerie.

Notons que dans ce cas, ces derniers ne manifestent un effet notable qu'à des taux de charges importants dans les matériaux polymériques.

1 - Les dérivés halogénés.

Les additifs antifeu à base d'halogènes participent surtout à des réactions d'échange du type (14) :



Ces additifs halogénés favorisent donc la production des composés (H_2O , RX) moins réactifs et plus stables, provoquant ainsi la dilution de gaz de combustion ainsi que la diminution des espèces $H\cdot$ et $HO\cdot$ qui sont plus réactives.

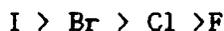
D'autre part, à température plus élevée, c'est à dire dans la zone de flamme, là où c'est généralement le radical $OH\cdot$ qui est le porteur de chaîne principale, les hydracides sont supposés réagir suivant la séquence :



formant un halogène radicalaire beaucoup moins actif que $OH\cdot$, contribuant ainsi puissamment à l'inhibition de la flamme (24, 25).

Une liste de différents alcanes halogénés simples classés suivant leurs actions ignifugeantes a été établie par FRIEDMAN et LEVY (26).

Ils en déduisent l'ordre d'activité croissante suivant :



On n'utilise généralement que les dérivés chlorés ou bromés. Les composés iodés, bien que plus actifs lorsqu'ils sont projetés dans la flamme, ne sont pas utilisés en raison de leur grande instabilité. Quant aux composés fluorés, généralement chers, ils ne servent qu'à des applications particulières. Les composés bromés sont utilisés préférentiellement aux composés chlorés. Ils sont en effet de deux à cinq fois plus actifs (26).

Le choix des additifs antifeu halogénés est fonction de leur aptitude à libérer HX . La force de la liaison $C-X$ dans le composé halogéné est un facteur prédominant.

Les dérivés halogénés tertiaires possèdent une plus grande activité ignifuge mais pour choisir, on devra tenir compte de la stabilité thermique du composé, qui est d'autant meilleure que son poids moléculaire est élevé (27). Les derniers développements pour l'application de dérivés bromés sont justifiés par leurs efficacité supérieure à celle des composés chlorés, ce qui permet l'emploi de teneurs plus faibles.

La variété des dérivés bromés est grande et le choix doit finalement être adapté à chaque polymère. Par exemple dans le cas des polyoléfines, on note l'efficacité des additifs à base d'éther de diphenyle bromé. Ils sont relativement économiques, mais à haute température au delà de $600^\circ C$ ils ont tendance à former des dérivés de la dioxine et du benzofurane bromés, dont certains sont hautement toxiques (28, 29).

La figure -1- montre quelques exemples de tels composés utilisés couramment.

Une voie d'amélioration possible des composés halogénés consiste à modifier leurs structures chimiques en jouant sur la synergie, parfois observée avec d'autres atomes, par exemple le phosphore (30) ou encore l'antimoine (31).

On réalise ainsi des formulations plus complexes, avec une teneur en halogène plus faible ; citons par exemple le

tétra kis (2-chloroéthyl) éthylène diphosphate.

Bien que les produits halogénés semblent avoir une bonne efficacité ignifugeante, leur toxicité potentielle conduit les pouvoirs publics à édicter des normes de plus en plus exigeantes, ce qui conduit l'industriel à limiter leurs applications.

2 _ Charges minérales.

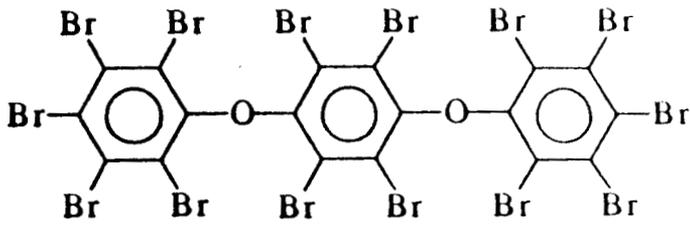
Selon les mécanismes d'ignifugation déjà développés, certains additifs présentent des propriétés intéressantes par leurs actions dans la phase condensée pendant la combustion du matériau.

Leurs actions résultent de la libération de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone pendant l'inflammation. Il en résulte un double effet d'origine physique : la décarbonatation, ou la déshydratation, s'effectue de manière endothermique ce qui refroidit le milieu réactionnel et la quantité importante de CO_2 et de H_2O dégagés dilue le milieu et ralentit d'autant les réactions conduisant à la flamme. Ainsi agissent les composés tels que Al_2O_3 , nH_2O , $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaCO_3 ,...

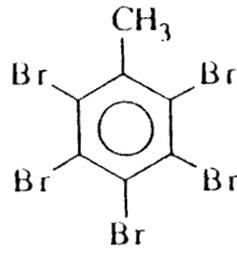
Un exemple d'action de ce type est présentée fig. -2a-, il est tiré des travaux de MARTIN F.J. (32).

Ils sont utilisés en forte proportion dans les polymères ce qui entraîne généralement la perturbation des propriétés physiques du matériau. Autres composés minéraux utilisés : la fibre de verre (fig. 2b), sa teneur dans un polymère atteint parfois une telle valeur que l'effet inhibiteur peut disparaître. Le mélange de résidu carbonneux et de minéraux manifeste un effet de mèche, activant la flamme (33).

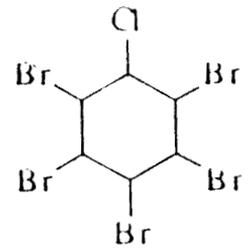
Cette méthode d'ignifugation par l'utilisation de charges importantes de minéraux perturbe largement les propriétés physiques du



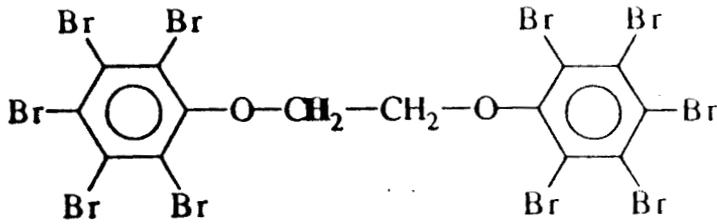
Bis-(pentabromophénoxy)
tétrabromobenzène



pentabromo
tolouène

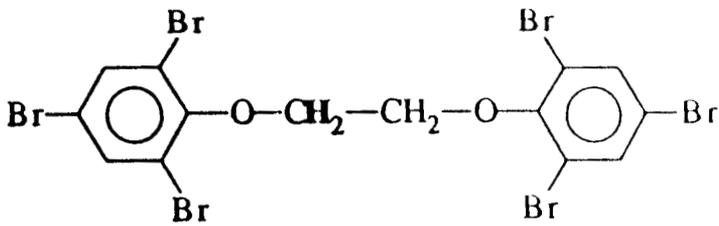


pentabromochloro
cyclohexane



1,2-bis(pentabromophénoxy)éthane

2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxin
2,3-dichlorodibenzo-p-dioxin
1,3,6,8-tétrabromodibenzo-p-dioxin
octabromodibenzo-p-dioxin
heptabromodibenzoturan
décabromodiphényl oxide
octabromodiphényl oxide
tétrabromobisphénol
aspirine



1,2-bis(2,4,6-tribromophénoxy)éthane

figure - 1

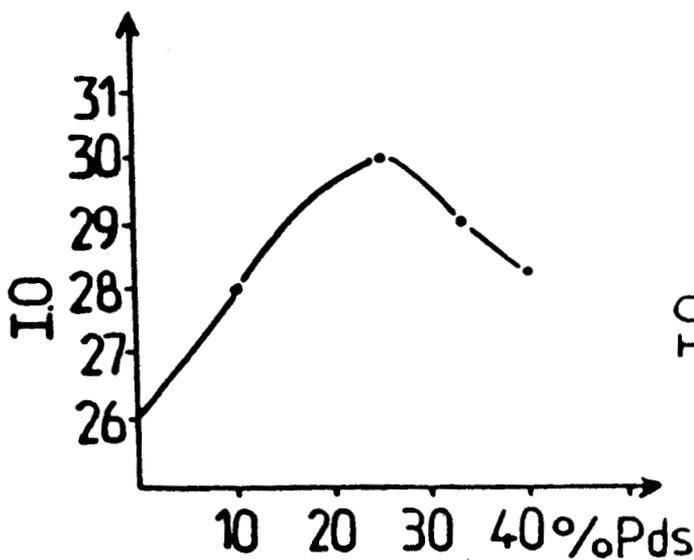


figure-2b:
Action des fibres de verres
sur le polycarbonate(réf:33)

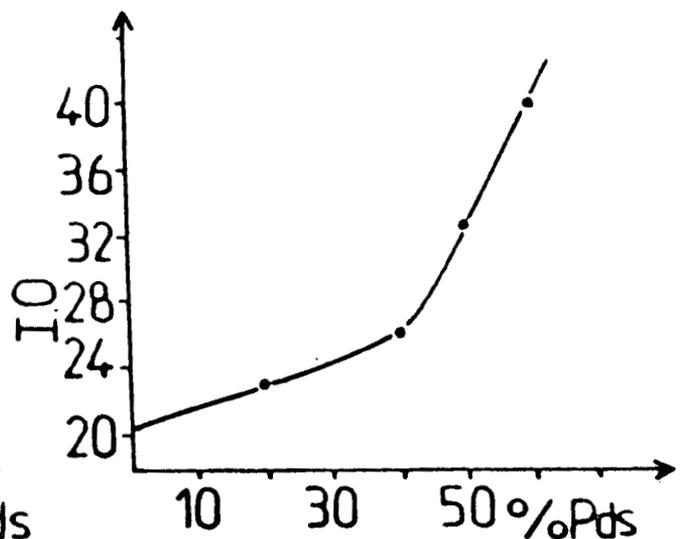


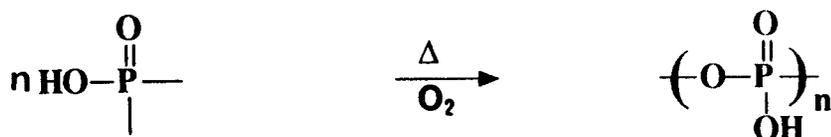
figure-2a:
Effet d'Al(OH)₃ sur un polymère(réf:32)

polymère ce qui fait que son domaine d'application semble limité surtout à l'industrie de la cablerie.

3 - Les dérivés phosphorés. Rôle du phosphore.

Des travaux récents montrent d'avantage le rôle du phosphore dans l'ignifugation des matières plastiques. Ces composés phosphorés, sous l'action d'une flamme, agissent préférentiellement vers la formation d'une croûte carbonneuse plus ou moins importante qui brûle mal, formant ainsi une couche superficielle enveloppant le matériau. Cette couche est en général riche en carbone. Elle disparaît par oxydation du solide mais s'enflamme mal et intervient comme barrière à l'accès de l'oxygène.

En effet, les composés phosphorés possèdent l'aptitude d'agir dans la phase condensée aussi bien qu'en phase gazeuse et possèdent une efficacité importante. Dans la masse du matériau, ils se dégradent pour donner des pyrophosphates.



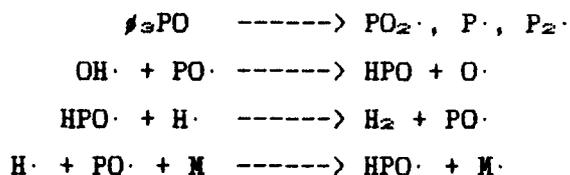
On peut résumer l'efficacité de ces composés par les propriétés suivantes :

- Ils favorisent la formation de résidu carbonneux en orientant la décomposition du polymère vers la formation du carbone et d'oxyde de carbone plutôt que de gaz carbonique, cette dernière orientation préférentielle absorbant plus d'énergie.

- Dans les polymères oxygénés (polyesters, polyurethane,...), certains composés agissent comme catalyseurs pour orienter la décomposition de la macromolécule vers la formation d'eau et de composés insaturés. Cette élimination d'eau est endothermique, et ces composés insaturés donnent des "croûtes" par pyrolyse ultérieure (34).

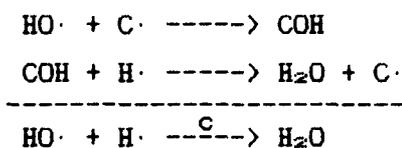
- Des études montrent la formation d'espèces phosphorés résultant de la décomposition thermique des composés d'ignifugation.

Les principales espèces formées sont P_2 , PO , PO_2 , HPO et P ce qui conduit HASTIE (35) à proposer un mécanisme de l'inhibition de la flamme par le triphényl oxyde de phosphite :



M désigne tout agent susceptible de ralentir les espèces H·, trop "chaudes" pour pouvoir réagir sans désactivation partielle.

A. FACTOR (36) a supposé que les composés organophosphorés agiraient comme catalyseurs de recombinaisons de radicaux, par exemple :



C = catalyseur (Ferrocène, composé phosphoré, NaHCO₃,...).

Quelques soient les mécanismes supposés, les études montrent que l'efficacité est cependant très liée à la qualité de la barrière carbonneuse et les points suivants sont souvent soulignés :

- Il faut une tenue mécanique suffisante pour assurer une continuité correcte (peu de fissures).

- La composition du matériau et des additifs phosphorés doit permettre la formation à 300 - 400°C de macromolécules thermiquement assez stables pour constituer la couche fondue continue capable de former une barrière carbonneuse résistante.

- L'étude de certains systèmes a montré qu'une couche modérément expansée est plus efficace (37). Cependant le résidu carbonneux expansé au maximum dans le but d'une meilleure isolation, risque d'être trop fragile (mauvaise stabilité mécanique).

D'autres composés phosphorés font l'objet de développements récents. Les polyphosphates d'ammonium sont les plus utilisés. Ils sont assez stables et de faible solubilité dans l'eau. Ils sont utilisés en présence d'autres composés, citons l'exemple de polyol (pentaerythritol) avec une teneur de 15 à 30 % en poids dans le polypropylène (38, 39, 40).

Ces développements ont permis d'obtenir certains avantages ;

- pas de dégagement de HX

- fumées légères
- propriétés mécaniques assez bien conservées surtout dans le cas des polyoléfines.

- efficacité avec de faibles teneurs dans le polymère.

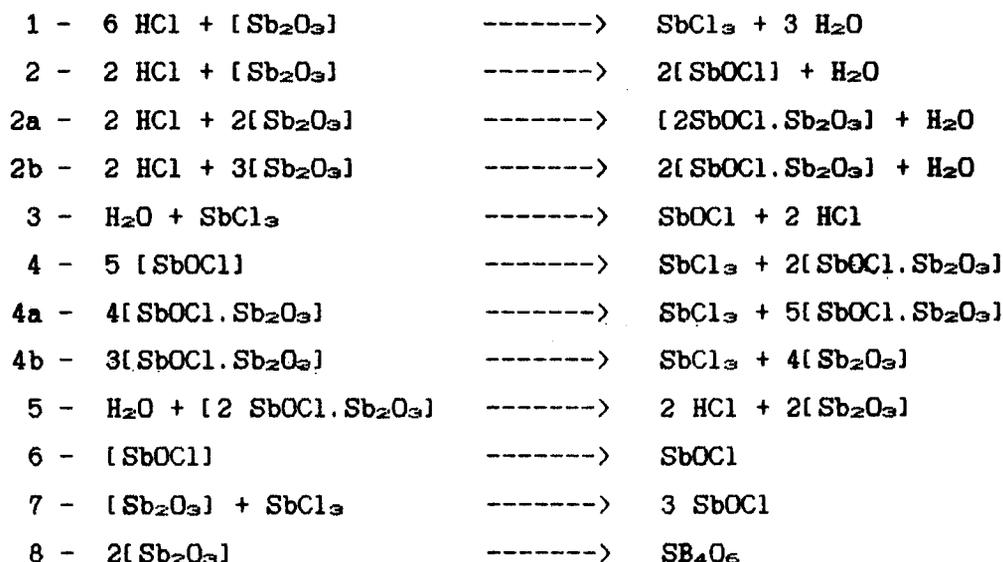
Notons en définitive qu'un ignifugeant phosphoré ne présentera pas toujours la même efficacité suivant la nature du polymère considéré et le rôle de certains phénomènes de synergie doit parfois être pris en considération.

4 - Synergie halogène - antimoine.

L'oxyde d'antimoine en présence de composés halogénés constitue un exemple simple de synergie, utilisé surtout pour l'ignifugation des polyoléfines (31).

Les composés en présence forment, lors de la combustion du matériau, des halogénures et oxyhalogénures d'antimoine volatils et d'autres composés plus complexes réagissant ensuite en phase gazeuse. Ces produits formés provoquent la dilution des gaz de combustion ; on note en même temps une augmentation de la production de CO plutôt qu'un dégagement de CO₂ (41) et d'autre part une croissance du résidu charbonneux (42).

J.W. HASTIE (43) a déterminé par spectrométrie de masse les différentes réactions de l'oxyde d'antimoine et de ces dérivés dans la phase gazeuse en présence d'un composé chloré :



Pratiquement, l'oxyde d'antimoine seul ne possède pas d'effet ignifugeant. Celui-ci se manifeste seulement dans la phase gazeuse pendant la combustion du matériau sous l'effet du dégagement des espèces halogénées.

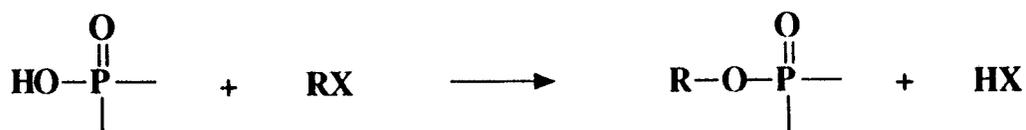
Le tableau suivant confirme bien l'action de l'oxyde d'antimoine avec les dérivés halogénés sur la combustion du polypropylène.

Ignifugeants	Concentration %	% Sb ₂ O ₃	Indice d'oxygène
-----	-----	-----	17,8
-----	-----	0 - 20	17,6 - 17,8
Hexabromocyclo-	4	-----	20,2
decane	4	2	30,9
Pentaérythritol	6	-----	20,6
tetrabromé	6	4	23,8
poly(β-tribromo-	4	-----	23,6
éthylmethacrylate:	4	3	28,1
acide	10	-----	19,7
chloroendique	10	5	22,2
Hexachloro cyclo-	9	-----	18,9
pentadiène dimère:	8	4	22,3

5 - Synergie halogène - phosphore.

La modification de certaines molécules halogénées ignifugeantes par incorporation des groupements phosphorés permet de diminuer le taux d'halogène dans la formulation ignifugeante. Ce résultat peut être obtenu soit par réaction intramoléculaire, soit par réaction intermoléculaire.

K.B. GOLDBRUM (44) a montré que la synergie existant entre le phosphore et un halogène est probablement liée à la réaction suivante :



La libération de HX pendant la décomposition du matériau polymérique favorise l'autoextinction du polymère.

J.W. LYONS (30) a publié des résultats montrant l'effet de synergie entre différents éléments avec le phosphore. Il montre de plus que pour obtenir l'autoextinction d'un polyoléfine les formulations suivantes sont équivalentes :

$$[5\%P] = [0,5\%P + 7\%Br] = [20\%Br]$$

L'efficacité de cette synergie est gouvernée par différents facteurs :

- le type des composés halogéno-phosphorés. Les composés halogéno-phosphorés aromatiques semblent plus favorables à l'ignifugation que les composés aliphatiques (45).
- La nature des groupements phosphorés. La plupart des hypothèses d'action font intervenir des formes oxydées du phosphore.
- La formulation joue aussi un rôle déterminant.

6 - Association phosphore-azote.

Un exemple récent de ce type est obtenu par l'incorporation du polyphosphate en présence de mélamine formant ainsi une molécule plus active que chacun des composants (38).

Yuval Halpern (46) a aussi synthétisé un composé phosphoré à base de $POCl_3$ et de pentaerythritol (2:1). Celui-ci n'a pas montré d'effet ignifugeant important, mais en ajoutant de la mélamine (2:1:3) sur la molécule phosphorée, on atteint un indice d'oxygène de 27 avec 20% en poids dans le polypropylène.

D'autres tentatives ont été faites avec les formulations à base de $(NH_4)_2HPO_4$, $PNCl_2$, etc... mais ces composés nécessitent une concentration de l'ordre de 30% dans la polyoléfine.

Les composés phosphore-azote se développent depuis le début des années 1980 et leur utilisation présente certains avantages.

- Pas de dégagement de produits toxiques.
- Les charges utilisées dans les polymères sont beaucoup moins importantes par rapport aux formulations à base des composés initiaux ou halogénés.
- Les propriétés physiques et l'aspect du matériau sont conservés.

VII - CONCLUSION.

Cette revue non exhaustive montre que les moyens utilisés pour ignifuger les polyoléfinés sont nombreux et qu'en moyenne il est possible d'arriver à d'assez bons résultats.

En ce qui concerne le rôle du phosphore qui nous préoccupe d'avantage dans cette étude, il ressort que c'est surtout au niveau de l'effet physique d'écran obtenu à la surface du polymère par la formation d'une couche de carbone que se situe l'action prépondérante de ce type d'ignifuge. Il ne faut cependant pas exclure quelques effets chimiques en particulier en présence d'halogènes. Dans ce qui va suivre nous nous proposons d'examiner systématiquement les formulations destinées à former une couche charbonneuse protectrice. Ces formulations, outre un composé phosphoré, refferment un polyol et parfois un agent de gonflement.

2^{ème} PARTIE

METHODES ET ANALYSES EXPERIMENTALES.

* * * * *

I - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

Les méthodes expérimentales que nous avons employées au cours de ce travail pour caractériser le degré d'ignifugation de nos échantillons sont les suivantes :

- La mesure de l'indice d'oxygène.
- La thermogravimétrie et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).
- Une méthode de mesure de la vitesse de propagation de la combustion.
- La mesure de la température d'autoinflammation.

D'autres techniques telles que la RMN, la spectroscopie infrarouge et la RPE ont été utilisées de façon ponctuelle. Nous allons rappeler rapidement ci-dessous les grandes lignes de ces diverses techniques.

1 - Indice d'oxygène.

L'indice d'oxygène est un critère permettant l'évaluation des propriétés ignifuges.

La norme utilisé est : NFT 51 - 071/NOV 1985/iso 4589.

Une petite éprouvette est placée verticalement dans un mélange oxygène/azote circulant à travers une cheminée transparente. L'extrémité supérieure de l'éprouvette est allumée et le temps de combustion et la longueur brûlée

sont comparés avec des limites spécifiées (temps de combustion inférieur à 3 min et la longueur brûlée inférieure à 5 cm).

La concentration minimale d'oxygène pour obtenir ce résultat est estimée, en essayant une série d'éprouvettes dans des différentes concentrations d'oxygène. La moitié des essais au moins doit dépasser l'une des limites spécifiées.

Les dimensions de chaque échantillon sont soigneusement standardisées (0,65 x 0,3 x 12) cm³.

L'indice d'oxygène est donnée par la relation suivante :

$$IO = \frac{[O_2]}{[N_2] + [O_2]}, \quad [O_2] \text{ et } [N_2] \text{ étant la concentration en oxygène et azote}$$

2 - Thermogravimétrie.

La thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique qui permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température auquel il est soumis. On distingue la thermogravimétrie vraie (échantillon soumis à une programmation linéaire de température) de la thermogravimétrie isotherme (échantillon soumis directement à une température donnée). Selon les essais, nous avons utilisé soit la thermobalance ST 409 de Netzsch qui présente la particularité d'enregistrer, simultanément à la perte de masse, l'enthalpie de la réaction (analyse enthalpie différentielle ou DSC), soit l'analyseur thermique 951 de la firme Dupont de Nemours. Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes :

- débit : 3 l/h d'air.
- masse : 10 mg.
- vitesse de chauffe de 10°C/min en programmation de température.
- vitesse d'enregistrement de 0,1 in/min en isotherme.

3 - Vitesse de combustion.

Un facteur important dans la caractérisation de la combustion des matières plastiques est la vitesse de propagation de la flamme pendant les

incendies (vitesse de combustion V_c). Plusieurs méthodes de mesure ont été appliquées pour la classification des matériaux et leur pouvoir résistant à la propagation de la flamme (47) :

- Essai de résistance à la flamme sur barreau horizontal (VL 94-HB).
- Essai de résistance à la flamme sur barreau vertical (UL 94V-0), (UL 94V - 1) et (UL 94V - 2).

Ne disposant pas au laboratoire du matériel nécessaire à l'élaboration de ces tests normalisés, nous avons mis au point un appareil permettant d'obtenir une classification de nos échantillons en combustion horizontale. La concentration de l'oxygène utilisée est dans tous les cas fixée à un point au dessus de l'indice d'oxygène mesuré dans les conditions de la norme précédemment citée.

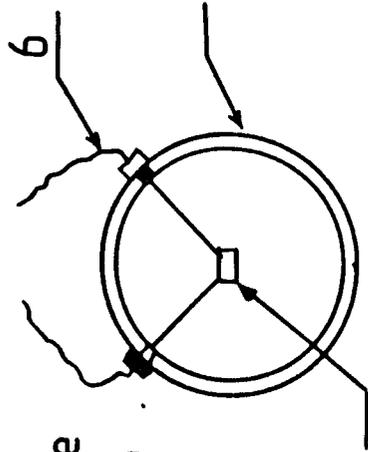
a) - Principe.

On provoque la combustion horizontale d'un barreau de polymère dans un mélange oxygène-azote. Le passage successif de la flamme sur deux électrodes pointées en deux endroits du barreau espacés d'une distance connue, est détecté électroniquement et chronométrée. La vitesse moyenne de propagation de la flamme est ensuite facilement calculée.

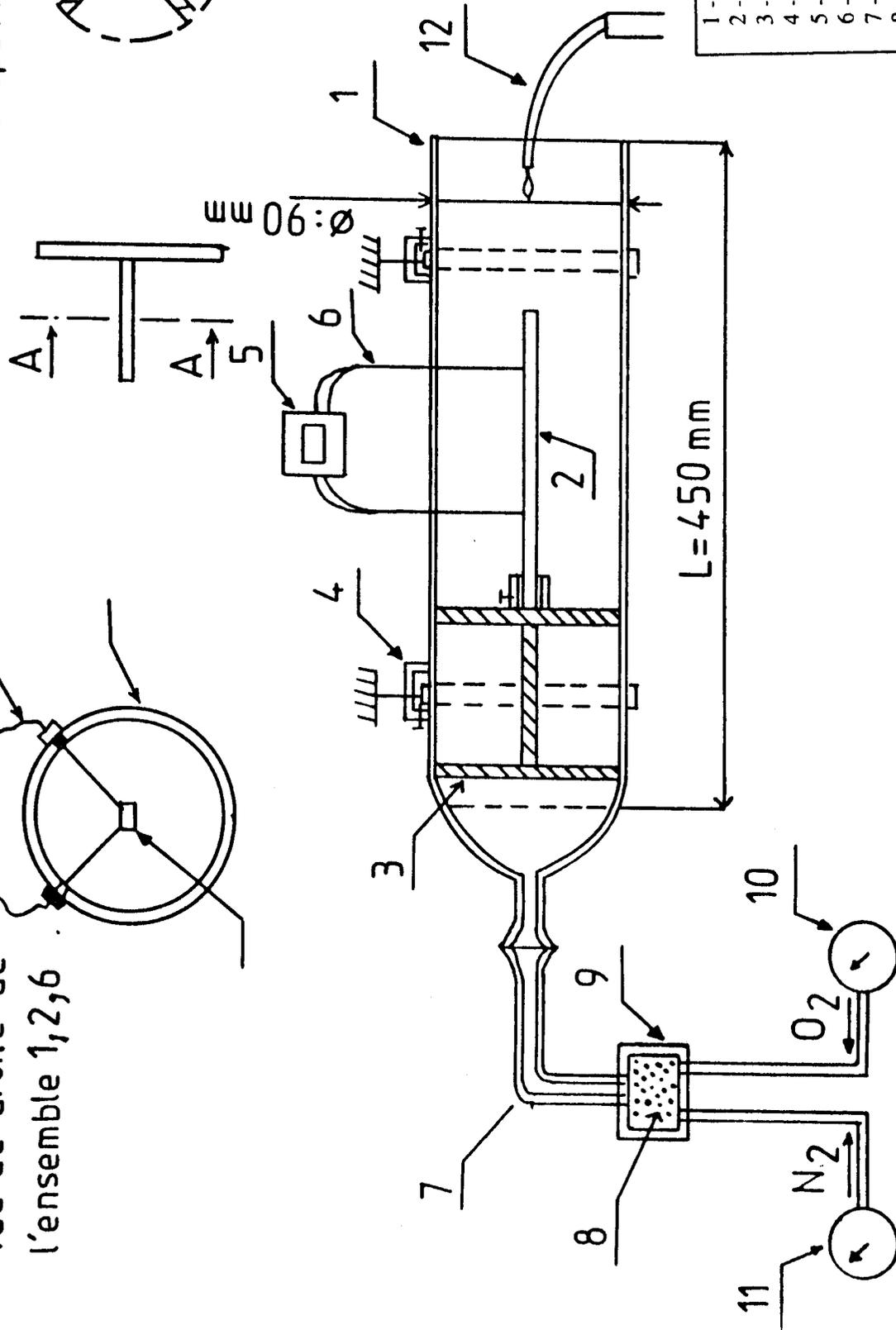
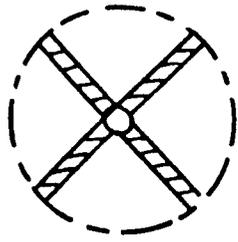
b) - Appareillage.

L'appareil utilisé est représenté sur la figure -3-, il comporte un tube de pyrex, maintenu en position horizontale, de 450 mm de longueur et de 90 mm de diamètre intérieur, ce qui correspond à la norme du dispositif de mesure de l'indice d'oxygène. A l'une des extrémités arrive le mélange gazeux oxygène-azote. Un support réglable coulissant maintient l'éprouvette en position horizontale. Le passage de la flamme est détecté en deux points en utilisant la variation de la conductivité qu'elle introduit entre deux électrodes métalliques. Cette modification brutale de la conductivité est exploitée pour déclencher un chronomètre digital (première électrode) ou pour l'arrêter (deuxième électrode).

vue de droite de
l'ensemble 1,2,6



coupe A-A du porte échantillon 3



- 1- Cheminée de verre.
- 2- Eprouvette en combustion.
- 3- Porte éprouvette.
- 4- Support de cheminée.
- 5- Chronomètre digital.
- 6- Electrodes métalliques.
- 7- Tube d'arriver du mélange gazeux.
- 8- Lit de bille de verre.
- 9- Raccord pour le prémélange de gaz.
- 10- Arrivé d'oxygène.
- 11- Arrivé d'azote.
- 12- Source d'allumage.

Figure -3

C) - Mode opératoire.

L'éprouvette doit être conditionnée à $23 \pm 2^\circ\text{C}$, marquée dans le sens de la largeur de deux traits repère situés respectivement à 35 et 105 mm de l'une de ses extrémités. Elle est mise en place de telle façon que son axe longitudinal soit horizontal. La seconde extrémité est située au moins à 12 cm du fond de la cheminée pour éviter les éventuelles turbulences. Les deux fils conducteurs du chronomètre sont positionnés juste au voisinage des deux repères par l'intermédiaire de deux pointes fines.

On règle le débit du mélange gazeux oxygène-azote à la valeur correspondante de l'indice d'oxygène plus un point du matériau à étudier et on procède à la mise à feu. Le temps (t) enregistré par le chronomètre est noté et la vitesse de combustion est calculée selon la formule :

$$v_c = \frac{d}{t} \text{ (cm/min)}$$

d = la distance entre les deux repères = 7cm

t = le temps écoulé (en min).

4 - Autoinflammation.

Une donnée fondamentale en ce qui concerne la combustion des macromolécules est la température à laquelle elles subissent l'autoinflammation.

Elle est définie comme une inflammation thermique globale dans laquelle tout le système combustible-comburant est porté initialement à la même température (48). Pour une macromolécule, la température d'autoinflammation est celle à partir de laquelle l'échantillon est susceptible de s'enflammer spontanément;

Pour déterminer cette température, nous avons utilisé un appareil appelé "appareil dynamique" en version statique qui a été mis au point par C. BAILLET, L. DELFOSSE et M. LUCQUIN (49). Cet appareil dynamique est dérivé d'un premier appareil décrit en (50). Il est représenté sur la figure

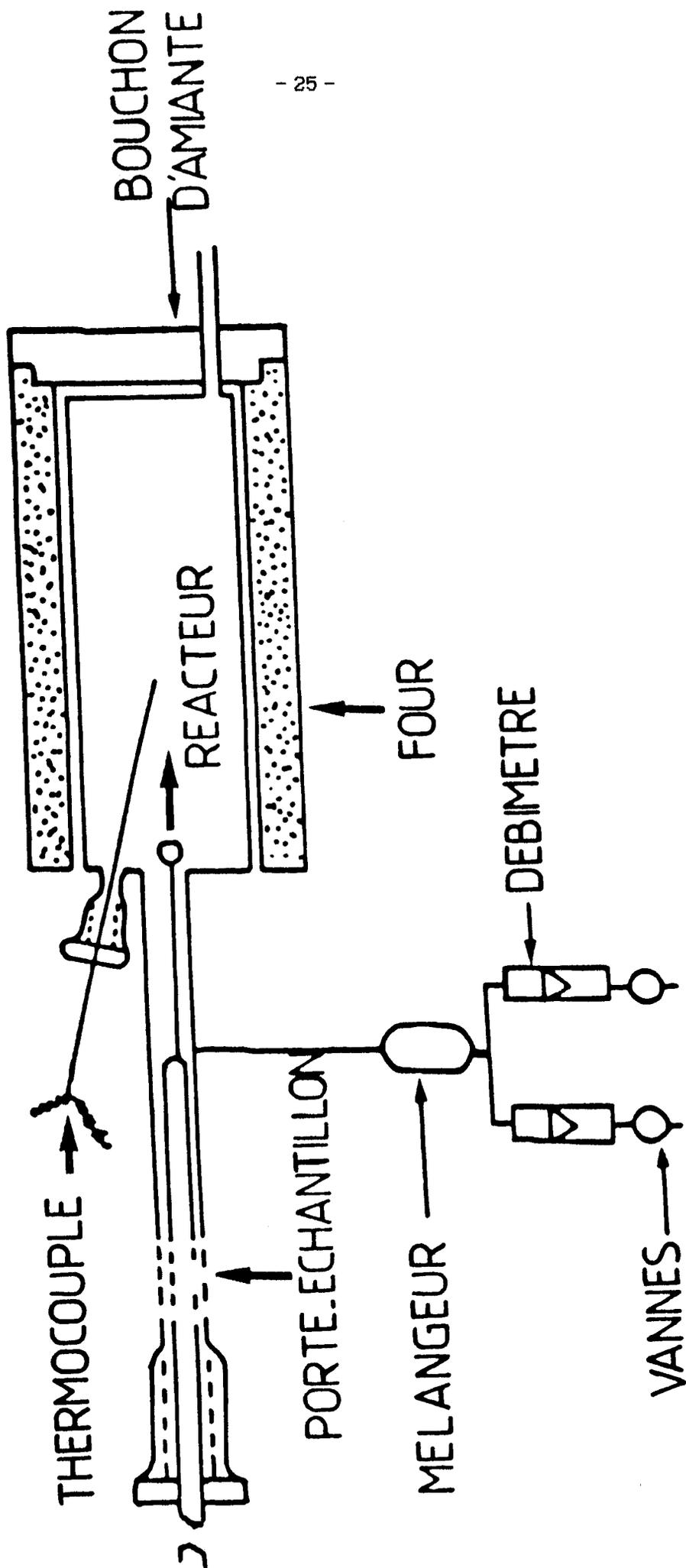


Figure -4

a) - Mode opératoire.

De nombreux tests réalisés au laboratoire ont permis de systématiser le mode opératoire afin de pouvoir comparer les résultats obtenus pour divers types de matériaux. Avant chaque expérience un échantillon de 10 mg est déposé dans une coupelle fixée au porte échantillon. L'ensemble est positionné dans la partie froide de l'ajutage d'introduction. Le réacteur est balayé à débit choisi, par de l'oxygène ou un mélange oxygène-azote. Après dix minutes le porte échantillon est introduit brusquement de telle façon que le matériau à étudier se trouve placé au centre du réacteur et proche du thermocouple.

Selon la température du milieu réactionnel et la concentration en O_2 du mélange comburant, il se produit alors soit une pyrolyse oxydante (réaction lente), soit une incandescence (et) ou une inflammation. Dans le cas de nos différents matériaux, on n'a pas observé le phénomène d'incandescence, on passe directement de l'inflammation à la réaction lente.

Après chaque manipulation, le réacteur est nettoyé par le même mélange gazeux pendant au moins 10 minutes.

Pour obtenir la courbe d'autoinflammation on procède de la façon suivante :

On choisit par tâtonnement les conditions paramétriques dans lesquelles on observe soit une flamme, soit une réaction d'incandescence, suivant le phénomène à étudier. On baisse ensuite au cours d'expériences répétitives la température (de 5 ou 10°C) jusqu'à obtenir une réaction lente. La limite cherchée est alors comprise entre la température à laquelle on observe un phénomène et la température à laquelle on cesse de l'observer. Cet appareil dynamique extrêmement simple nous donne des renseignements très instructifs sur les divers matériaux que nous avons testés. Il nous permet également de les caractériser et de les classer suivant ce critère particulier d'autoinflammabilité.

II - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

La bonne répartition d'un additif ignifugeant au sein d'un polymère est un facteur très important qui permet d'obtenir des résultats reproductibles avec les différents tests d'inflammabilité.

On note en effet que d'un échantillon à l'autre du même matériau, l'homogénéité influe largement sur la classification des matériaux ayant des propriétés physiques et chimiques voisines. Nous avons tenté d'utiliser plusieurs méthodes d'incorporation de la charge. La plus simple consistait en un broyage au mortier, suivi du mélange avec le polyéthylène en poudre et d'une fusion sous presse. Cette méthode donnait des résultats irréguliers à cause principalement d'une mauvaise répartition de la charge. Par la suite tous les échantillons ont été préparés à l'aide d'un malaxeur.

- Incorporation et préparation des plaques.

Le malaxeur est balayé par un débit constant d'azote pour éviter tout phénomène d'oxydation. La température du malaxage est fixée à 200°C. A cet instant, on introduit rapidement la formulation (temps inférieur à une minute) et on laissera le malaxage s'effectuer pendant un certain temps (t).

Ensuite, les échantillons ont été moulés à la presse OLIER à 150°C, sous 200 bars, pendant 10 minutes. Les dimensions de chacune des plaques que l'on utilisera au cours des tests sont soigneusement standardisées à (120 x 3 x 140) mm³.

III - METHODE UTILISEE POUR L'ETUDE CINETIQUE DE L'APPARITION DE LA COUCHE CHARBONNEUSE.

Afin d'avoir une idée assez précise de la cinétique de formation de la couche charbonneuse, il faut pouvoir effectuer des prélèvements dans l'échantillon de polymère à différentes profondeurs sous la surface exposée

à la flamme. Cette opération présentait des difficultés techniques assez considérables. Nous avons préféré imaginer une manipulation dans laquelle le matériau serait porté en atmosphère oxydante pendant un temps variable à une température du même ordre de grandeur que celle qui est atteinte par la surface de l'échantillon en combustion établie. Une mesure préliminaire nous a permis de repérer grossièrement cette température. Pour cela, on enflamme un échantillon dans une atmosphère oxygène-azote correspondant à une concentration en oxygène égale à l'indice d'oxygène du matériau augmenté de un point, ceci afin d'obtenir une combustion stable. On enregistre en continu la température de la soudure chaude d'un microthermocouple noyé à mi-hauteur de l'éprouvette. Lorsque la surface du polymère en combustion arrive au niveau de la soudure on obtient une approximation grossière de la température de surface. Dans notre cas elle s'est révélée proche de 400°C.

Pour préparer à cette température des échantillons partiellement dégradés, on utilise le dispositif représenté par la figure -5-. Il est constitué d'un four vertical dans l'axe duquel il est possible de suspendre magnétiquement une nacelle contenant l'échantillon. L'ensemble du réacteur est balayé par un courant descendant de mélange comburant ayant la concentration appropriée en oxygène (IO + 1). On règle la température du four à 400°C, l'échantillon est introduit, et au bout d'un temps choisi à l'avance le courant est coupé dans la bobine. L'échantillon tombe alors dans la zone froide où il est récupéré pour analyse (IR, RPE et observation microscopique).

IV - METHODES D'ANALYSE.

1 - Infrarouge.

La spectroscopie infrarouge est une des techniques les plus largement utilisées dans le domaine de la chimie analytique. Le succès de cette technique résulte principalement dans la nature des renseignements obtenus à partir d'un spectre infrarouge et du fait qu'elle permet l'analyse de la plupart des échantillons qu'elle que soit leur origine ou leur état physique, ce qui n'est pas le cas avec d'autres méthodes analytiques. De

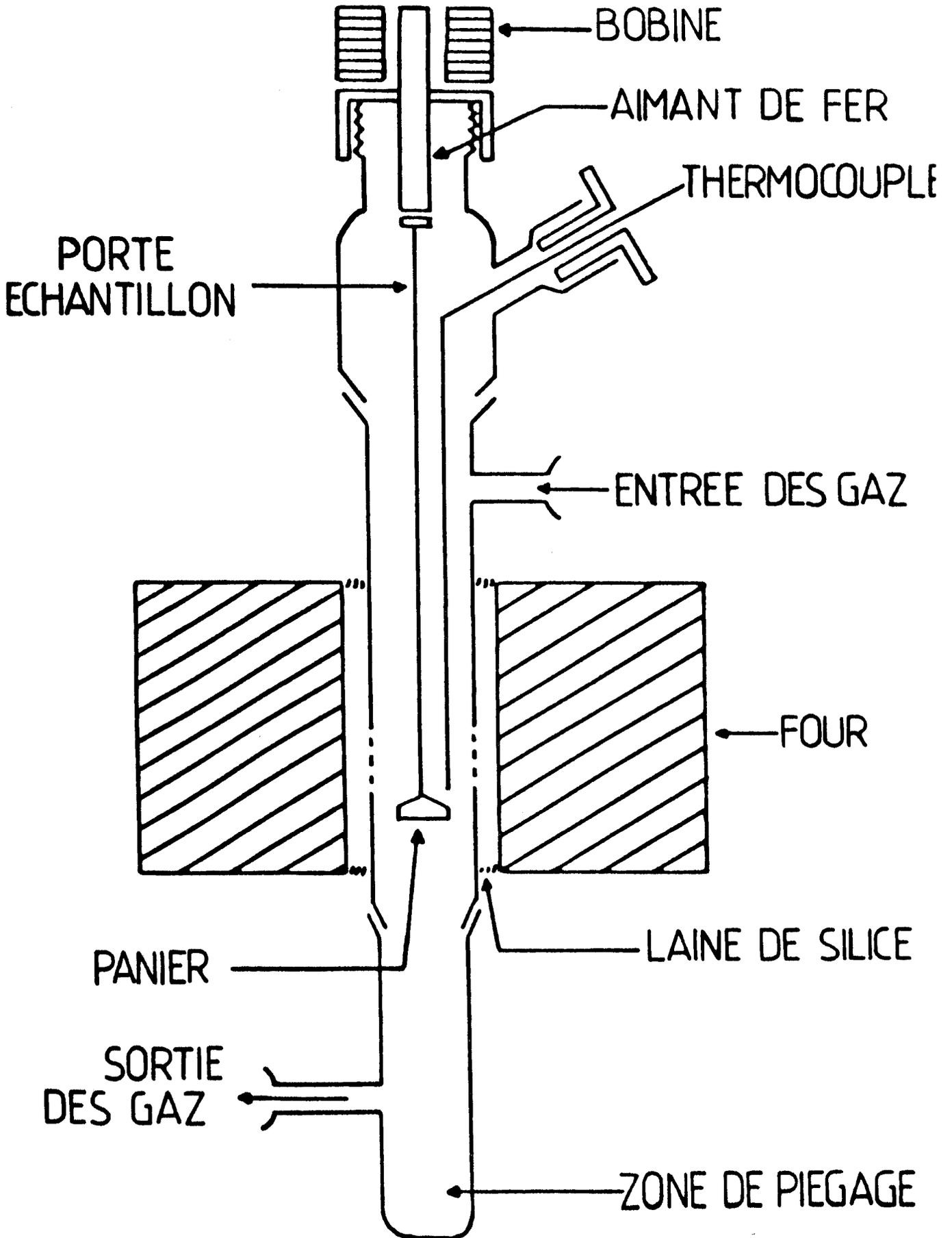


Figure -5

plus, l'infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) apparaît, par rapport à la spectroscopie IR conventionnelle, comme une technique très puissante et connaît à ce titre un développement très important.

Elle détecte et mesure simultanément toutes les fréquences d'où une très grande rapidité dans l'acquisition des données. Enfin, cette technique possède une très grande précision dans la calibration des longueurs d'onde, d'où son grand intérêt, surtout lorsqu'on cherche à détecter de très faibles différences, par exemple, le degré d'oxydation de deux échantillons possédant des structures chimiques similaires ou lorsqu'on travaille sur des échantillons très absorbants et hétérogènes tels que les résidus charbonneux des matériaux polymériques ignifugés.

L'appareil utilisé est un spectroscope IRS-113-V-Bruker. Pour la préparation des pastilles, les échantillons ainsi étudiés sont mélangés avec du KBr.

2 - La résonance paramagnétique électronique (RPE).

Les résidus charbonneux comportant de nombreux centres paramagnétiques (51, 52, 53), nous avons essayé de suivre la cinétique d'accumulation de ce résidu en dosant ces centres paramagnétiques, l'hypothèse faite étant que l'importance du résidu est proportionnelle à la concentration des centres paramagnétiques.

Cette technique s'est révélée particulièrement adaptée à l'étude des espèces paramagnétiques (catalyseurs, solides d'intérêt industriel, oxydes mixtes, composés impurs). Dans tous les cas, on obtient des spectres RPE de poudre qui sont la superposition des raies individuelles de chaque cristallite et dont l'interprétation est souvent délicate.

Celle-ci exige la connaissance de paramètres (tels que la constante de structure hyperfine, le facteur g de l'électron, la largeur et la forme des raies individuelles) parmi lesquels le facteur g , qui est l'un des plus importants, est lié à la symétrie de l'environnement des espèces paramagnétiques.

Pour cette analyse qui se voulait aussi quantitative que possible nous avons été amenés à choisir soigneusement les paramètres opératoires qui sont la puissance microonde (P) et l'amplitude de modulation du signal (A_m).

a) - Choix de la puissance microonde (P).

Envisageons le phénomène d'absorption de la puissance de la radiation micro-onde créant la transition entre deux niveaux Zeeman de population N_1 et N_2 . dans le cas d'équilibre de Boltzman, puisque $N_1 = N_2 \exp (g\beta H/kT)$, a lieu le passage de spins au niveau supérieur et le dépeuplement du niveau inférieur et on observe une absorption totale de la puissance de radiation. Cependant, lorsqu'on atteint un processus stationnaire où N_2 devient égal à N_1 , il ne se passe aucun changement dans le niveau de puissance : c'est le phénomène de saturation qui se produit lorsque la puissance micro-onde est trop grande.

Nous avons trouvé, dans nos conditions opératoires, pour l'espèce en étude (le carbone paramagnétique), la courbe de saturation (Fig. -6-). Ainsi, on observe que lorsque la puissance micro-onde (exprimée en milliwatt) augmente, l'amplitude du signal h croît d'abord linéairement (on est alors dans de bonnes conditions d'étude) jusqu'à atteindre un maximum et diminue finalement pour des puissances plus élevées. C'est ce phénomène, appelé saturation, qui crée un élargissement et une distorsion de la raie RPE.

Le choix s'est donc fixé sur la puissance $P = 1 \text{ mW}$, qui se localise dans la partie linéaire de la courbe et à la valeur la plus importante.

b) - Choix de l'amplitude de modulation H_m .

L'enregistrement du signal RPE se fait en utilisant, au lieu de la méthode directe de mesure du signal, la méthode de modulation du champ magnétique qui permet une augmentation du rapport signal/bruit. Elle consiste en la superposition d'un petit signal modulateur d'amplitude H_m à un champ magnétique H qui varie lentement et qui parcourt le domaine de la courbe de résonance.

A la sortie du détecteur apparaît un signal, à la fréquence du signal modulateur (100 KHz) ayant une amplitude qui varie proportionnellement à la pente de la courbe de résonance. La phase de ce signal diffère de 180° avant et après le sommet de la courbe de résonance, à la suite d'une démodulation de phase, on obtient la dérivée de la courbe d'absorption. Lorsqu'on augmente l'amplitude du champ modulateur H_m , on

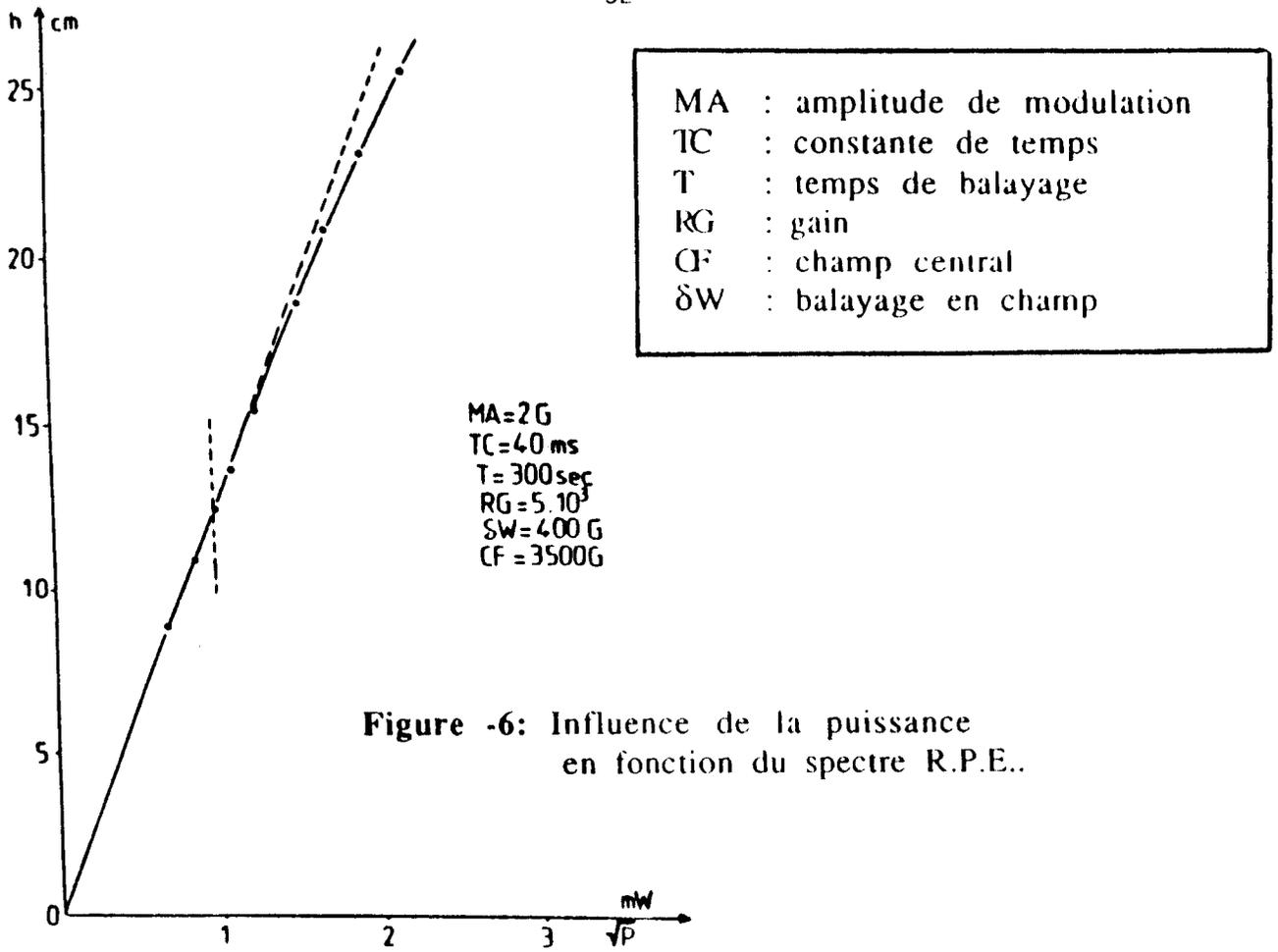


Figure -6: Influence de la puissance en fonction du spectre R.P.E..

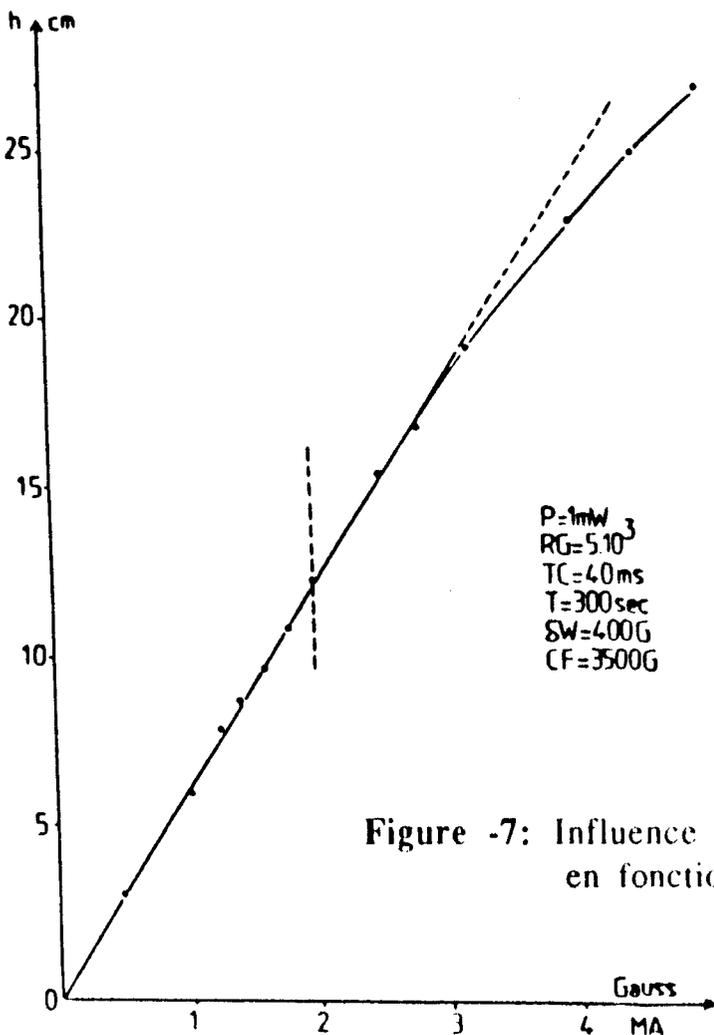


Figure -7: Influence de l'amplitude de modulation(Hm) en fonction de la hauteur du spectre R.P.E..

remarque une augmentation du signal jusqu'à une limite, mais parallèlement à cette augmentation augmentent aussi les distorsions de la courbe d'absorption. Il s'agit donc de déplacer dans des conditions d'étude pour lesquelles l'amplitude du signal RPE croît linéairement avec l'amplitude de modulation H_m (56).

Etant donné que l'aire du signal est proportionnelle à l'amplitude de modulation comme on peut le constater dans le cas de nos formulations (Fig. -7-), le choix de ce facteur pour la détection et la mesure quantitative du carbone paramagnétique est fixe avec $H_m = 2$ gauss.

3 - Microscopie électronique à balayage (M.E.B).

Nous avons utilisé un microscope (Marque : JED 100 CX) dont la résolution est de 100 Å, le grandissement pouvant varier de quelques unités à 50 000 ou 100 000. Cette technique présente en outre l'avantage de permettre l'examen d'échantillons massifs avec une très grande profondeur de champ, dont la seule préparation éventuelle se réduit à une métallisation (57, 58, 59, 60).

Le but de son utilisation était de contrôler la répartition homogène de l'additif au sein du matériau polymérique en combustion et la microporosité du résidu charbonneux.

4 - Etude de la surface par B.E.T.

Pour mieux étudier la structure poreuse du résidu charbonné formé au cours de la combustion de nos matériaux, nous avons utilisé la technique de BET par adsorption.

C'est sur l'adsorption physique que ce sont basées les principales méthodes de mesure de la surface spécifique. Elles sont fondées sur la détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption physique, c'est à dire le volume adsorbé en fonction de la pression d'équilibre, le solide étant maintenu à température constante. La première de ces méthodes de mesure des aires spécifiques a été mise au point par BRUNAUER, EMMETT et TELLER (BET) (61).

Pour nos échantillons nous avons utilisé la méthode de BET à un point. Il s'agit au fait d'une alternative à la méthode BET générale. Elle

est basée sur le fait que l'ordonnée à l'origine de la courbe BET est généralement négligeable par rapport à la pente (62).

La mesure de la surface spécifique (5) revient à la détermination, à partir de l'isotherme d'adsorption physique, du volume de gaz absorbé correspondant au recouvrement monomoléculaire (V_m). Connaissant le nombre de molécules constituant la monocouche, l'aire occupée par une molécule de l'adsorbat (A_m) et la masse d'échantillon (M) on déduit la surface spécifique (63).

V - CONCLUSION.

Dans le but de caractériser au mieux les performances prévisibles de notre matériau ignifugé d'une part, et de tenter de comprendre le mécanisme d'action de l'ignifugeant, d'autre part, nous avons diversifié au maximum les techniques d'évaluation de la résistance à la combustion ainsi que les techniques analytiques.

De cette manière, l'ensemble des résultats obtenus présente des garanties maximales de fiabilité, même si en définitive c'est en situation réelle dans son véritable domaine d'utilisation que l'on peut finalement apprécier les qualités de résistance au feu d'un matériau.

REFERENCES

- 1 - JOLLES Z.E. et JOLLES G.I.,
Plastics and polymers, 1972, 40, 329.
- 2 - BOLLAND J.L.,
Quart. Rev., 1949, 3, 1.
- 3 - FRANCK C.E.,
Chem. Rev., 1950, 46, 155.
- 4 - BATEMAN L.,
Quart. Rev., 1954, 8, 147.
- 5 - GRANDMONTAGNE B.,
Thèse Bretagne, 1988.
- 6 - BRADY D.G., MOBERLY C.W. et NORELL J.R.,
J. Fire and Retardant, Chem., 1977, 4, 150.
- 7 - WOODS W.G., BORAX U.S.,
Res. Corp. Anahirm ((A) Déc. 1967.
- 8 - SCHMIDT W.G.,
Trans. J. Plastic. Int., 1965, 33, 247.
- 9 - PIECHOTA. H.,
J. Cellular. Plastics, 1965, p. 186.
- 10 - SIMMONS R.F., WOLFHARD H.W.,
Trans. Faraday. Soc., 1955, 51, 1211.
- 11 - MARTIN F.J.,
Combustion and Flame, 1968, 12, 155.
- 12 - FACTOR A.,
J. Chem. Educ., 1974, 51(7), 453.
- 13 - BROSSAS J.,
2^{ème} Colloque sur l'ignifugation des polymères, Lille, 23-24 Sept.
1987.
- 14 - KONDRAT'EV U.N.,
Chemical kinetics of gaz reaction, Perganmon Press Londres 1966.
- 15 - BRADLEY J.N.,
Flame and Combustion phenomena. Methren Londres 1969.
- 16 - HINDERSINN R.R. et WAGNER G.M.,
Fire retardancy, in Encyclopedia of polymer science and technology,
1967, 7, 1.

- 17 - MONTAUDO G. et coll.,
J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1983, 21, 3361.
- 18 - MIKROYANNIDIS J.A. et DEMETRIUS A., KOURTIDES,
J. of Applied. Poly. Sci., 1984, 29, 941.
- 19 - CAMINO G.,
1^{er} Colloque francophone sur l'ignifugation St Denis Sept. 1985.
- 20 - BRADY J.A., MOBERLY G.W., NORELL J.R. et WALTERS H.C.,
J. of Fire Retardant. Chem., 1987, 4, 150.
- 21 - FRIDMAN R. et LEWY G.W.,
Techn. Rept., 56, 568, ASTIA. Doc. NAD 110685.
- 22 - HEINHORN I.N.,
J. Macromol. Sci. Rev. Polys., Technol., D1, 1971, 2, 120.
- 23 - DELMAN A.D.,
J. Macromol. Chem., 1969, 3(2), 281.
- 24 - BAILLET C., DELFOSSE L. et ANTONIK S.,
Fire and Materials, 1978, 2(3), 132.
- 25 - DELFOSSE L.,
Thèse, Université de Lille 1973, CNRS AO 8147, pp. 105-115.
- 26 - FENIMORE C.P., JONES G.W.,
J. Phys. Chem., 1961, 65, 2200.
- 27 - ASEEEVA R.M., ZAIKOV G.E.,
Inst. of Chem. Physics, USSR. Acad. of Sci 117334, Moscou
Kosygginastr. tr.
- 28 - ABBOTT
Bromine compound LTP, Customer Letter, Nov. 1986.
- 29 - AUT. ZINGER.,
Poland and Knutson, Annual Rev. of Pharmacology and Toxicology
1982.
- 30 - LYONS J.W.,
The Chemistry and uses of fire retardants, J. WILEY. N.Y. 1970.
- 31 - CHAN S., VANPEE M.,
Dep. Chem. Eng. Univ. Massachussets, USA, Chem. Phys. Processes.
Combust., Paper 36, 1983.
- 32 - MARTIN F.J. et PRICE K.R.,
J. Appl. Poly. Sci., 1968, 12, 143.
- 33 - ISSACS J.L.,
J. Fire and Flammability, 1970, 1, 36.

- 34 - CLEMENT J.C.,
Thèse Univ. Bretagne 18 juin 1975.
- 35 - HASTIE J.W.
J. Res. Nation. Bur. Stand., 1973, 77, 733.
- 36 - FACTOR A.,
J. Chem. Educ., 1974, 51(7), 453.
- 37 - SEVERINI et col.,
Poli. Paint Colour J., 1987, 177, 394.
- 38 - CAMINO G.,
Poly. Degr. Stabil., 1985, 12, 2.
- 39 - CAMINO G.,
Poly. Degr. Stabil., 1985, 12,13.
- 40 - CAMINO G.,
Poly. Degr. Stabil., 1985, 12,28.
- 41 - HEIEH Y., YEH K.,
Univ. California Davis USA., Org. Coat. App. Polym. Sci. Proc.,
1981, 46, 544.
- 42 - PITTS J.J., SCOTT P.H. et POWELL D.G.,
J. Cell. Plastics, Janvier 1970, p. 635.
- 43 - HASTIE J.W. et Mc BEE C.L.,
The Antimony Halogen system, Inorg. Chem. Sect., Inst. for
Materials Research, N.B.J. Washington D.C. 20234.
- 44 - GOLDBRUM,
S.P.E. Journal, Fév. 1969, 25-50.
- 45 - HINDERSINN R.R.,
Effect of phosphorus and chlorine on flammability of polymeric
materials, polymer confer, series on flammability characteristics
of polymeric materials, Wayne State University, 1966.
- 46 - YUVAL HALPERN.,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1984, 23, 233.
- 47 - Le comportement an feu des matières plastiques, Oct. 1982
(TR1.072)..
- 48 - LUCQUIN M.,
Groupement de promotion pour la connaissance des plastiques, 24-26
Nov. 1976, p. 77.
- 49 - BAILLET C., DELFOSSE L. et LUCQUIN M.,
Bull. Soc. Chem., 1974, 1-2, 50.

- 50 - BAILLET C., DELFOSSE L.,
Congr  International sur l'ignifugation des matières plastiques du
bois et des textiles, Bratislava, 1974, p. 288. Dom. Technicity SVS
Bratislava Kocel'ova 17.
- 51 - GERARD K. et COLLINS R.L.,
Rubber World, Nov. 1958, p. 219.
- 52 - ANTONOWICZ K., ORZESZKO S., ROZPLOCH F. et SZCZVREK T.,
Carbon, 1987, 5, 261.
- 53 - MROZOWSKI S. et GUTSZE A.,
Carbon, 1977, 15, 335.
- 54 - ROZWADOWSKI M. et GUSTEN H.,
Carbon, 1976, 14, 169.
- 55 - MICHEL.CHE, VEDRINE J. et NACCACHE C.,
Institut de Recherches sur la catalyse, CNRS - Villeurbane, 1968,
p. 579.
- 56 - VANDOOREN J. et VAN TIGGELEN P.J.,
18th Symposium on Combustion, Waterloo 1980.
- 57 - HEARLE J.W., SPARROW J.T. et CROSS P.M.,
The use of scanning electron microscope. Pergamon Press, N.Y. 1972.
- 58 - OATLEY C.W.,
The scanning electron microscope, University Press, London, 1972.
- 59 - REIMER L. et PFEFFERKORN G.,
Raster - Elektronen - Mikrotopie. Springer Verl., Berlin (RFA),
1973.
- 60 - Scanning electron microscopy Proc. Ann. Symp. IIT. Res. Inst.,
Chicago. Tous les ans   partir de 1968.
- 61 - BRUNAUER S., EMMETT P.H. et TELLER E.,
J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 309.
- 62 - PATRICK G., ANKERSMIT FRANCE S.A., Octobre 1986.
- 63 - LINSEN B.G.,
Physical and Chemical Aspects of adsorbents and catalysts, Academic
Press, 1970.

CHAPITRE II

CHAPITRE - II -

1^{ère} PARTIE

ACTIVITE IGNIFUGE D'UNE RESINE PHENOLIQUE SUR LE POLYETHYLENE.

* * * * *

I - INTRODUCTION.

L'idée initiale de cette recherche était d'utiliser les résines formophénoliques comme matériaux résistants à la flamme. Pendant l'exposition à une source de chaleur, les résines phénoliques tendent au charbonnement. Elles forment un écran lors de la combustion à plus haute température en donnant aussi du H₂O et CO₂ (1).

Ce sont ces deux phénomènes que nous voulons exploiter pour tenter d'améliorer l'ignifugation du polyéthylène.

MALYGIN et TRIFONOV(2) ont montré que les résines phénoliques possèdent des bonnes propriétés physiques et chimiques, une bonne résistance aux hautes températures et peuvent être des bons retardateurs de flamme si leur distribution au sein du polymère est bonne.

KURYLA et PAPA (3) confirment l'effet ignifugeant des résines phénoliques surtout lorsqu'un dérivé phosphoré est inclus dans sa chaîne polymérique, (exemple l'acide phénoxyméthylphosphorique condensé avec le formaldéhyde (4)). De même EDWARD et PETERS (5) montrent dans le cas du

polystyrène un effet de synergie entre la résine formophénolique et le phosphore rouge. On obtient une meilleure ignifugation. D'autres auteurs remarquent des interactions entre la résine, le phosphore rouge et le polymère (6).

Cependant, au cours d'essais préliminaires, nous avons utilisé une résine formophénolique ((Norsophen 1203) qui présentait des propriétés déstabilisantes (7). Le résidu charbonneux était présent mais sa structure était telle qu'il servait de mèche au cours de la combustion pour la phase fondue du polymère.

Nous avons donc décidé de rechercher une résine ayant un point de fusion assez bas permettant d'atteindre une bonne homogénéité lors de l'incorporation au polyéthylène et se situant dans la gamme de température de fusion, aussi bien du polyéthylène que des dérivés phosphorés, qui sera notre second additif amenant des propriétés ignifugeantes : d'où l'idée d'utiliser un phénol substitué, (exemple le para-crésol). La résine a été préparée par polycondensation du para-crésol et du formaldéhyde.

II - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION.

1 - Généralités.

La polycondensation d'un dérivé phénolique du formaldéhyde peut se produire de deux manières différentes (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14). Il en résulte des résines de structures et des propriétés particulières qui déterminent leurs applications. La première voie est une catalyse alcaline donnant naissance aux résols, ces produits sont très utilisés en tant que colles, pour la fabrication des panneaux ou celles des stratifiés, etc... parce qu'ils se réticulent par simple augmentation de la température.

La seconde voie est une condensation en milieu acide. C'est une réaction très rapide et exothermique, on obtient des oligomères solides de coloration brune. Ces produits sont fusibles. C'est suivant cette dernière méthode que nous avons préparé la résine à base du para-crésol (polypara-crésolformaldéhyde).

2 - Synthèse.

La synthèse de la résine (R) à base du para-crésol en milieu acide (NOVOLAK) est effectuée par différentes procédures (15, 16, 17, 18) et conduit à des oligomères à chaînes linéaires. Cette réaction est très exothermique. MANEGAL (19) a pu trouver l'enthalpie de la réaction qui est de l'ordre de 81,1 à 82,3 KJ/mole en utilisant 37 % d'une solution aqueuse de formaldéhyde pendant que la solution du para-crésol en milieu acide est mise sous reflux. La préparation typique de cette résine est la suivante.

On utilise un ballon à trois cols équipé d'un agitateur mécanique étanche avec une vitesse d'agitation de 300 à 500 tours/minute et muni d'un condenseur à reflux. Le chauffage est réalisé par l'intermédiaire d'un bain d'huile avec un contrôle de température. On charge, par du para-crésol (99% pureté), 162 g (1,5 mole) de H_2SO_4 . Le chauffage continue jusqu'à 100 à 102°C, à cette température on introduit le formaldéhyde (37% aqueux) 85,05 gr. (1,05 mole).

La réaction est très exothermique et continue sous reflux pendant 20 à 30 minutes juste après l'addition du formaldéhyde. Ensuite, le condenseur est remplacé par une colonne à distiller sous pression réduite de 488 mbar pour éliminer l'eau et le formaldéhyde en excès.

La résine (R) obtenue en masse est broyée, séchée à l'étuve à 60°C sous vide. Son point de fusion est de 75°C (20). Elle est soluble dans les alcools, les éthers, le DMSO et $CHCl_3$.

3 - Caractérisations.

La résine formopara-crésolique (notée : R) est étudiée par :

- RMN - 1H
- RMN - ^{13}C
- Spectrométrie de masse.

Le spectre du RMN - ^{13}C de la résine est mesuré et les déplacements chimiques des différents carbones sont comparés avec le produit de la réaction du para-crésol sur le formaldéhyde. L'analyse par RMN du proton est aussi utilisée afin de trouver une corrélation entre la structure de la résine et ses propriétés physiques. Cependant dans le

spectre du proton, on trouve souvent un recouvrement des déplacements chimiques, ce qui rend l'analyse plus difficile (21).

Enfin, une étude en spectrométrie de masse est utilisée afin de bien identifier les différentes structures possibles ainsi que les oligomères formés.

a) - RMN - ^{13}C .

L'analyse en RMN - ^{13}C , nous a permis de trouver les informations sur les différents carbones car le carbone est le principal atome du squelette de la résine et le champ normal des déplacements chimiques en ^{13}C est large.

La résine est solvatée dans CDCl_3 . Le spectre du ^{13}C des différentes macromolécules a donné un pic à 20,1 ppm correspondant au groupement méthyle ; un pic à 32,5 ppm est dû au pont méthylène entre les différents cycles aromatiques. Les autres pics entre 120 et 150 ppm correspondent aux différents carbones des deux cycles benzéniques à l'extrémité de la chaîne macromoléculaire (Fig. 1).

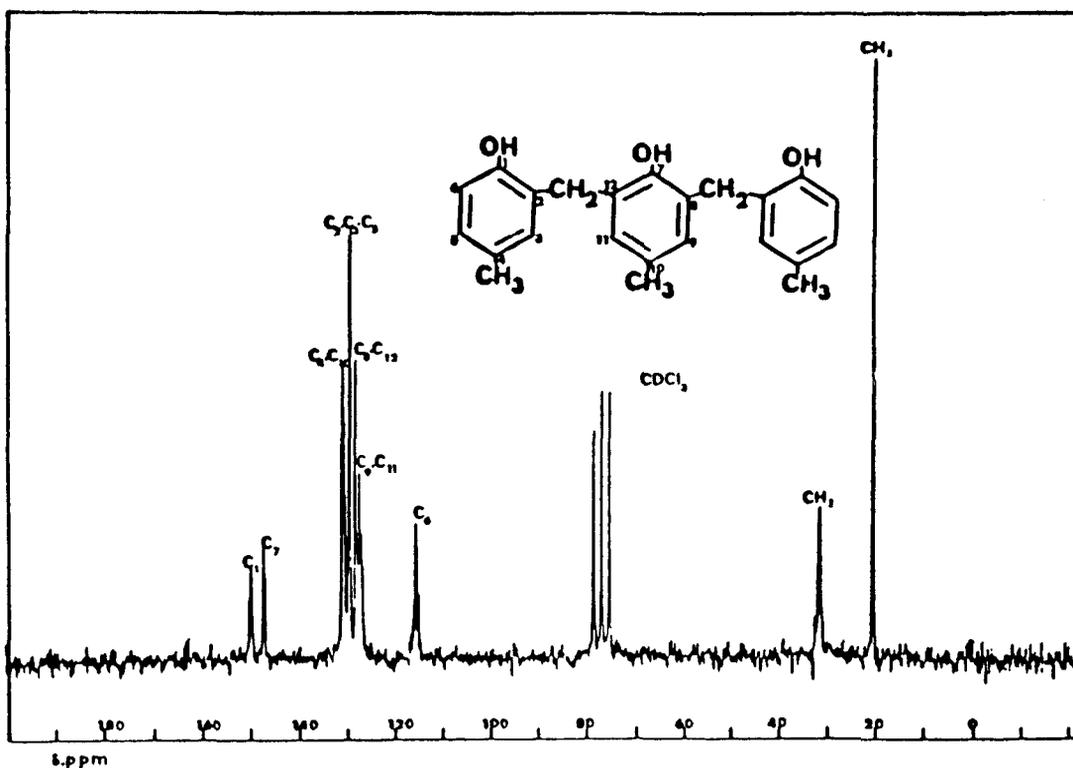


Figure -1: Spectre R.M.N. ^{13}C du polypara-crésolformaldéhyde.

b) - RMN - ¹H.

Le produit de condensation de la résine diffère par le nombre de cycles aromatiques, qui sont liés par un pont d'un groupement méthylène. BROCKMAN et col. (22) ont montré que seuls les groupements méthylène qui sont formés résultent de la condensation du para-crésol et du formaldéhyde et il n'y a pas de formation de groupement éther (23, 24). Le spectre obtenu avec notre produit est représenté sur la figure -2-.

Ce spectre du RMN - ¹H dans CDCl₃ a donné lieu à une intégration de 8 protons. Le pic à 2,21 ppm à trois protons correspond au groupement méthyle du p-crésol, le pic à 3,8 ppm correspond aux deux protons du pont méthylène. Enfin un large pic à 6,0 ppm est dû aux protons aromatiques du cycle situés à l'extrémité de la chaîne à trois protons.

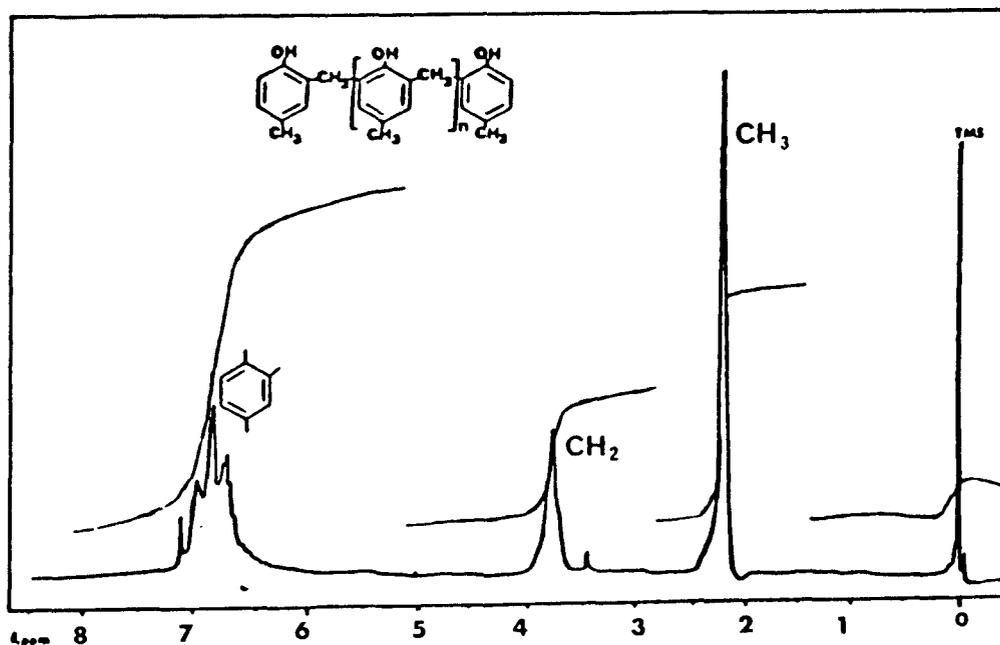


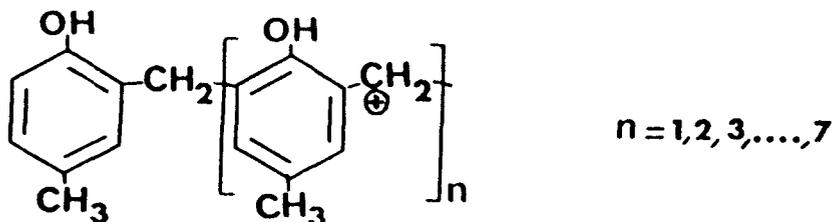
Figure -2: Spectre R.M.N. ¹H du polypara-crésolformaldéhyde.

c) - Spectrométrie de masse (S.M.).

Cette technique, nous a permis de connaître la masse des différents oligomères formés par l'intermédiaire des différentes fragmentations.

La figure -3- représente le spectre de masse obtenu.

Les pics à 241, 361, 481, ..., 961 correspondent aux fragments des ions moléculaires suivants :



Les pics à 467, 588,... 948 correspondent aux ions parents des différents fragments avec un maximum d'abondance à $n = 5$.

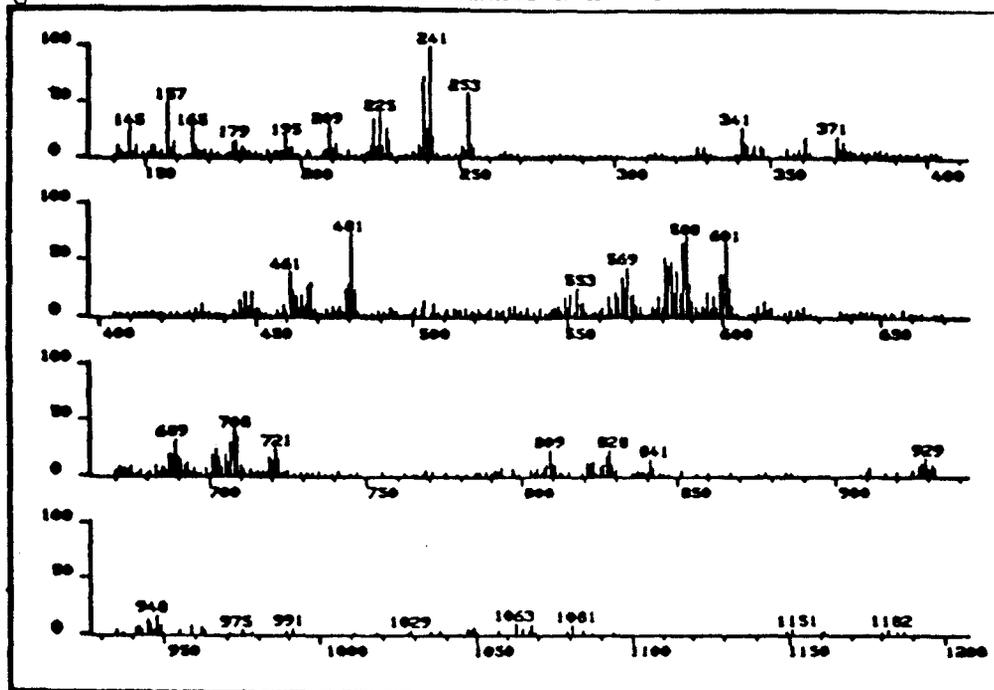
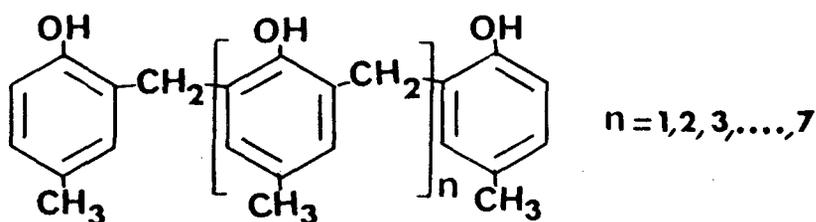


Figure -3: Spectre de Masse du polypara-crésolformaldéhyde.

D'après ces différentes analyses spectrales au moyen des trois techniques (RMN - ^{13}C , RMN - ^1H et S.M), nous avons pu identifier la structure de la résine (R) qui est la suivante :



Ayant synthétisé cette résine (R), nous allons tenter de mettre en évidence ses éventuelles propriétés ignifuges sur le polyéthylène. Elle sera donc incorporée seule au matériau. Dans une autre partie du travail, nous étudierons les améliorations apportées par la présence d'un dérivé phosphoré. Les méthodes d'appréciations de l'ignifugation que nous utilisons sont, comme nous l'avons déjà signalé, la mesure de l'indice d'oxygène, la thermogravimétrie et la mesure de la température d'autoinflammation.

III - ACTION IGNIFUGE DE LA RESINE (R) EMPLOYEE SEULE.

La dégradation thermique d'une macromolécule débute lorsque la température de rupture de ses liaisons les plus fragiles est atteinte. Il est donc nécessaire de connaître l'effet que peuvent avoir ces transformations chimiques de la résine au sein du polyéthylène. Nous avons préparé quatre formulations contenant 10, 16, 20 et 30% en poids de résine dans le polyéthylène avec des plaques de (0,3 x 12 x 15) cm³ afin d'avoir des éprouvettes à la norme définie pour la mesure de l'indice d'oxygène et les autres tests d'inflammabilités.

La résine (R) est broyée le plus finement possible afin d'obtenir une bonne homogénéité lors de son mélange avec le polyéthylène à 120°C (le point de fusion du P.E est de 106°C). Nous avons utilisé une presse hydraulique munie de deux plateaux chauffants avec contrôle de température et de la pression. Les différentes formulations sont mélangées au moyen d'un mortier avant qu'elles soient introduites sous presse.

1 - Indice d'oxygène.

La figure -4- représente la variation de l'indice d'oxygène en fonction du pourcentage massique d'additif (R) dans le polyéthylène.

Nous remarquons que l'indice d'oxygène croît avec le pourcentage massique de la résine (R) ; il atteint la valeur 22,5 avec 20% en poids seulement de résine. Au delà de ce pourcentage, on remarque une légère amélioration pour cette grandeur avec une tendance asymptotique.

Nous avons reporté à titre de comparaison l'influence de la résine N 1203, une résine à base de phénol et de formaldéhyde en présence de l'acide para-toluène sulfonique (APTS), sur le polyéthylène. L'amélioration obtenue, bien qu'insuffisante, est nette. On remarque au cours de la mesure de l'indice d'oxygène la formation d'un résidu charbonneux plus ou moins important favorisant l'extinction de la flamme ; la présence de la résine (R) dans le polyéthylène confère apparemment une certaine résistance à la combustion.

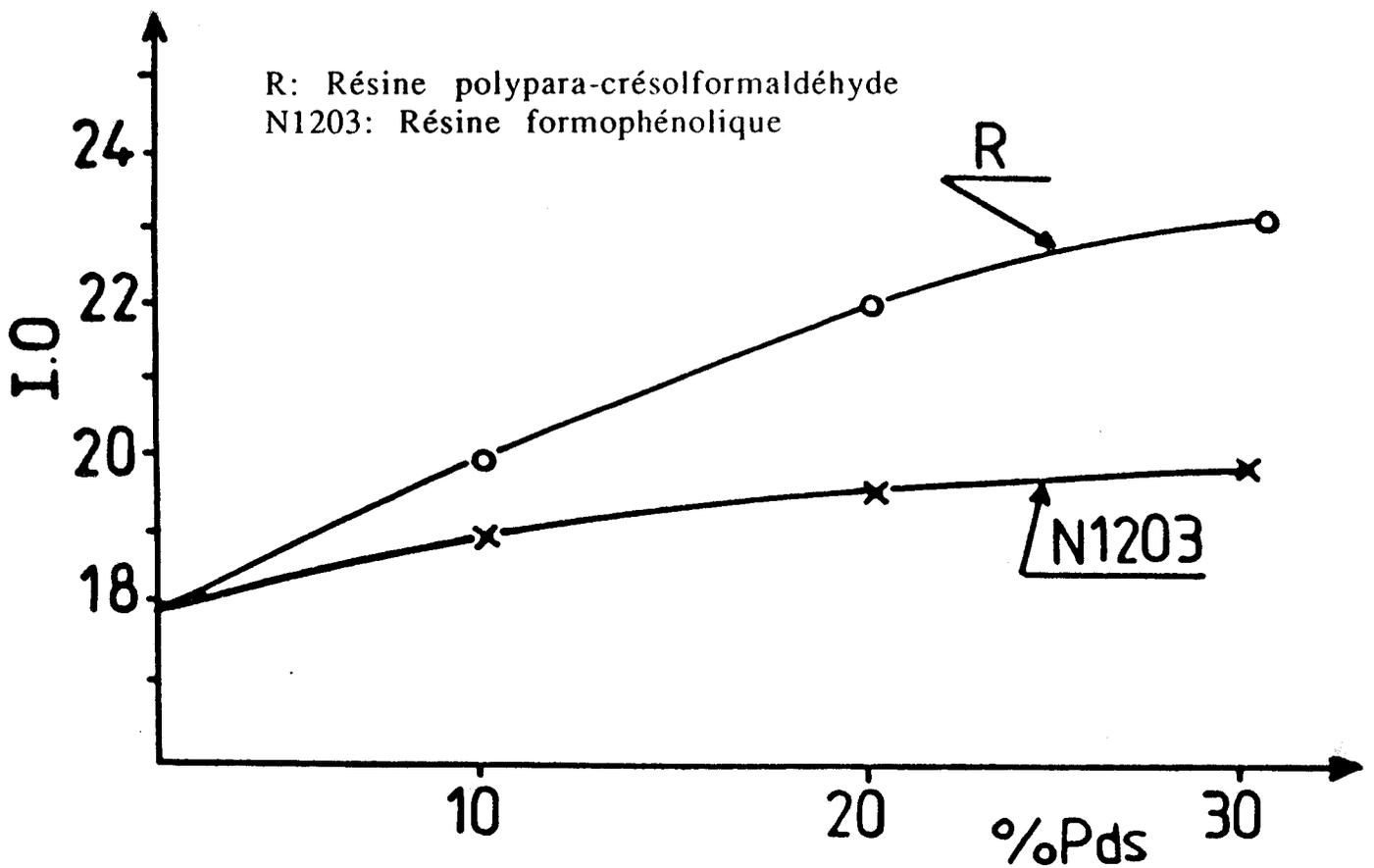


Figure -4: Indice d'oxygène du mélange PE: R(o) et N1203(x).

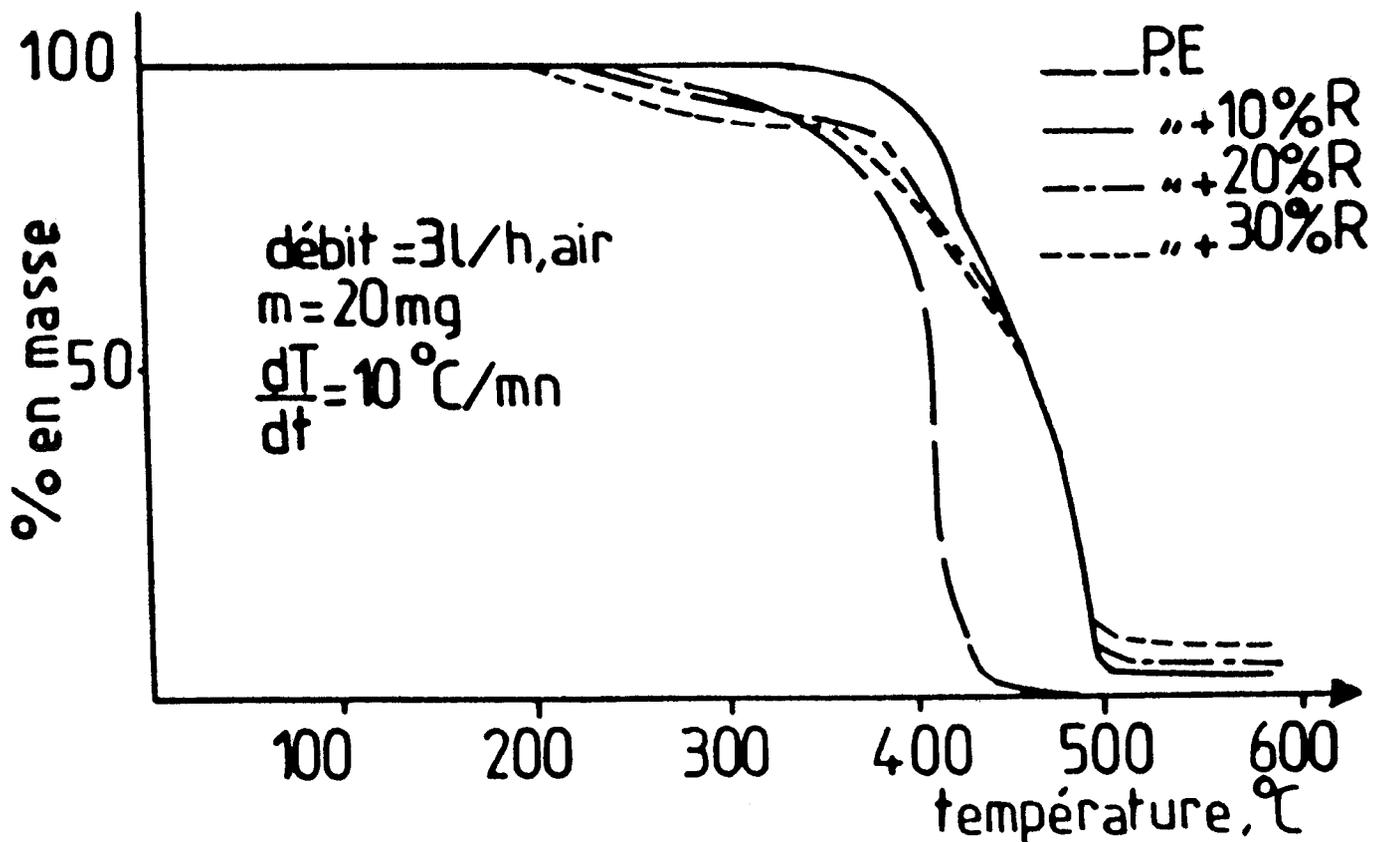


Figure -5: TG du PE et mélange PE avec 10, 20 et 30%- de polypara-crésolformaldéhyde(R).

2 - Thermogravimétrie vraie.

L'étude en thermogravimétrie (T.G) des différents échantillons nous a permis d'obtenir les thermogrammes représentés sur la figure -5-. L'effet le plus immédiatement visible est que la teneur de 10% en poids de résine (R) dans le polyéthylène permet une stabilité thermique notable du matériau et l'échantillon ne perd plus de masse jusqu'à 385°C où débute la dégradation.

Le polyéthylène pur est thermiquement stable jusqu'à 250°C seulement. On remarque aussi (non représenté) un phénomène exothermique très important avec le polyéthylène à 400°C mais qui n'existe pas en présence de la résine. A 400°C, la perte de masse est de 5% seulement avec le matériau présentant 10% en poids de résine, mais à cette même température la perte est de 20% dans le polymère de base. On note aussi, qu'à partir de 20% en poids de résine dans le polyéthylène une destabilisation se produit au delà de 200°C, qui se traduit par une perte de masse de 10% suivie d'un palier qui s'accroît avec l'accroissement de la charge. Le phénomène de dégradation reprend à 380°C et à 370°C pour les matériaux ayant respectivement 20 et 30% en poids de résine dans le P.E.

Enfin, nous remarquons la formation d'un résidu charbonneux proportionnel aux différents pourcentages d'additifs.

3 - Température d'autoinflammation.

Les différents échantillons ainsi préparés sont étudiés par autoinflammation. La figure -6a- représente la variation de la température d'autoinflammation (θ) en fonction du pourcentage massique de résine (R) dans le P.E.

On remarque d'après les différents pourcentages de résine utilisés que l'effet ignifugeant mesuré ainsi est faible. On note un accroissement de 30°C seulement avec 10% en poids dans le polymère de base. Mais au delà de ce taux, l'accroissement de la température d'autoinflammation est encore plus faible.

Le délai d'autoinflammation, défini comme étant le temps qui sépare la mise en contact de l'échantillon avec la source de chaleur et le milieu

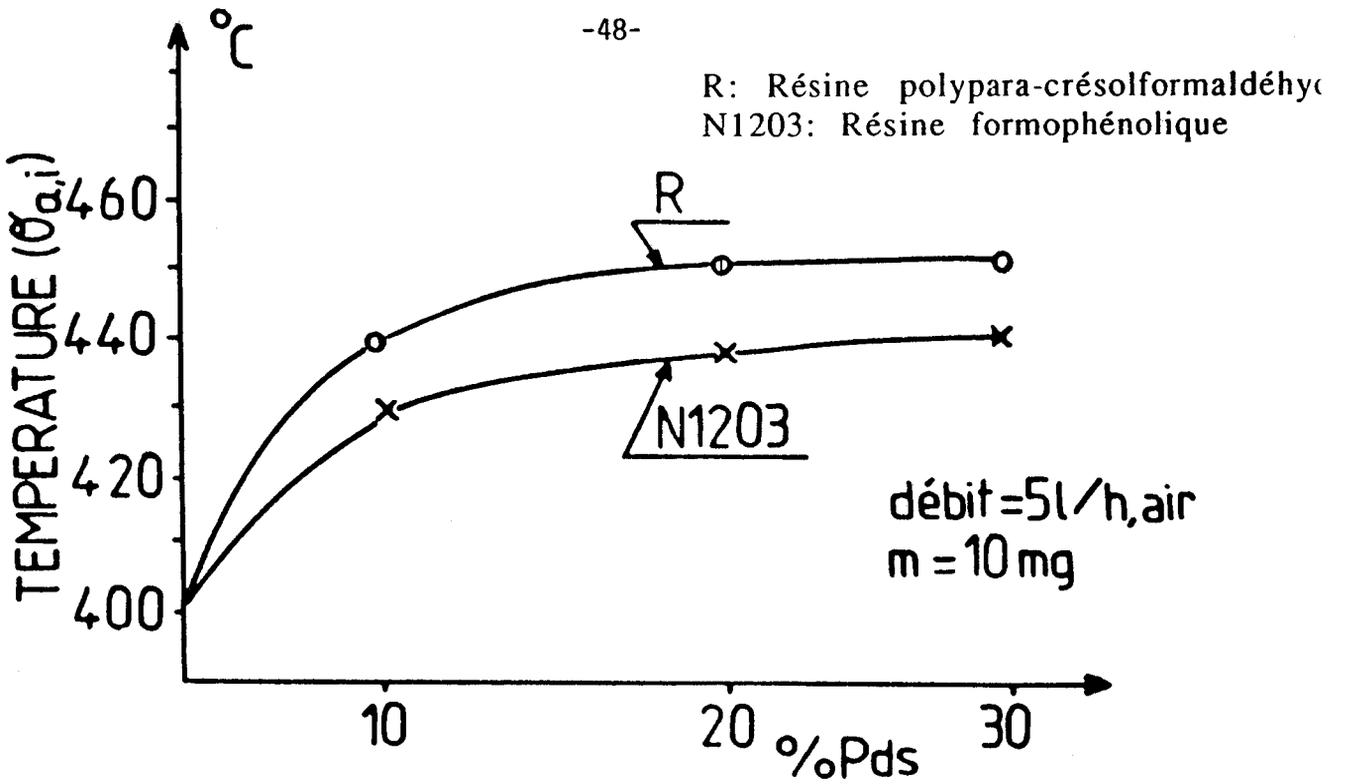


Figure -6a: Température d'autoinflammation du mélange PE: R(o) et N1203(x).

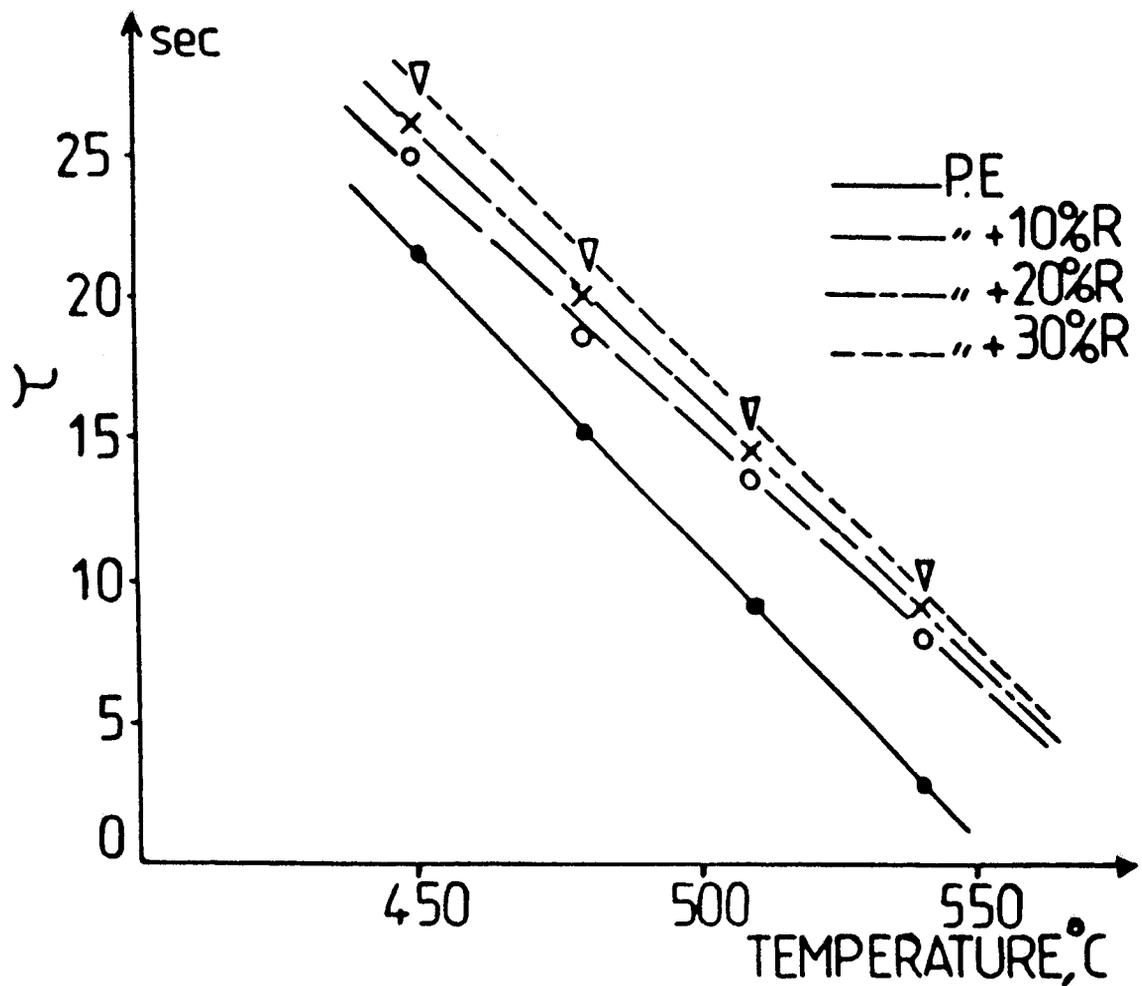


Figure -6b: Variation du délai d'autoinflammation(τ) en fonction de la température.

oxydant et l'apparition de la flamme, est un paramètre important. Les courbes représenteront le délai (τ) en fonction de la température, $T = f(\tau)$, sont données sur la figure -6b-. La résine retarde donc l'apparition de la flamme.

Ce phénomène est marqué surtout avec le matériau ayant 10% en poids de résine. Au delà de ce pourcentage on n'observe plus une manifestation supplémentaire de l'additif (figure -6c-).

Sur la figure -6b- sont reportées les droites représentant la fonction $\tau = f(T)$ pour échantillons étudiés ; la vitesse de la réaction est fonction de la température et selon la loi d'Arrhénius, on a :

$$V = K e^{-E/RT}$$

Le délai étant inversement proportionnel à la vitesse globale, on peut écrire :

$$1/\tau = K' e^{-E/RT} \quad \text{avec } R = 8,31 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{et } \text{Lg } 1/\tau = \text{Lg } K' - E/2,3R \cdot 1/T$$

$$\text{d'où } \text{Lg } (\tau) = E/2,3R \cdot 1/T - \text{Lg } K'$$

Le tracé de ces courbes donne des droites, représentées sur la figure -6d-, dont les pentes nous permettent de calculer E, énergie globale d'activation de la réaction et les résultats obtenus avec les différents échantillons sont reportés ci-dessous :

	Polyéthylène	P.E + 10% Résine	P.E + 20% Résine	P.E + 30% Résine
r	0,955	0,99	0,986	0,989
P = E/2,3R	5,515	3,070	2,998	2,849
E en Kj/mole	105,4	58,6	57,3	54,45

r = coefficient de corrélation
P = pente des courbes

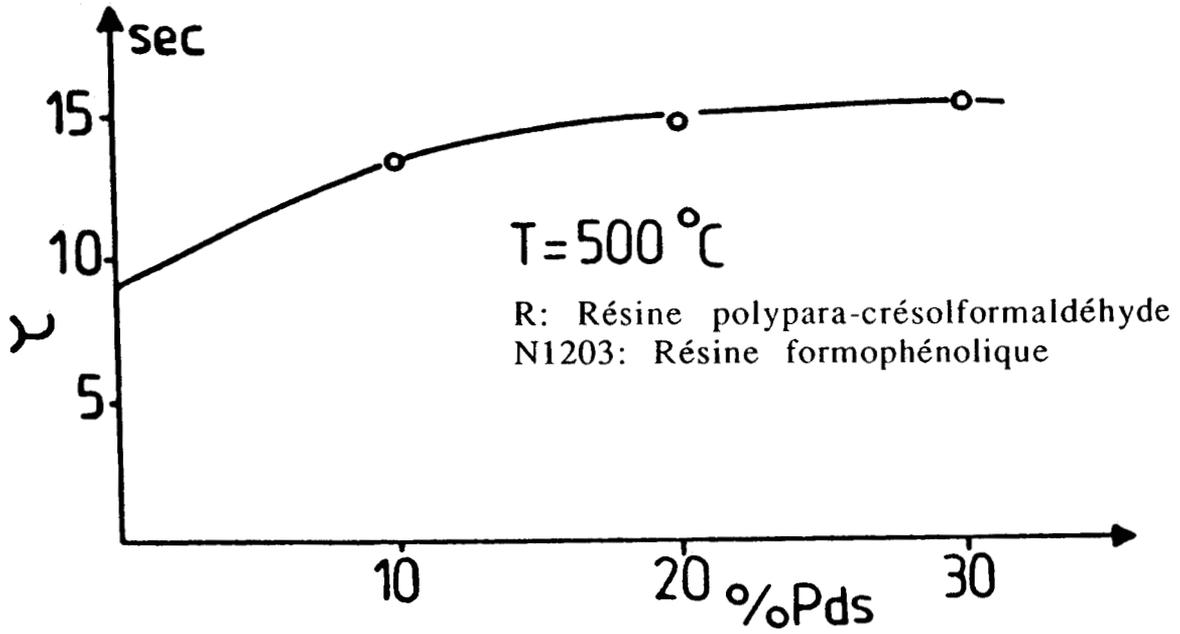


Figure -6c: Variation du délai d'autoinflammation(τ) en fonction du pourcentage d'additif R.

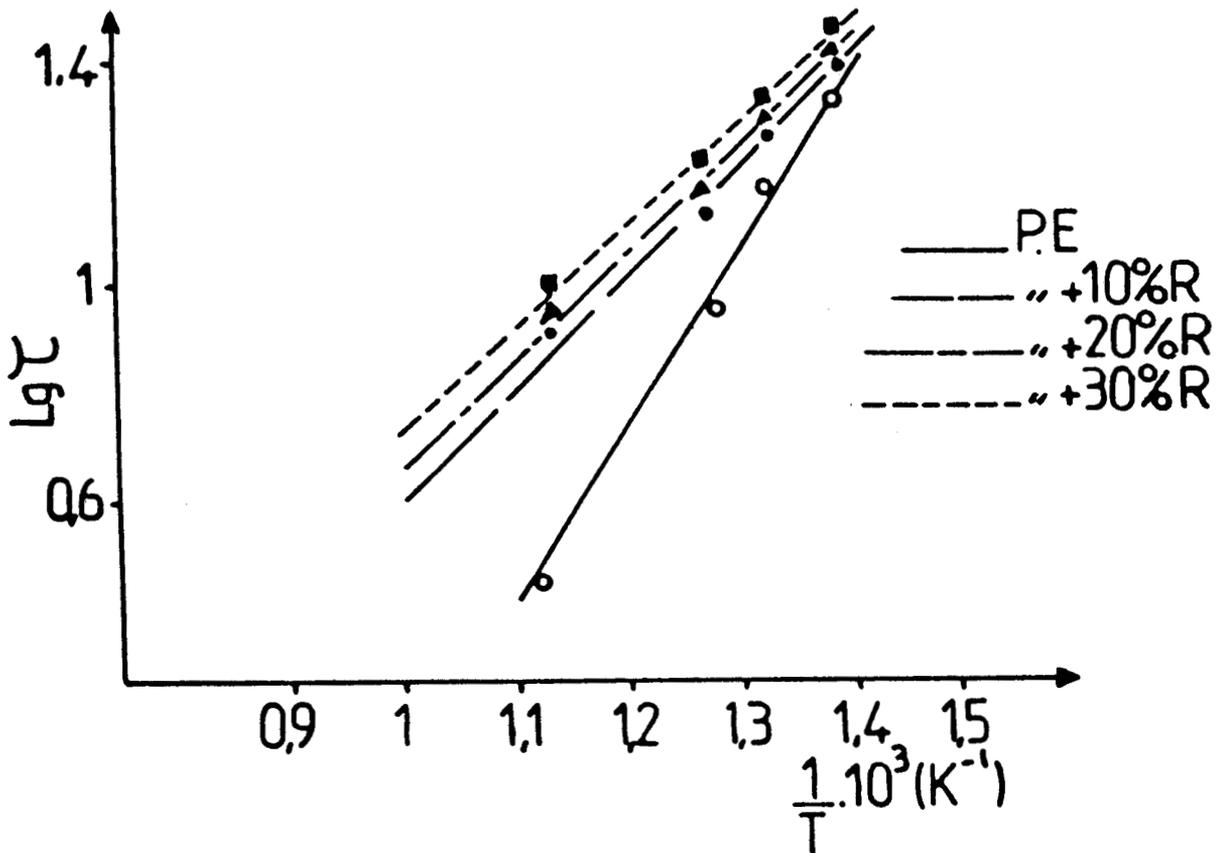


Figure -6d.

D'après ce tableau, nous remarquons que l'énergie globale d'activation est plus faible pour les échantillons chargés, et décroît lorsque le taux de charge augmente. Ce résultat surprend dans la mesure où le rôle ignifugeant de cette charge a bien été confirmé par les autres tests (I.O., TG, θ_{ai}). Ceci laisse supposer un changement dans les mécanismes lors des réactions de dégradation oxydante précédant l'autoinflammation. (25).

V - CONCLUSION.

Dans cette partie de notre travail nous avons procédé à l'évaluation de l'effet ignifuge apporté au polyéthylène par une résine formopara-crésolique obtenue par polycondensation en milieu acide. Il se confirme d'abord que cette résine est plus adéquate que la résine formophénolique initialement utilisée.

Les différents tests effectués montrent que la résine présente une efficacité certaine puisqu'elle relève l'indice d'oxygène de quatre points, allonge les périodes d'induction et stabilise thermiquement le matériau. Cet effet a cependant ses limites car si la courbe d'indice d'oxygène en fonction de la charge montre qu'il est encore possible d'améliorer quelque peu la performance en augmentant la charge, la thermogravimétrie montre qu'au delà de 10 à 15% en masse on aboutit à un effet thermiquement destabilisant. On ne peut donc espérer obtenir un effet commercialement intéressant (Ex : IO > 30) par la simple adjonction de cette résine.

Ceci justifie les recherches exposées dans la suite destinées à trouver un coadjuvant permettant d'aboutir à une ignifugation plus importante.

2^{ème} PARTIE

ACTIVITE IGNIFUGE DES DERIVES PHOSPHORIQUES OBTENUS PAR SYNTHESE PREALABLE A L' INCORPORATION

* * * * *

I - INTRODUCTION

L'étude bibliographique précédente a montré que les dérivés phosphorés ou phosphoazotés possédaient une activité certaine en matière d'ignifugation. Plusieurs articles, livres et conférences récents contiennent des développements importants concernant l'application des composés phosphorés surtout pour l'ignifugation des polyoléfines avec différentes voies d'incorporation. Deux méthodes sont à priori possibles. La première consiste à synthétiser d'abord le composé et à l'incorporer ensuite. La seconde consiste à réaliser la synthèse, in situ, pendant l'incorporation.

Nous avons comparé ces deux méthodes, la première faisant l'objet de cette seconde partie. Notre choix s'est porté sur la réaction de P_2O_5 avec les alcools, glycols et polyols. Les produits formés, par leurs structures hydrocarbonées, seront à même de présenter une certaine compatibilité avec la structure de la polyoléfine.

La réaction de P_2O_5 sur les alcools est très exothermique. Pour mieux contrôler cette synthèse, nous avons utilisé l'acide polyphosphorique (85% P_2O_5) dans le cas de la synthèse avant incorporation. Dans le second cas (3^{ème} partie) c'est P_2O_5 lui-même qui a été utilisé.

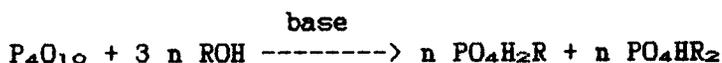
La détermination du comportement au feu des différentes formulations avec le polyéthylène a été réalisé par différentes techniques (cf. 2^{ème} partie, chapitre I).

II - SYNTHÈSE DES ADDITIFS PHOSPHORÉS.

1 - Généralités.

On peut dire que la presque totalité des dérivés organiques phosphorés à base d'alcools sont préparés en utilisant comme matière première du trichlorure de phosphore (26, 27, 28, 29), ou les anhydrides phosphoriques et leur réactivité avec les alcools et les glycols (étudiés par CHERBUIEZ (30, 31, 32) et aussi par H. ROUX (33)). Le trichlorure de phosphine (34) et une série d'agents de phosphorylation ont fait l'objet de différents travaux (35, 36, 37).

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude de M. SCHWARTZ (38) concernant l'action des alcools et amines sur l'anhydride phosphorique en milieu basique. Ces réactions sont rapides avec les alcools primaires et secondaires de faibles poids moléculaires et aboutissent à un mélange dans lequel prédominent les acides mono et dialcoyle phosphoriques selon l'équation suivante :



Il y a toutefois production, en petite quantité de PO_4R_3 et de H_3PO_4 . L'effet ignifugeant des ester mono-, di- et trialcoyle phosphorique utilisés séparément dans un polymère n'est pas intéressant dans l'ignifugation des polyoléfines.

Nous avons procédé à ce type de synthèse, pour avoir un mélange de ces composés et observer leur effet ignifugeant dans une même formulation antifeu. D'autre part ce type de réaction avec les glycols et les polyols pouvait amener à des résultats intéressants.

Deux autres facteurs importants conditionnent directement l'orientation industrielle de ces tentatives concernant l'ignifugation des polyoléfines :

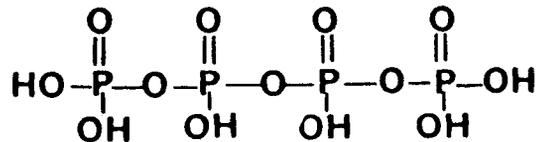
- le prix de revient des composés de la formulation ignifugeante doit être intéressant.

- le temps mis pour aboutir à ces matériaux doit être aussi restreint que possible.

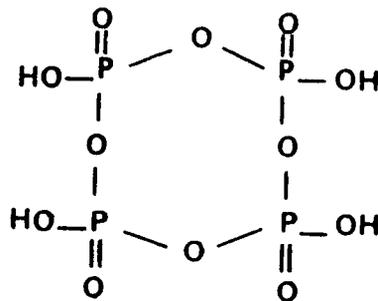
Pour toute ces raisons, nous avons été conduits à prévoir des dérivés phosphorés simples, possédant des groupements fonctionnels.

L'idée initiale était d'utiliser l'anhydride phosphorique de formule brute P_4O_{10} ou bien l'acide polyphosphorique qui, partiellement hydrolysé, présente deux structures possibles.

- à chaîne ouverte :



- à chaîne fermée :



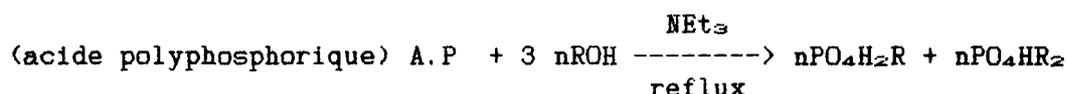
Le choix de l'une ou l'autre de ces deux structures intervient sur la procédure de manipulation. Nous avons utilisé un acide phosphorique avec un degré de 85% P_2O_5 à chaîne ouverte.

2 - Action de l'acide polyphosphorique sur les alcools.

Nous avons choisi quatre sortes d'alcools primaires saturés, avec des longueurs de chaînes hydrocarbonées variables en C_2 , C_5 , C_8 et C_{10} .

L'acide polyphosphorique (85% P_2O_5) possédant une structure à chaîne ouverte, chaque atome de phosphore est lié au maximum à un autre atome de phosphore par deux ponts oxygène.

Cependant, en présence d'un alcool et en milieu basique (NEt_3) l'acide polyphosphorique réagit avec trois fonctions hydroxyles afin d'avoir une réaction complète. On peut schématiser la réaction globale par :



avec aussi production d'une petite quantité de H_3PO_4 et PO_4R_3 . Les rendements utiles et les points de ramollissement, ainsi que les produits de chaque synthèse sont rassemblés dans le tableau -1- suivant (caractérisation : voir partie expérimentale) :

Réaction	Additif	Rendement (%)	Point de ramollissement (°C)	Différents produits majoritaires
A.P + ROH				
R = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$	A	20	190	PO_4R_3 + PO_4HR_2
R = $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-}$	B	85	220	PO_4HR_2 + $\text{PO}_4\text{H}_2\text{R}$
R = $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-}$	C	78	225	PO_4HR_2 + $\text{PO}_4\text{H}_2\text{R}$
R = $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-}$	D	60	235	PO_4HR_2 + $\text{PO}_4\text{H}_2\text{R}$

Tableau -1-

On remarque d'après ce tableau, l'influence de la longueur des chaînes hydrocarbonées sur la réactivité des alcools.

On note avec l'éthanol, qu'il y a production des esters di- et tri-alcoyles, mais avec les chaînes plus longues les produits majoritaires de la réaction sont surtout de forme di- ou mono-.

Le rendement le plus important est obtenu avec l'alcool en C_5 (Pentanol -1).

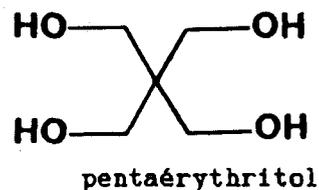
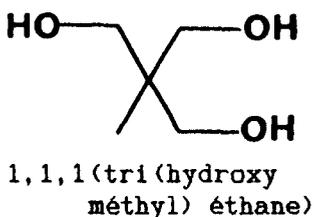
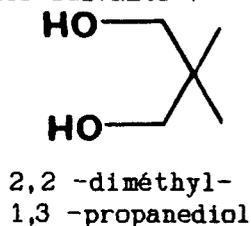
3 - Action de l'acide polyphosphorique sur les glycols et polyols.

D'après les résultats obtenus avec quelques tests d'inflammabilité sur les dérivés à base d'alcool qui seront présentés ultérieurement,

l'additif phosphoré à base du pentanol -1- a montré une efficacité marquée par rapport aux autres alcools.

Il semblait en effet à ce stade de notre recherche que l'utilisation des composés ayant plus d'une fonction hydroxyle, en présence de l'acide polyphosphorique, pouvait conduire à un produit de réaction améliorant l'ignifugation du polyéthylène.

Nous avons fait le choix de produits en C₅ et les composés utilisés sont les suivants :

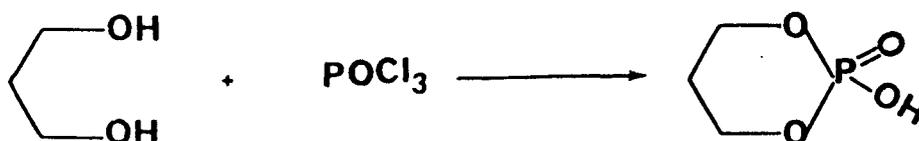


La présence de plus d'une fonction hydroxyle dans un composé permettra de former des produits phosphorés cycliques aussi bien qu'à chaîne linéaire.

a) - Réaction de l'acide polyphosphorique avec le 2,2-diméthyl-1,3- propanediol.

Plusieurs méthodes de préparation des groupements cycliques phosphorés ont été décrites.

ROBERT (39) décrit en 1961 la synthèse de ce type de composé à partir de la condensation du 1,3-dihydroxy propanediol sur le POCl₃ comme le montre la réaction suivante :



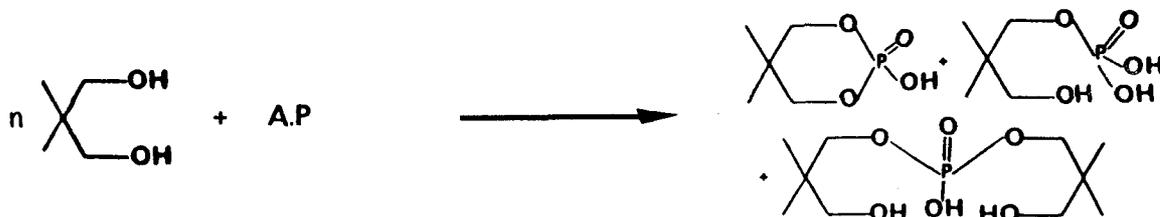
Ce composé cyclique n'a pas permis d'atteindre des résultats intéressants dans l'ignifugation des polyoléfines. ARBUZOV (40) a accédé aussi à la synthèse d'un composé phosphoré cyclique par l'utilisation du PCl₃ en milieu basique dans l'éther :



On note que toutes ces réactions nécessitent une purification soignée et plusieurs étapes pour aboutir aux produits finaux.

L'acide polyphosphorique en présence de ce type de glycol donne lieu à un additif plus riche en phosphore par le mélange de composés qu'ils présentent. Ainsi on peut espérer améliorer la tenue au feu du polyéthylène mieux que par l'incorporation d'un composé cyclique seul dans le matériau polymérique.

L'acide polyphosphorique (85% P_2O_5) en présence du 2,2- diméthyle 1,3- propanediol en milieu basique a permis d'avoir un mélange de composés dont la caractérisation laisse supposer la réaction suivante :

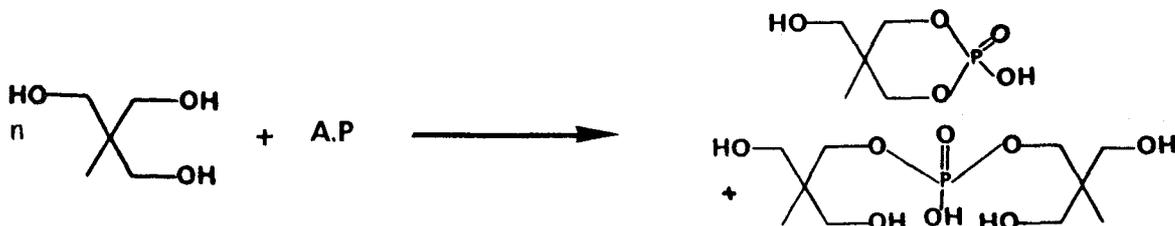


Pour favoriser la stoechiométrie la plus grande, on travaille avec un excès de glycol ($n \geq 3$).

b) - Réaction de l'acide polyphosphorique avec le 1,1,1 (tris(hydroxyméthyl)) éthane :

Nous n'avons pas trouvé de références dans la littérature concernant la réaction de P_2O_5 sur les triols. Nous supposons que cette réaction suit aussi le même schéma de synthèse que les glycols à deux fonctions hydroxyles.

Après caractérisation du produit de réaction, on peut supposer le schéma suivant pour la réaction globale :



avec $n \geq 2$

Les caractérisations des produits de cette synthèse sont reportées au tableau -2-.

c) - Réaction de l'acide polyphosphorique avec le pentaérythritol (PER).

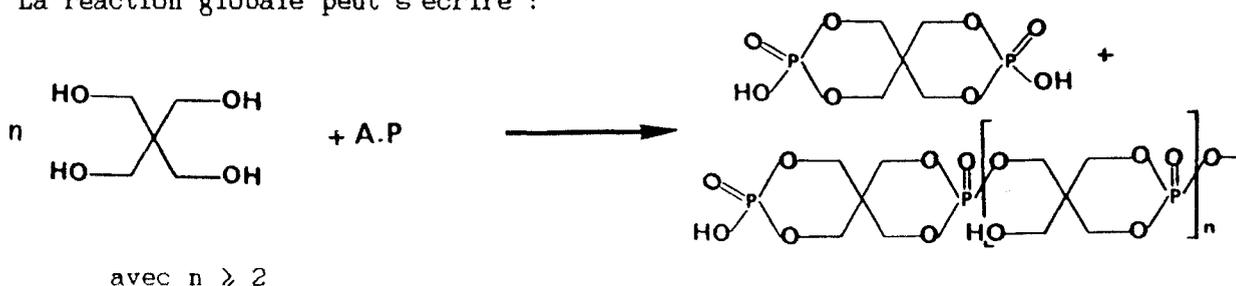
Plusieurs études ont été réalisées avec les produits phosphorés à base de pentaérythritol pour l'ignifugation des polyoléfines (41, 42, 43).

YUVAL HALPERN et col. (44) utilisaient par voie de synthèse la condensation du PER sur le POCl_3 . Le produit de cette réaction est traité avec la mélamine dans les proportions 2 : 1 : 2 respectivement de PER, POCl_3 et de mélamine. On atteint un I.O de 27 par l'incorporation de 30% en poids de cet additif dans le polypropylène.

Cette étude nécessite de nombreux stades de purification des différents produits intermédiaires. De plus l'utilisation de POCl_3 sur les alcools et polyols est une réaction très exothermique . Elle demande des précautions opératoires accrues.

G. CAMINO (45) a développé une méthode consistant en la fusion du PER avec le polyphosphate d'ammonium (APP). Il a étudié le mécanisme d'ignifugation du polypropylène par le produit obtenu. G. CAMINO fait état dans son article d'indice d'oxygène pouvant atteindre 70 dans le cas du polypropylène. Il faut alors remarquer qu'il n'utilise pas la méthode ASTM, mais une méthode modifiée lui permettant d'utiliser directement des poudres. Dans ce cas, on ne peut donc parler d'une véritable formulation, puisque ne sont pas pris en compte les phénomènes complexes liés à l'incorporation des additifs dans le polymère. Il est donc difficile d'extrapoler ces résultats dans des conditions réelles bien que l'effet ignifuge soit incontestable.

Nous avons donc tenté d'utiliser l'acide polyphosphorique comme agent de phosphorylation du pentaérythritol afin d'obtenir un ignifugeant efficace pour le polyéthylène. Parmi les méthodes de synthèse, nous avons préféré conserver la voie de préparation générale concernant l'action de l'acide polyphosphorique sur les alcools. Après caractérisation, nous avons pu identifier les produits participant à la composition totale du mélange. La réaction globale peut s'écrire :



Les caractéristiques physicochimiques du produit obtenu sont répertoriées sur le tableau -2-.

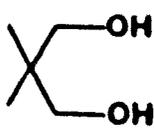
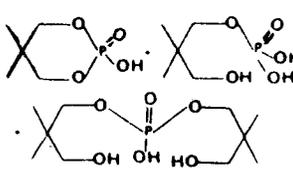
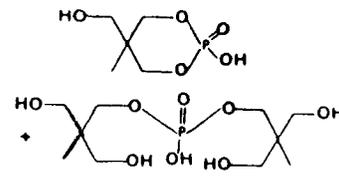
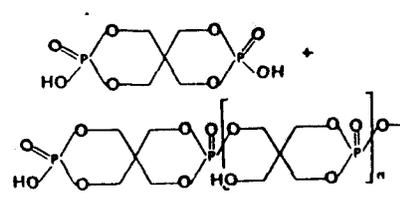
Réaction de l'A.P avec	N° additif	Rendement %	Point de ramollissement (°C)	Produits contenus dans le mélange
 2,2-diméthyl -1.3- propanediol	E	70	210	
 1,1,1 (tri (hydroxy méthyl) éthane)	F	82	220	
 Pentaérythritol	G	90	240	

Tableau -2-

III - ACTIVITE IGNIFUGE DES DERIVES PHOSFORIQUES SUR LE P.E.

Avant d'essayer d'associer ces dérivés organophosphorés avec la résine (R) (le polypara-crésol formaldéhyde), nous avons essayé en premier lieu d'évaluer leurs effets en matière d'agent ignifugeant sur le polyéthylène pur quand ils sont employés seuls.

La détermination du comportement au feu des différentes formulations a été réalisée avec les techniques suivantes :

- Indice d'oxygène (IO)
- Thermogravimétrie (TG)
- Autoinflammation (AI)
- Vitesse de combustion (VC)

1 - **Nomenclature et désignation.**

R = résine polypara-crésol formaldéhyde

RF = retardateur de flamme

AP = acide polyphosphorique

Nous avons reporté sur le tableau suivant les désignations des différents additifs.

Produit réagissant avec l'AP	Désignation de l'alcool	Retardateur de flamme obtenu
Ethanol	A	RF - A
Pentanol -1	B	RF - B
Octanol -1	C	RF - C
Décanol -1	D	RF - D
2,2-diméthyl-1,3- propanediol	E	RF - E
1,1,1(tris(hydroxyméthyl)) éthane	F	RF - F
Pentaérythritol	G	RF - G

2 - Action des ignifugeants à base d'alcools.

Dans le but de déterminer l'additif le plus favorable à l'ignifugation du polyéthylène, nous avons réalisé des mélanges contenant 10, 20 et 30% en poids du retardateur de flamme considéré.

Les résultats sont reportés sur les figures 7, 8, 9 et 10.

a) - Indice d'oxygène.

En indice d'oxygène (Fig. -7-), nous remarquons une croissance linéaire de l'activité ignifuge des différents composés à partir de 5% en poids. L'additif RF - B (à base de pentanol -1) est le plus efficace et conduit à un I.O de 21,5 pour un taux de 30% en poids.

b) - Vitesse de combustion horizontale.

La figure -8- représente la variation de la vitesse de combustion en fonction du taux de charge. On note qu'elle décroît avec les différentes formulations pour passer par un minimum et recommence à croître au delà de 20% en poids.

La valeur minimale est atteinte avec le retardateur de flamme RF - B, soit un gain de 1cm/min. avec 20% en poids dans le polyéthylène.

Avec ce test, deux facteurs importants apparaissent. D'une part l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée : au delà d'une certaine longueur on n'observe plus visuellement d'effet d'intumescence ; d'autre part, l'influence de la charge, qui au delà de 20 à 25% en poids induit pour le matériau une perte de plus en plus accusée de l'effet acquis pour des proportions plus faibles.

c) - Température d'autoinflammation (0a.i.).

La figure -9- représente la température d'autoinflammation en fonction du pourcentage en poids d'additif. On remarque un relèvement général de la température d'autoinflammation avec tous les additifs.

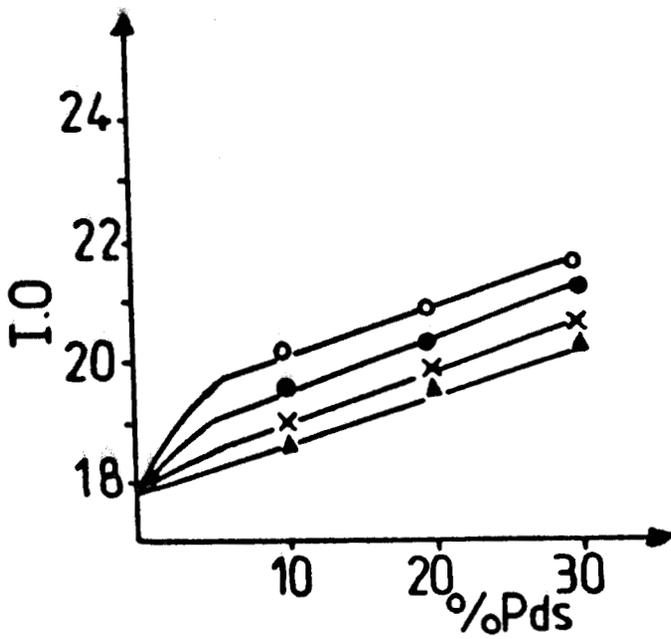


Figure -7

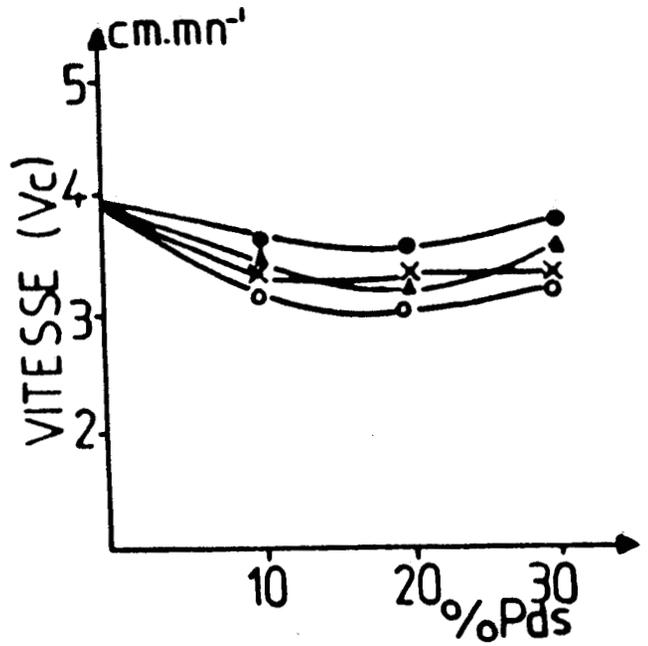


Figure -8

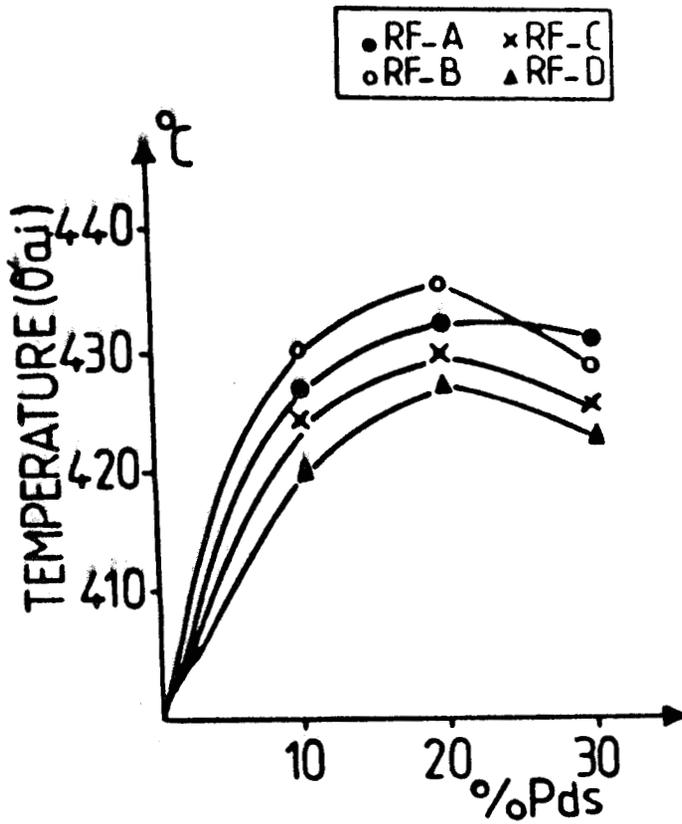


Figure -9

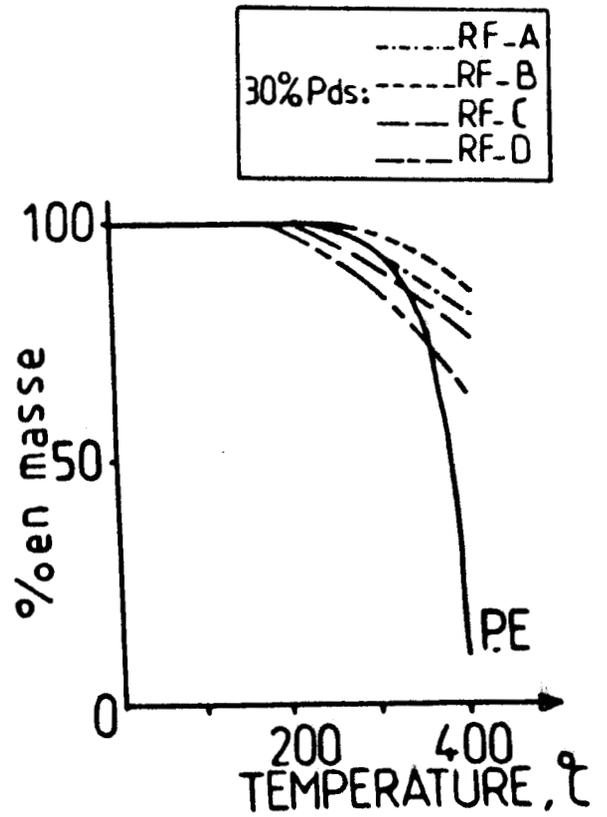


Figure -10

C'est encore ici l'additif RF - B à base de pentanol -1- qui est le plus performant puisqu'avec une charge de 20% en poids il conduit à un relèvement de 30°C de $\theta_{a,i}$ par rapport à la température d'autoinflammation du polypropylène. Encore ici, une trop forte charge fait perdre les avantages acquis.

d) - Analyse thermogravimétrique.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sous air uniquement avec les différents additifs à 30% de charge et seulement jusqu'à 400°C. Les thermogrammes correspondants sont représentés sur la figure -10-. Comme nous l'avons vu précédemment, le polyéthylène pur commence à se décomposer vers 250°C et présente, vers 340°C, une exothermicité importante. On note aussi une perte de masse de plus de 50% dans cette zone de température. En ce qui concerne les additifs phosphorés, l'effet le plus immédiatement visible est qu'ils apportent une amélioration au niveau de la stabilité thermique au delà de 365°C. La perte de masse n'est que de 13% seulement à 400°C avec la formulation RF - B (30% de charge) qui s'avère encore ici la meilleure. Une stabilisation est notée à partir de 200°C avec les formulations RF - C et RF - D.

Quant à la zone fortement exothermique constatée avec le polyéthylène pur vers 340°C, elle est en général reportée au delà de 400°C ce qui est bien en faveur d'un effet ignifuge.

3 - Action des ignifugeants à base de glycols et polyols.

Nous avons réalisé des formulations avec 10, 20 et 30% en poids de ces additifs dans le polyéthylène, puis effectué les mêmes tests que précédemment. Les résultats sont reportés sur les figures 11, 12 et 13.

a) - Indice d'oxygène.

En indice d'oxygène (Fig. -11-), ces additifs phosphorés montrent un effet ignifugeant sur le P.E avec une variation linéaire de cette activité ignifuge au delà de 5% de charge.

L'additif RF - G (à base de pentaérythritol montre une efficacité marquée par rapport aux autres composés, on atteint un IO de 23,5 avec 30% en poids dans le P.E.

b) - Vitesse de combustion horizontale.

La mesure de la vitesse de combustion avec ces additifs (Fig. -12-), montre aussi une diminution de la vitesse de propagation de la flamme, qui passe par un minimum à 20% en poids. Au delà de cette charge la vitesse de propagation de la flamme recommence à augmenter, mais elle n'atteint pas la valeur obtenue avec le P.E pur. On note le meilleur effet avec l'additif phosphoré à base du PER (RF - G) où la vitesse de combustion diminue de 1,3 cm/min. avec 20% de charge.

c) - Température d'autoinflammation (Ga,i).

La figure -13- représente les courbes d'autoinflammation. On remarque un relèvement de la température avec tous les additifs, qui se stabilise au delà de 20% en poids dans le P.E.

L'augmentation la plus marquée se trouve avec l'additif RF - G avec 20% de charge, le relèvement de la température d'autoinflammation étant alors de 30°C.

d) - Analyse thermogravimétrique.

L'analyse thermogravimétrique avec ces dérivés phosphorés n'a rien montré de plus sur le plan de la stabilisation thermique que celle obtenue avec RF - B (dérivé phosphoré à base de pentanol -1) au dessous de 400°C. Mais pour apprécier l'aptitude à former une couche intumescence, il nous a semblé intéressant d'étudier et de mesurer la quantité de résidu carbonneux restant pour chaque formulation en fin d'analyse thermogravimétrique. Cette étude est résumée dans le tableau -4-, qui représente l'évolution de la quantité du résidu carbonneux restant à des températures comprises entre 450°C et 650°C après dégradation thermique du P.E chargé de 30% en poids des divers additifs phosphorés.

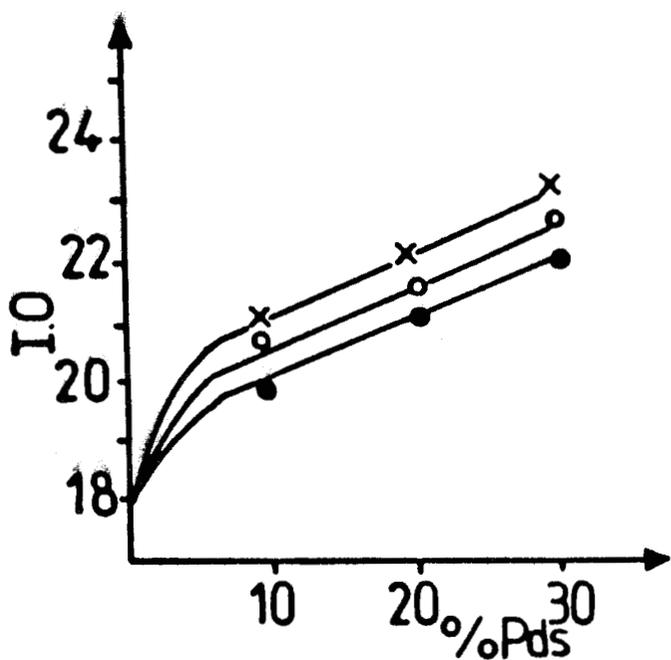


Figure -11

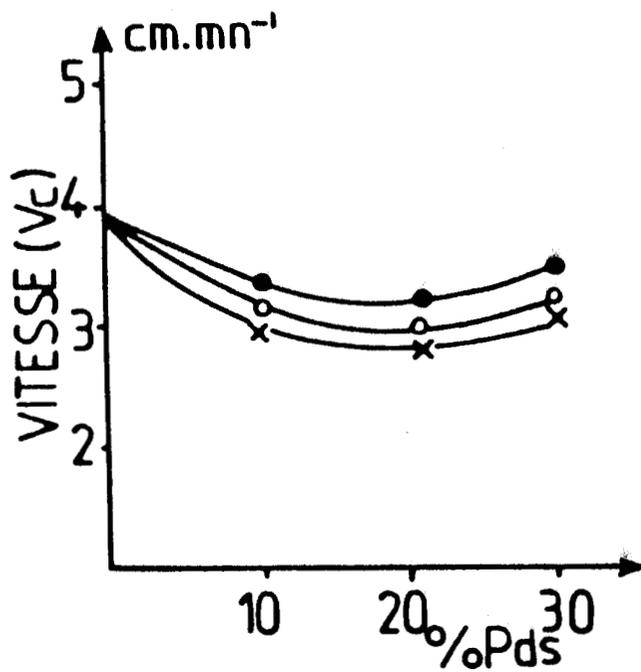


Figure -12

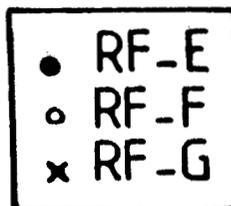
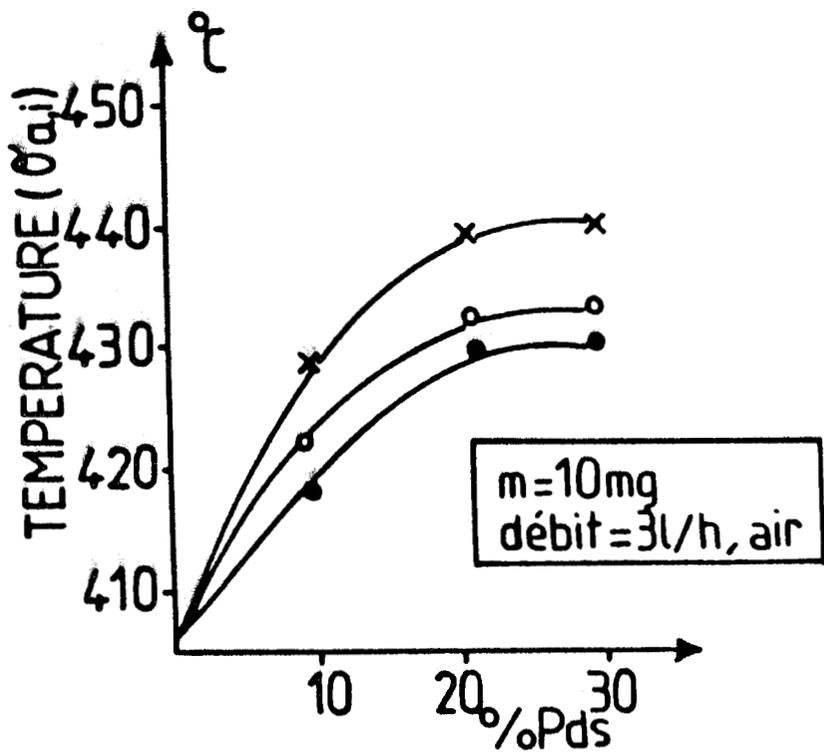


Figure -13

n° matériau :	% résidu T = 450°C :	% résidu T = 550°C :	% résidu T = 650°C :
PE	12,5	2,5	0
RF - A	19,5	14	13,75
RF - B	22	20	14
RF - C	30	22,5	15
RF - D	35	18,5	16
RF - E	25	24,5	24
RF - F	28	26	25
RF - G	35	32	30

Tableau -4-

Cette évaluation grossière montre que la présence de ces additifs conduit à la formation d'un résidu charbonneux dont la quantité dépend de l'additif introduit. On peut affirmer que la masse restante de résidu est d'autant plus grande que la longueur de chaîne de l'alcool utilisé pour la synthèse ainsi que la complexité de la ramification de sa chaîne principale est grande. Ceci semble en faveur d'une implication directe du squelette de l'alcool en question dans la formation de la structure protectrice.

4 - Conclusion.

Au cours de cette étude nous avons donc testé l'activité ignifuge d'additifs organophosphorés obtenus par action de l'acide polyphosphorique sur les alcools, glycols et polyols.

Les différentes formulations sont utilisées avec une charge allant de 10 à 30% en poids dans le P.E. L'effet ignifuge apprécié par la valeur de l'indice d'oxygène dépend linéairement de la valeur de la charge si celle-ci est supérieure à 5% en poids. Cependant, dans le meilleur des cas, l'indice d'oxygène atteint seulement 24 pour un taux de charge de 30%. L'ester phosphoré à base du PER semble avoir des propriétés intumescents.

L'observation visuelle montre une tendance assez nette à l'intumescence. Ceci est confirmé par les analyses thermogravimétriques et les observations faites lors des mesures d'indice d'oxygène et de vitesse de combustion horizontale. Il résulte de cette étude que c'est l'ester du pentaérythritol qui semble présenter le plus d'intérêt avec le pentanol -1 pour le but recherché.

IV - ACTIVITE IGNIFUGE DES DERIVES PHOSPHORES ASSOCIES A LA RESINE (R).

1 - Généralités et nomenclature.

Après l'étude effectuée sur l'activité ignifuge des différents dérivés organophosphorés, nous avons réalisé l'association de la résine (R) avec les différents RF avec 30% de charge globale constante dans le P.E [x%R + (30-x)% RF] dans le but de faire apparaître un effet conjoint de ces deux sortes d'additifs, par la protection physique du résidu carbonneux formé en présence de la résine au cours de la combustion, et par l'intumescence due à la présence des dérivés vus au paragraphe précédent.

On a répertorié sur le tableau suivant (tab. -5-) les différentes désignations correspondantes aux formulations étudiées.

: Produits phosphorés : : à base de :	n° additif :	Formulation :	Désignation :
: Ethanol :	RF - A :	x%R+(30-x)%RF-A:	I :
: Pentanol -1 :	RF - B :	-----RF-B:	II :
: Octanol -1 :	RF - C :	-----RF-C:	III :
: Décanol -1 :	RF - D :	-----RF-D:	IV :
: 2,2-diméthyl- : 1,3-propanediol :	RF - E :	-----RF-E:	V :
: 1,1,1-[tris(hydroxy : méthyl)]éthane :	RF - F :	-----RF-F:	VI :
: Pentaérythritol :	RF - G :	-----RF-G:	VII :

Tableau -5-

2 - Résultats.

a) - Indice d'oxygène.

La figure -14- représente l'évolution de l'indice d'oxygène en fonction de la variation simultanée des taux de résine (R) et RF avec une charge globale de 30%.

On note un effet de synergie avec la plus part des matériaux, où l'activité ignifuge maximum est atteinte avec les formulations I, II, V, VI et VII pour $x = 7,5\%$. Nous ne remarquons pas d'effet antifeu important avec les matériaux III et IV qui sont issus des dérivés phosphorés à base d'octanol -1 et de décanol -1. Il semble que la longueur de la chaîne hydrocarbonée induise un effet déstabilisant dû peut être à une trop grande oxydabilité. Le maximum atteint en IO est de 25,5 avec le matériau VII pour $x = 7,5$ (il s'agit de l'additif phosphoré à base de PER).

b) - Analyse thermogravimétrique.

L'analyse thermogravimétrique (Fig. -15-) a été effectuée sous air uniquement sur les formulations les plus efficaces à savoir pour $x = 7,5$. On note une nette amélioration au niveau de la stabilité thermique par rapport aux dérivés phosphorés utilisés seuls dans le P.E. Par ailleurs l'observation visuelle montre qu'il y a développement d'un phénomène d'intumescence plus important par l'association de la résine (R) avec ces dérivés phosphorés. Ceci confirme donc l'activité ignifuge plus importante surtout des formulations II, VI et VII, déjà détectée avec l'indice d'oxygène.

Cependant les formulations III et IV semblent destabilisantes surtout à plus basse température où on note une perte de masse de 8 à 10% au delà de 300°C.

Il nous a semblé intéressant de mesurer à nouveau la quantité de résidu carbonneux formé pour les formulations dans lesquelles $x = 7,5$ et en fin d'analyse thermogravimétrique. Le tableau -6- représente ainsi l'évolution de la quantité du résidu carbonneux pour des températures comprises entre 450°C et 650°C.

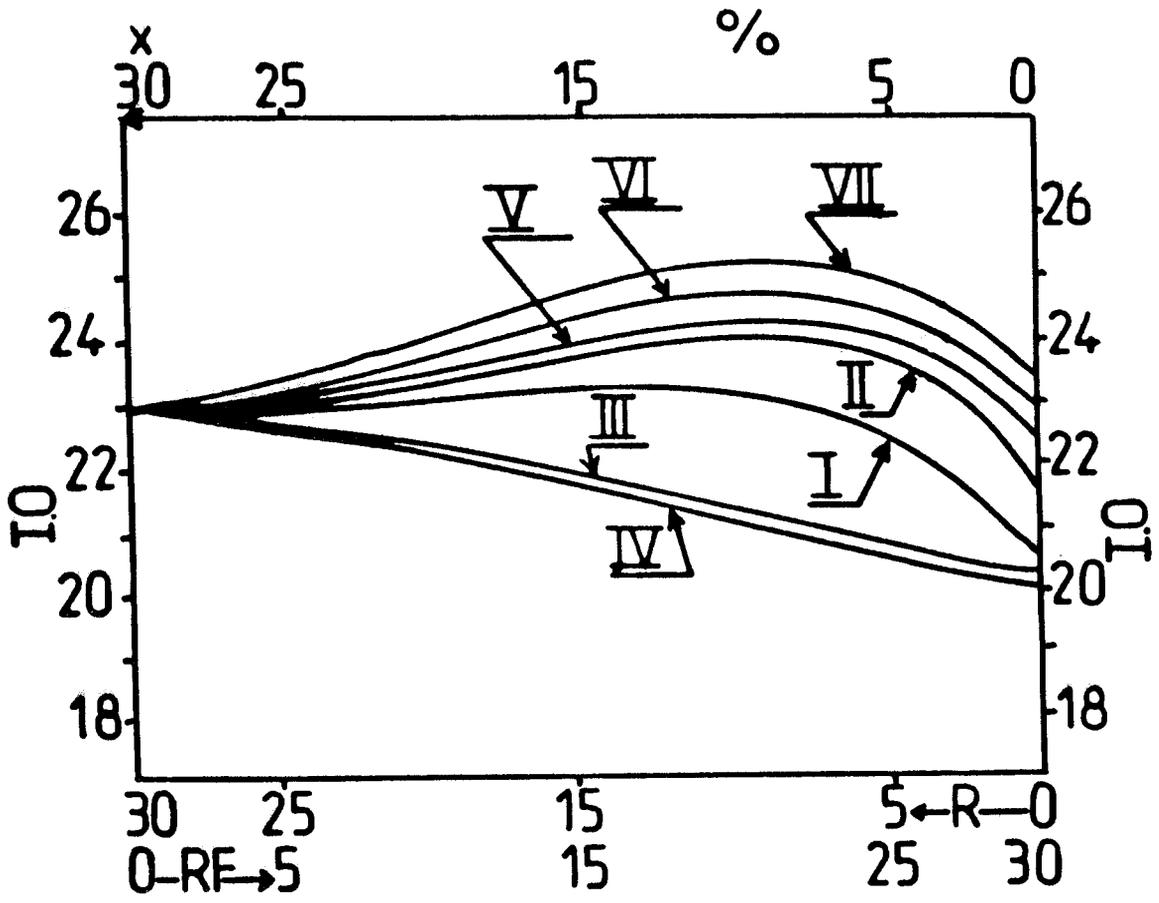


Figure -14

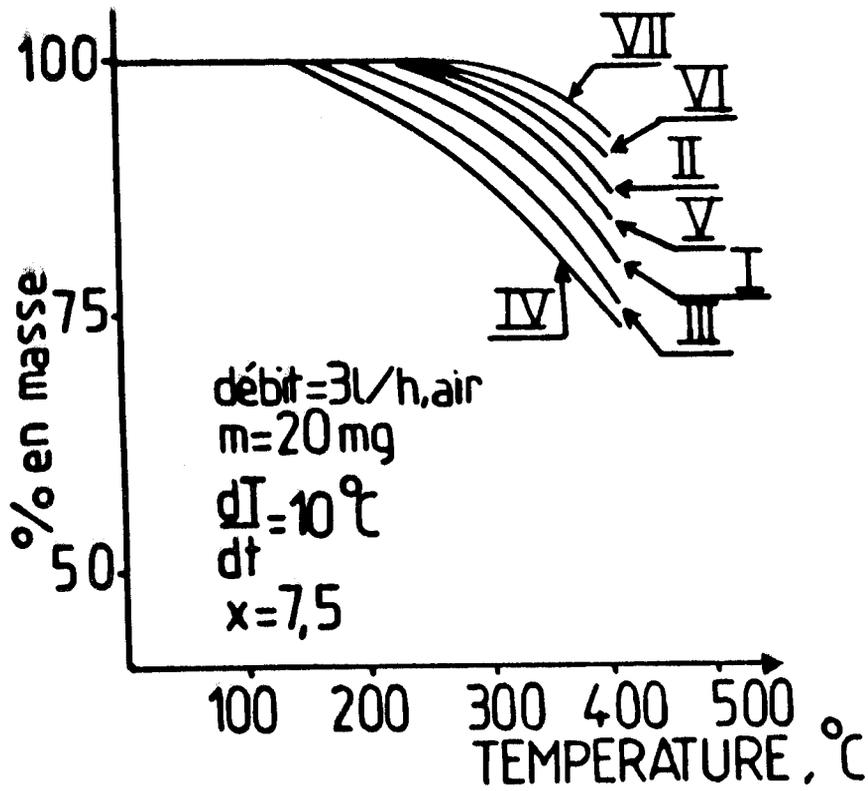


Figure -15

n° matériau	% résidu T = 450°C	% résidu T = 550°C	% résidu T = 650°C
I	14,5	12,5	12,5
II	25	21,25	21,25
III	31,25	15,62	15,62
IV	25	13	13
V	30	23	21
VI	31,5	24	23
VII	38	35	30

Tableau -6-

Ce tableau confirme bien le choix que nous avons fait précédemment sur les bases de l'observation de l'indice d'oxygène et de la stabilité thermique en thermogravimétrie.

C'est en effet la formulation comprenant l'additif phosphoré à base du pentanol -1-, du 2,2-méthyl-1,3-propanediol et le PER qui conduisent au résidu le plus important à 650°C.

c) - Autoinflammation et vitesse de combustion horizontale.

Enfin, nous avons étudié l'autoinflammation et la vitesse de combustion de ce même matériau pour $x = 7,5$.

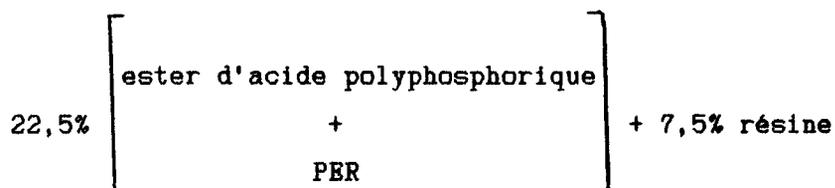
L'étude en autoinflammation n'a pas montré d'amélioration spectaculaire par rapport aux matériaux à base des dérivés phosphorés utilisés seuls dans le P.E. Avec la vitesse de combustion, nous avons noté une légère amélioration sans que l'on détecte un effet quelconque dû à l'influence d'une telle formulation.

V - CONCLUSION.

Au cours de cette étude, nous avons donc synthétisé un certain nombre d'esters par action de l'acide polyphosphorique sur divers alcools, glycols et polyols.

Nous avons essayé de tester l'activité ignifuge de ces additifs employés seuls dans le polyéthylène ou bien en association avec une résine formophénolique. Une première tentative d'utilisation de polypara-crésol formaldéhyde (cf. : 1^{re} partie - Chap. II) avait montré la nécessité d'utiliser une résine à point de fusion inférieur. Nous avons donc synthétisé un polypara-crésol formaldéhyde à bas point de fusion que nous avons associé aux additifs précédemment cités.

L'utilisation des esters phosphoriques seuls montre que l'effet ignifuge apprécié par la valeur de l'indice d'oxygène dépend linéairement du taux de la charge si celui-ci est supérieur à 5%. Cependant, dans le meilleur des cas, l'IO atteint seulement 23,5 pour un taux de charge de 30%. L'effet ignifuge se renforce lorsqu'on associe la résine (R). L'indice d'oxygène atteint au maximum 25,5 avec la formulation suivante :



L'ester de glycol semble aussi avoir des propriétés intéressantes. L'observation visuelle lors des mesures d'indice d'oxygène montre une tendance assez nette à l'intumescence, qui est confirmée par les analyses thermogravimétriques.

L'appréciation de la quantité de résidu restant à haute température montre encore que c'est la formulation citée précédemment qui semble la plus intéressante. Ajoutons pour terminer que l'analyse thermogravimétrique montre nettement que l'ensemble de ces produits stabilise le polyéthylène.

Avec cette étude, l'indice d'oxygène maximum de 25,5 obtenu actuellement est encore insuffisant. Cela semble dû à la compatibilité de l'additif dans le polyéthylène ainsi qu'à l'homogénéité finale du matériau. Il semble aussi dû à un manque d'intégrité de la couche carbonneuse formée et à une intumescence insuffisante.

Cette étude est donc poursuivie selon la deuxième voie déjà citée à savoir :

- Réalisation des mélanges des dérivés phosphorés dans le PE par voie de malaxage. La réaction de l'agent de phosphoration et du polyol se passera au sein du P.E dans des conditions à déterminer.

Il sera bon aussi de :

- Rechercher un agent de gonflement adéquat.
- Approfondir le mécanisme de formation du résidu charbonneux avec la formulation la plus favorable.

3^{ème} PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE

* * * * *

INDICATION GENERALE.

La structure des composés synthétisés a été confirmée :

a) - Par résonance magnétique nucléaire du ^{31}P à l'aide d'un appareil BRUKER WP 80. La référence est alors un point mémoire du calculateur. Ce point correspond au signal du phosphore de l'acide phosphorique, en solution à 85% dans l'eau, contenu dans un tube plongeant dans CDCl_3 , la fréquence de l'oscillateur est alors "lockée" sur le deutérium.

Les spectres RMN- ^{31}P sont réalisés en découplage total du proton.

b) - Par spectrométrie de masse (SM).

KRAVOS CONCEPT II HH.

mode d'ionisation : bombardement par atomes rapides (Xe, 8kv) d'une cible chargée du produit à analyser dans une matrice comme le glycérol et analyses des ions positifs ou négatifs.

c) - Par les points de fusion (ramolissement). Ils ont été pris en tubes capillaires à l'aide d'un appareil BUCHI SMP 20 et ne sont pas corrigés.

d) - Par résonance magnétique nucléaire. Les spectres ont été enregistrés par le ^{13}C sur l'appareil BRUKER WP 80. Une référence interne étant le tétraméthylsilane. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport à cette même référence.

Synthèse des additifs à partir de l'acide polyphosphorique sur les alcools.

Dans un ballon muni d'un refroidissement à reflux, plongé dans un bain d'huile on prend 12 grammes d'acide polyphosphorique (85% P_2O_5) avec 35 grammes de NET_3 . On chauffe à reflux avec agitation magnétique.

On ajoute ensuite un excès d'alcool (éq. 3 moles). La réaction de début est très vive surtout avec les alcools inférieurs. On maintient le chauffage pendant 5 à 8 heures suivant la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'alcool en réaction.

Le contenu du ballon est évaporé sous vide pour l'élimination de la base en excès. Ensuite on procède à un traitement basique puis acide et à une évaporation sous vide pour l'élimination de l'eau. Enfin, on lave à l'éther plusieurs fois et sèche sous vide à l'étuve à 60°C.

Les caractéristiques des différents produits sont répertoriés au tableau suivant en SM et RMN- P^{31} (45, 46, 47, 48, 49).

Synthèse A. P + ROH	Désignation	Produits	RMN- P^{31} (ppm)	S. M
R = CH_3-CH_2-	RF - A	$(RO)_2P(O)OH$	= -2,9	$[M_1-11]^- = 153$
		$(RO)_3P(O)$	= 5,68	$[M_2-11]^- = 183$
R = $CH_3(CH_2)_4$	RF - B	$(HO)_2P(O)OR$	= -6,7	$[M_1-11]^- = 167$
		$(HO)P(O)(OR)_2$	= 4,45	$[2M_1-11]^- = 375$
R = $CH_3(CH_2)_7$	RF - C	$(HO)_2P(O)OR$	= -2,34	$[M_1-11]^- = 209$
		$(HO)P(O)(OR)_2$	= 5,8	$[M_2-11]^- = 323$
R = $CH_3(CH_2)_9$	RF - D	$(HO)_2P(O)OR$	= -3,19	$[M_1-11]^- = 237$
		$(HO)P(O)(OR)_2$	= 5,3	$[M_2-11]^- = 382$

Synthèse des additifs à partir de l'acide polyphosphorique sur les glycols et polyols.

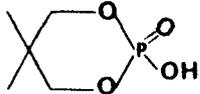
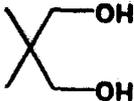
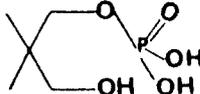
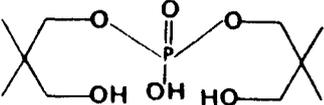
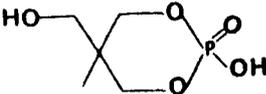
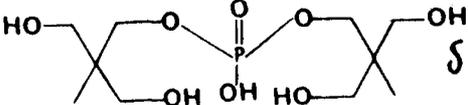
Dans un ballon à trois cols de 500 ml, muni d'un refroidissement à reflux, plongé dans un bain d'huile on prend 12 grammes d'acide polyphosphorique (85% P₂O₅) avec 35 grammes de NETz. On chauffe entre 140 à 150°C avec agitation magnétique.

On ajoute ensuite n moles de glycols et polyols :

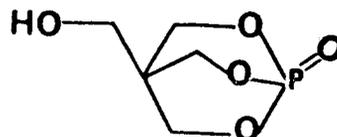
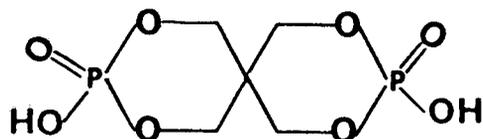
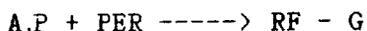
- n ≥ 3 pour le 2,2-diméthyl-1,3-propanediol
- n = 2 pour le 1,1,1-[tris(hydroxyméthyl)] éthane
- n = 2 pour le pentaérythritol (PER)

On laisse réagir de 12 à 18 heures. Le contenu du ballon est évaporé sous vide pour éliminer la base en excès. Ensuite, on procède à un traitement basique puis acide et à une évaporation sous vide pour l'élimination de l'eau. Enfin, on lave à l'éther plusieurs fois et sèche à l'étuve sous pression à 100°C.

Les caractéristiques des différents produits formés en RMN-³¹P, SM et RMN-¹³C (50, 51, 52, 53, 54 et 55) sont répertoriés sur le tableau suivant :

Synthèse A.P + glycols	Désignation	Produits	RMN-P ³¹ (ppm)	S.M
2,2-diméthyl- 1,3-propanediol	RF - E		δ = 6,49	[M ₁ -1] ⁻ = 165
			δ = -3,14	[M ₂ -1] ⁻ = 183
			δ = 5,95	[M ₃ -1] ⁻ = 269
1,1,1[tris(hydroxy méthyl)]éthane	RF - F		δ = -5,635	[M ₁ -1] ⁻ = 148
			δ = -2,933	[M ₂ -1] ⁻ = 249

Les produits de la réaction de l'acide polyphosphorique sur le PER sont les suivants :

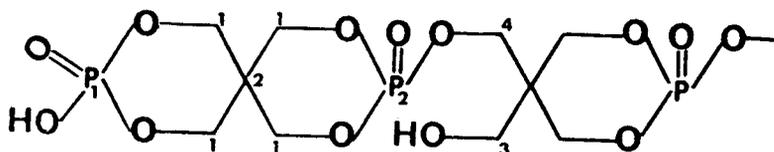


$$P^{31} : \delta = 3,66 \text{ ppm}$$

$$C^{13} : \delta = 69,8 \text{ et } 37,89 \text{ ppm}$$

$$P^{31} : \delta = 5,72 \text{ ppm}$$

$$C^{13} : \delta = 76,57 \text{ et } 38 \text{ ppm}$$



$$^{31}P : P_1 (\delta = -5,36 \text{ ppm})$$

$$P_2 (\delta = -0,62 \text{ ppm})$$

$$^{13}C : C^1 (\delta = 66,2 \text{ ppm})$$

$$C^2 (\delta = 37 \text{ ppm})$$

$$C^3 (\delta = 61 \text{ ppm})$$

$$C^4 (\delta = 69,5 \text{ ppm})$$

Remarques :

1 - On note aussi par spectroscopie de masse la caractérisation des espèces H_2PO_4 , PO_3 et PO_2 de masse respective 97, 69 et 63.

2 - Les pics non identifiés correspondent probablement à des impuretés qui n'ont pas été caractérisées.

REFERENCES

- 1 - ATLAS S.M. et PEARCE Eli. M.,
Flame retardant polymeric materials. Vr., ed. Menachem Lewin,
Plenium press N.Y. and London Chap. 7, 1975.
- 2 - MALYGIN A.A., TRIFONOV S.Z et col.
International Proly. Sci. and Technology 1986, vol. 13, n°2.
- 3 - KURYLA W.C. et PAPA A.J.
Flamme Retardancy of polymeric Materials (1973-1975), 1-3,
Decker, N.Y.
- 4 - WALSH E.N., BVK T.M. et TOY A.D.F.,
J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 4455.
- 5 - EDWARD N. PETERS,
J. of Fire Retard. Chem., 1980, 7, 69.
- 6 - JOESTEN B.L. et WAGNER EIR.,
J. App. Poly. Sci., 1977, 21, 2675.
- 7 - SEGHAIER G.,
Mémoire de DEA, Lille, 1986.
- 8 - KADERBECK L.M. ET SHEPARD A.F.,
Macromolecular Syntheses, 1968, 3,1.
- 9 - WAYNE R., SORENSON et CAMPPELL. Tod. W.,
Preparation methods of polymer chemistry., Int. Sci. Publ. INC, New
York, 1961, 7, 285.
- 10 - THURMAN. Carl,
Phenolic resins, 1982, 17, 385. Dow Chemical USA.
- 11 - BRODE G.L. II,
J. Macromol. Sci. Chem., 1985, A22(5-7), 897-906.
- 12 - MARTIN R.W.,
The Chemistry of phenolic resins, Jhon Wiley et Sons, Inc., New
York, 1956.
- 13 - KEVTGEN W.A.,
Encycl. Poly. Sci. Tech., 1969, 10, 1.
- 14 - KOLLEK H.,
Chemistry of curing and adhesion properties of phenolic resins,
1986, 6(1), 37.
- 15 - BHATNAGAR M.S.,
Popular Plastics, Mars 1982, p. 15.

- 16 - WILLIAMS R.J.J.,
Polymers, Decemb. 1979, 20, 1569.
- 17 - REICH L. et LEVI D.W.,
Macromolecular Reviews, phenolic formaldehyde resins, 1967, I, 255.
- 18 - BURKE W.J. et SHORT A. GLEN?
J. Poly. Sci., 1960, Vol. XLIII, 49-58.
- 19 - MANEGOLD E. et col.,
Kolloid Z, 1941, 94, 284.
- 20 - SANDERS K.J.,
Organic Polymer Chemistry Interscience publishers N.Y., 1973, p.
272.
- 21 - MUKOYAMA Y.,
J. Poly. Sci. Poly. Chem. Ed., 1973, II, 3193.
- 22 - BROCKMANN H., KOLLEK H. et MUELLER VON DER HAEGEN,
Int. J. Adhesion end adhesives, 1986, 6(1), 37.
- 23 - HULTZSCH K.,
Chemie der phenol horze, CS pringer. Verlag. Berlin, FRG. 1950.
- 24 - SCHENEBERGER G.L.,
Adhesives in manufacturing, Marcel Dekker, New York, USA, 1983.
- 25 - ANTONIK S.,
BUP, 1987, 698, 1123.
- 26 - BRIGL P. et MULLER H.,
Ber. Dent. Chem. Ges., 1979, 72, 2121.
- 27 - GAMARTH H.R. et col.,
Ind. Eng. Chem., 1954, 46, 208.
- 28 - FERTIG J. et GERRARD W.,
Chem. et Ind., London 1956, p. 1457.
- 29 - KOSOLAPOFF G.M.,
Organophosphorous compounds, Wiley Interscience, NY (1950).
- 30 - CHERBULIEZ E. et LEBER J.P.,
Helv. Chim. Acta, 1952, 35, 644.
- 31 - CHERBULIEZ E. et col.,
Helv. Chim. Acta, 1953, 36, 1189.
- 32 - CHERBULIEZ E. et WENIGER H.,
Helv. Chim. Acta, 1945, 28, 1584.
- 33 - ROUX H et col.,
Chim. Acta, 1955, 33? 15.

- 34 - BARKER G.R. et FOLL G.E.,
J. Chem. Soc, (London) 1957, 3798.
- 35 - BROWN D.M.,
Advances in organic chemistry methods and results
RALPH A., RAPHAEL, 1963, 3, 75.
- 36 - RABINOWITZ J.,
Chimia, 1966, 20, 1-44.
- 37 - KI. SOOKIN,
J. App. Poly. Sci, 1983, 28, 1119.
- 38 - SCHWARZ M.,
Thèse Université de Genève, 10, 1136, 12 mars 1949.
- 39 - ROBERT H. et col., CA.,
Nov. 1961, 4743.
- 40 - AARBUZOV A.E., CA.,
1953, 47, 9898.
- 41 - DON. G. BRADY et col.,
J. Fire Retard. Chem., 1977, 4, 150.
- 42 - KSVESH SAHNI.,
J. Poly. Sci. Poly. Chem., 1988, 26, 2997.
- 43 - OUASSOU N., DELOBEL R., LE BRAS M. et LEROY J.M.,
Actes du "Deuxième colloque sur l'ignifugation des polymères",
Lille, Delfosse L. ed. U.S.T.L.F.A, Pub., 1987.
- 44 - HALPERN Y., MOTT D.M. et NISWANDER R.H.,
Ind. Eng. Chem. Res. Dev., 1984, 23, 233.
- 45 - CAMINO G.,
1^{er} colloque francophone sur l'ignifugation des polymères.
St Denis, Sept. 1985, p. 36.
- 46 - VERKADE J.G.,
Inorganic Chemistry, 1962, 1(4), 948.
- 47 - EMSLEY J. et DENNIS H.,
The chemistry of phosphorous Harper er Row, Publishers, Chap. 3,
1976.
- 48 - VAN WAZER J.R.,
Nuclear magnetic resonance of phosphorous compound, Nov. 1956, 78,
5715.
- 49 - BLACKBURN G.M. et col.,
Tetrahedron Letters, N° 39, p. 2873-2879, 1964, Pergamon Press LTD.

- 50 - CRUTCHFIELD M.M.,
J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 2815.
- 51 - GRIFFITH E.J. et BUXTON R.L.,
J. Chem. Eng. Data, 1968, 13, 145.
- 52 - NIELSON M.L. et PUSTINGER J.V.,
J. Phys. Chem., 1964, 68, 152.
- 53 - VAN WAZER, CULLIS C.F.,
J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 4945.

CHAPITRE III

CHAPITRE - III -

1^{ère} PARTIE

ACTIVITE IGNIFUGE DES DERIVES PHOSPHORIQUES OBTENUS PAR REACTION EN COURS D' INCORPORATION

* * * * *

I - INTRODUCTION

Dans cette partie, nous présentons une tentative d'ignifugation du polyéthylène par une seconde méthode que nous appellerons pour simplifier, "voie par malaxeur". La première méthode qui consistait à effectuer la synthèse des additifs préalablement à l'incorporation (cf. chapitre II) donne certains résultats encourageants qu'il est souhaitable d'améliorer. L'une des raisons qui nous apparait susceptible d'expliquer le manque d'efficacité du procédé est que pour obtenir une bonne dispersion, il faut, lors de l'incorporation, atteindre la température de fusion des additifs ($\theta = 200^{\circ}\text{C}$). Il s'en suit une oxydation partielle du polymère qui nuit certainement à l'ignifugation. La méthode que nous proposons ici, assez récente dans le domaine de l'ignifugation consiste en l'incorporation des différents composés de base dans un malaxeur pour réaliser "in situ" la

réaction entre l'agent de phosphorylation et le polyol. L'opération s'effectue à 200°C sous atmosphère inerte.

Nous avons entrepris en premier lieu de chercher les conditions opératoires optimales en temps de malaxage, et température. L'agent de phosphorylation est ici P_2O_5 comme nous l'avons déjà signalé.

Nous avons fait varier autant que possible la structure du squelette du polyol employé. On sait en effet que l'activité ignifuge d'un matériau polymérique est fonction de sa structure hydrocarbonée (1). Les raisons sont multiples ; on peut citer en particulier la différence de comportement observée lorsque l'additif est utilisé dans un polymère ou dans un autre. Par ailleurs, des composés ayant la même composition élémentaire peuvent agir différemment à cause de la plus ou moins grande fragilité de leur structure.

Nous avons donc utilisé les alcools suivants :

- le 2,2-diméthyl-1,3-propanediol
- le 1,1,1-(tris(hydroxyméthyl)éthane
- le pentaérythritol
- copolymère éthylène vinyl alcool (EVOH)

Les différents paramètres à étudier seront :

- le rapport P_2O_5 /glycols ou polyols
- l'effet de la charge
- l'activité de l'additif phosphoré associé à la résine (R) dans le polyéthylène.

II - ETUDE DU CONDITIONNEMENT AVEC LE BRABENDER.

1 - Généralité.

Nous avons été confrontés au début de l'application de cette méthode d'incorporation des additifs antifeu dans le polyéthylène, surtout au facteur temps de malaxage et éventuellement à la température.

Le polyéthylène est très oxydable. Il faut donc prendre des précautions particulières afin d'éviter une oxydation éventuelle et sa dégradation à la température de manoeuvre. L'influence de la température est

évidemment en relation directe avec le temps pendant lequel le matériau est maintenu à cette température. Le travail sous atmosphère inerte (N_2), s'il élimine les problèmes d'oxydation, ne met pas à l'abri de la simple dégradation pyrolytique. Il faut donc avant tout optimiser la mise en oeuvre.

2 - Influence du temps et de la température de malaxage.

Pour étudier ces deux paramètres et leurs influences sur l'aspect final et le résultat de l'ignifugation du polyéthylène, nous avons fixé les deux facteurs rapport et charge des composés phosphorés.

Ces deux derniers paramètres feront l'objet d'un développement dans la suite du travail.

Nous présenterons dans le tableau -1- les formulations étudiées :

Formulation P_2O_5/ROH	Rapport molaire	Charge (%)
ROH=2,2-diméthyl-1,3-propanediol	1/3	30
ROH=1,1,1(tris(hydroxyméthyl))éthane	1/2	30
ROH=Pentaérythritol	1/2	30
ROH = EVOH	1/3*	30

* Rapport d'une mole de P_2O_5 pour 3 fonctions hydroxyl de l'EVOH.

Tableau -1-

La figure -1- représente la variation de l'indice d'oxygène en fonction du temps de malaxage à 200°C.

On note une augmentation croissante de l'indice d'oxygène avec toutes les formulations étudiées, pour atteindre un maximum au delà de 15 mn. Ce maximum atteint est variable mais il se situe dans un intervalle de temps compris entre 20 et 25 mn. Ensuite L'I.O décroît jusqu'à une valeur limite sensiblement constante à partir de 30 mn de malaxage.

La mesure de la vitesse de propagation de la combustion horizontale (Figure -2-) en fonction du temps de malaxage montre aussi que l'on passe

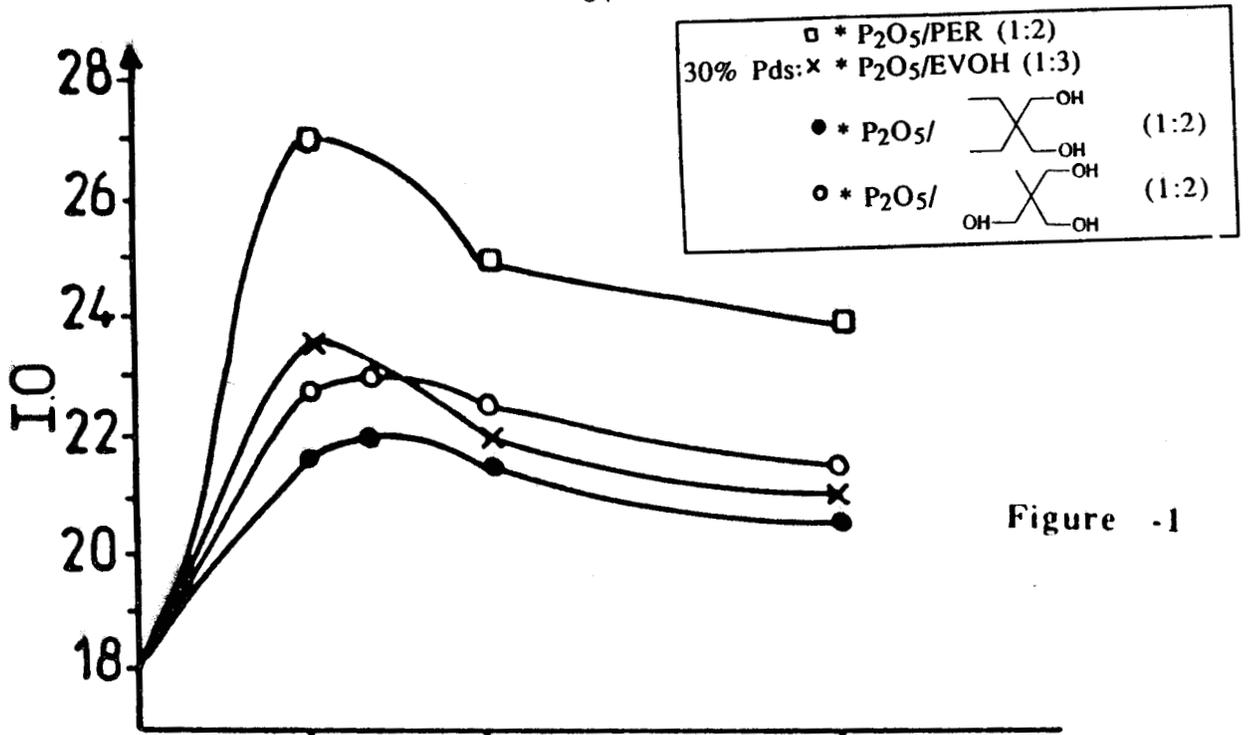


Figure -1

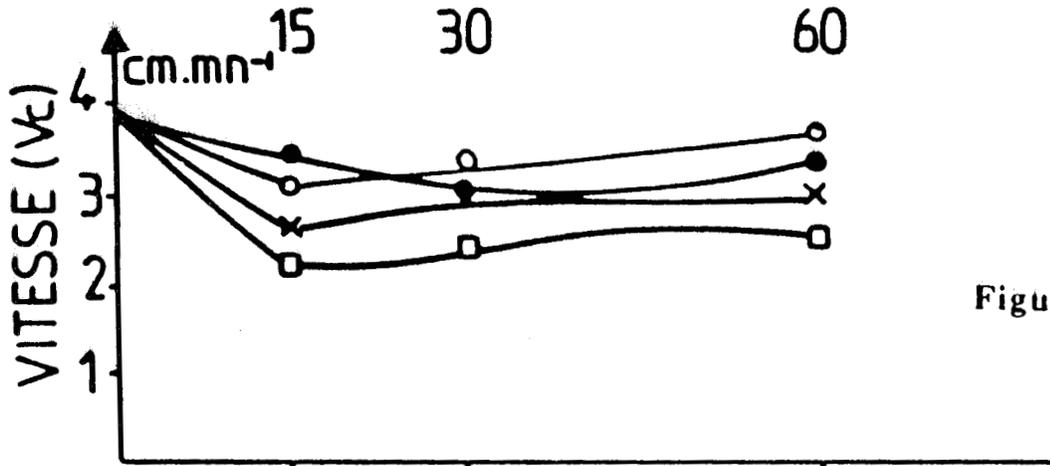


Figure -2

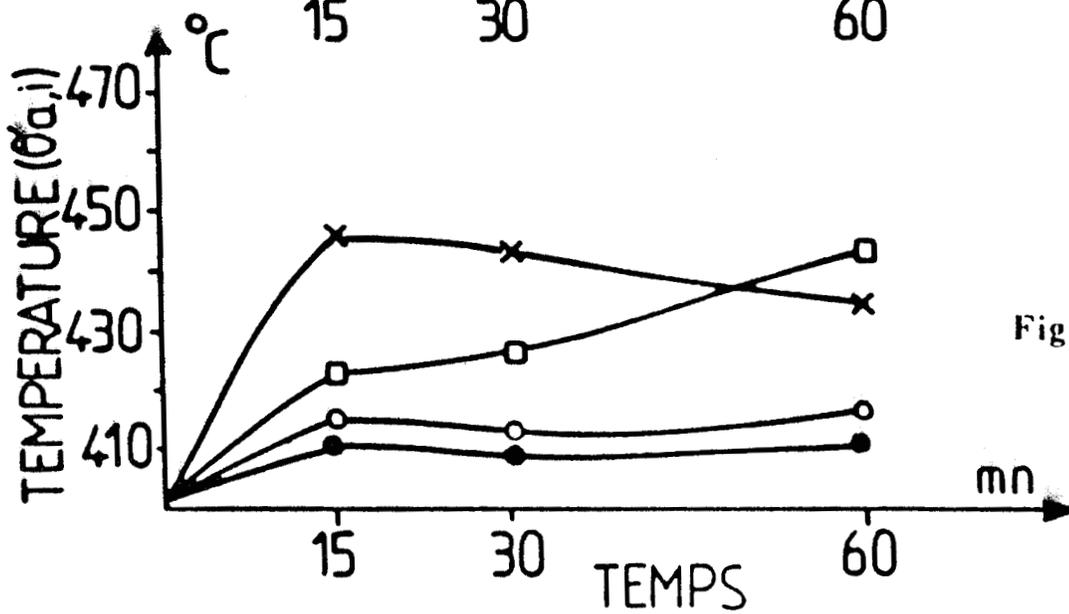


Figure -3

par un minimum au voisinage de 20 minutes avec toutes les formulations. La valeur minimale est obtenue avec la formulation à base de P_2O_5 /PER. Au delà de 20 minutes la vitesse de propagation de la combustion commence à croître à nouveau pour se stabiliser à partir de 30 minutes.

La figure -3- représente la variation de la température d'autoinflammation avec le temps de malaxage. Celle-ci passe aussi par un maximum dans la zone 15-20 minutes, sauf pour la formulation à base de PER, dont les performances semblent augmenter au fur et à mesure que le temps de réaction s'allonge.

Il résulte donc de cette étude qu'un temps de malaxage compris entre 15 et 20 minutes paraît adéquat à 200°C. Cette étude peut être complétée par des observations du matériau obtenu et de son comportement qualitatif au feu. Nous remarquons qu'avec les matériaux préparés au delà de 30 minutes, la coloration est de plus en plus foncée. D'autre part, les fumées dégagées sont plus intenses lors de la combustion.

Nous montrons aussi (figure -4-) que la bande d'absorption en infrarouge située entre 1400-1800 cm^{-1} et correspondant au groupement carbonyle est d'autant plus importante que le temps de malaxage est grand. Cela confirme l'oxydation du matériau polymérique durant l'opération. Cette oxydation évidente montre que le travail en atmosphère inerte n'est pas complètement possible avec l'appareil utilisé.

Une étude sur les mêmes échantillons déjà analysés en infrarouge est réalisée par thermogravimétrie (Fig. -5-). Une perte de masse est notée à partir de 225°C avec l'échantillon -III- (traité pendant 60 minutes), mais avec le matériau I nous remarquons qu'il demeure stable jusqu'à 270°C et ce dernier présente plus de stabilité que les deux autres matériaux II et III traités pendant 30 et 60 minutes respectivement. Avec cette technique, on confirme encore l'effet du temps de malaxage à une température donnée.

3 - Conclusion.

En conclusion, pour éviter les phénomènes de dégradation ou d'oxydation du matériau polymérique, il est préférable de travailler pendant un temps de 20 minutes à 200°C.

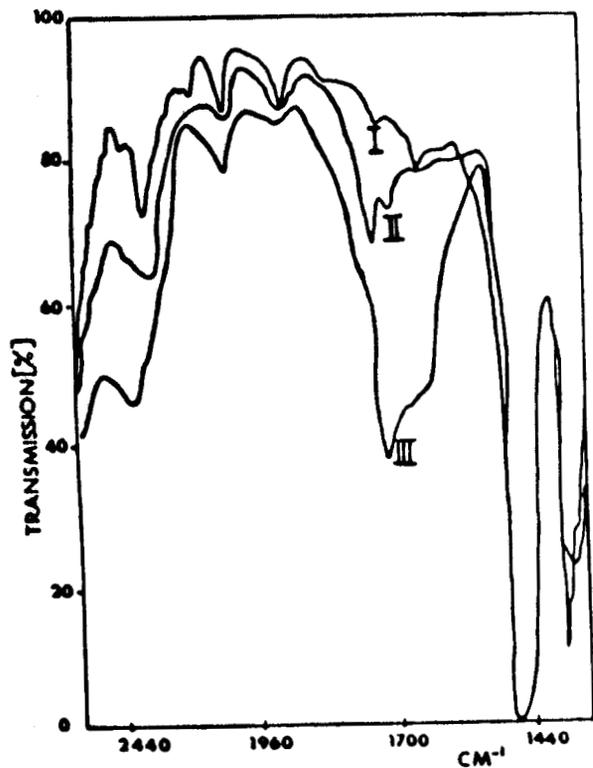
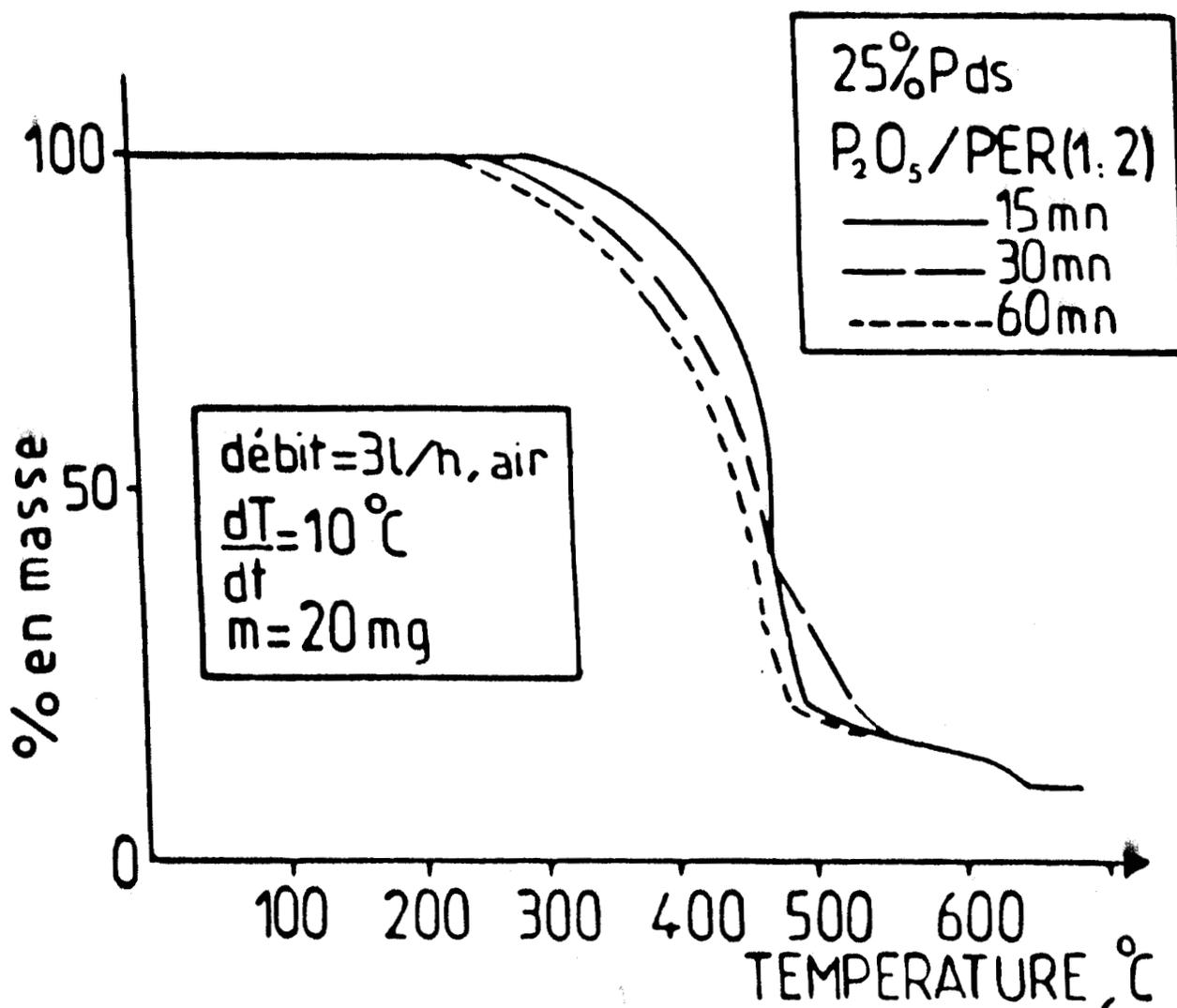


Figure -4: Spectre I.R. du mélange PE à 25% Pds en PER/P₂O₅(1:1):
I=15, II=30 et III=60 minutes à 200°C.



III - OPTIMISATION DE LA FORMULATION - ETUDE PARAMETRIQUE.

1 - Généralités.

Avant d'étudier la formulation complète nous allons examiner séparément l'effet de ses divers composants.

Nous avons pu situer (Chapitre II - 2^{ème} partie) le rapport optimal de la charge de résine par rapport à l'additif phosphoré dans le polyéthylène (il est de 1:3). C'est ce rapport que nous allons conserver dès qu'il y aura présence de la résine dans une formulation donnée.

2 - Effet du pentoxyde de phosphore sur le polyéthylène.

Les variations de l'indice d'oxygène en fonction de la charge en P_2O_5 ou de résine (pour mémoire) sont représentées sur la figure -6-.

Un effet croissant se manifeste par un gain de 4,5 unités d'I.O pour 10% en poids de P_2O_5 . Au delà de cette charge l'accroissement est très faible, on atteint un I.O de 23,5 avec 30% en poids. Toutefois l'effet de P_2O_5 est nettement meilleur que celui de la résine (R).

La figure -7- concerne la mesure de la vitesse de combustion horizontale. Il apparaît une diminution importante. La vitesse passe par un minimum à 10% en poids de P_2O_5 .

Nous avons représenté aussi la variation de la température d'autoinflammation en fonction du pourcentage massique de P_2O_5 ou de résine (pour mémoire) dans le polyéthylène (Figure -8-). Cette température est maximum avec 20% de charge, on atteint 445°C avec le P_2O_5 et cette température demeure constante au delà de cette valeur de la charge.

Expérimentalement on observe que pour des charges importantes en P_2O_5 , une couche visqueuse apparaît sur la surface du polymère. Le polyéthylène est alors certainement saturé en P_2O_5 et on atteint la limite de compatibilité. D'autre part la présence de P_2O_5 diminue le gouttage du polymère et diminue le dégagement des fumées.

La résine semble moins efficace que P_2O_5 . Avec P_2O_5 on atteint un I.O de 24 au maximum. Avec la résine on ne dépasse pas 23.

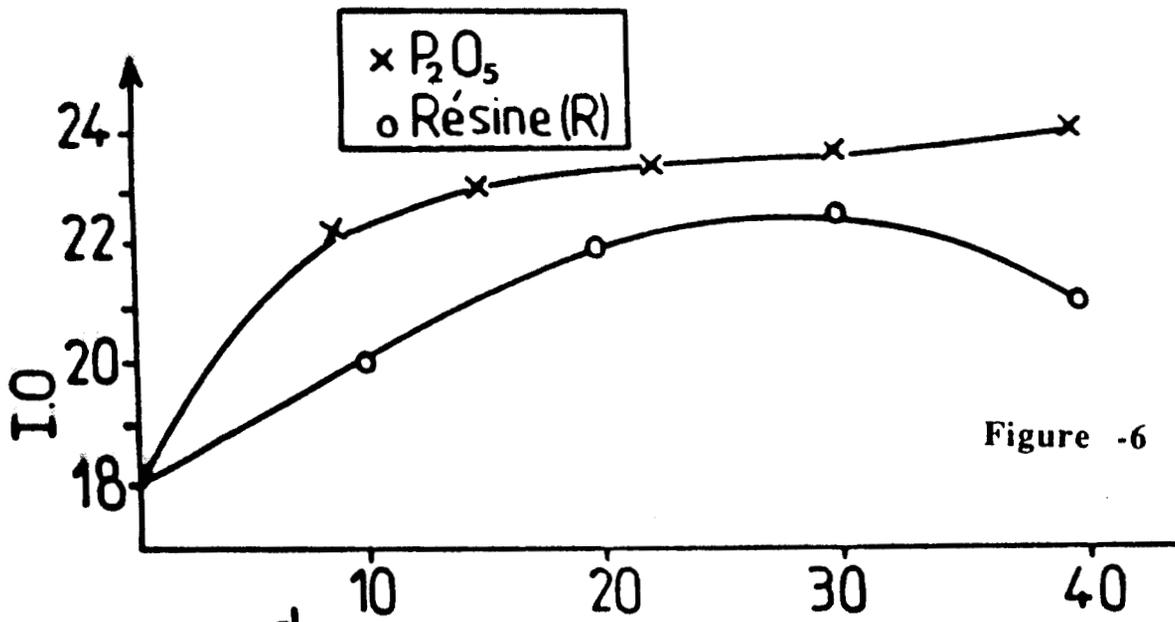


Figure -6

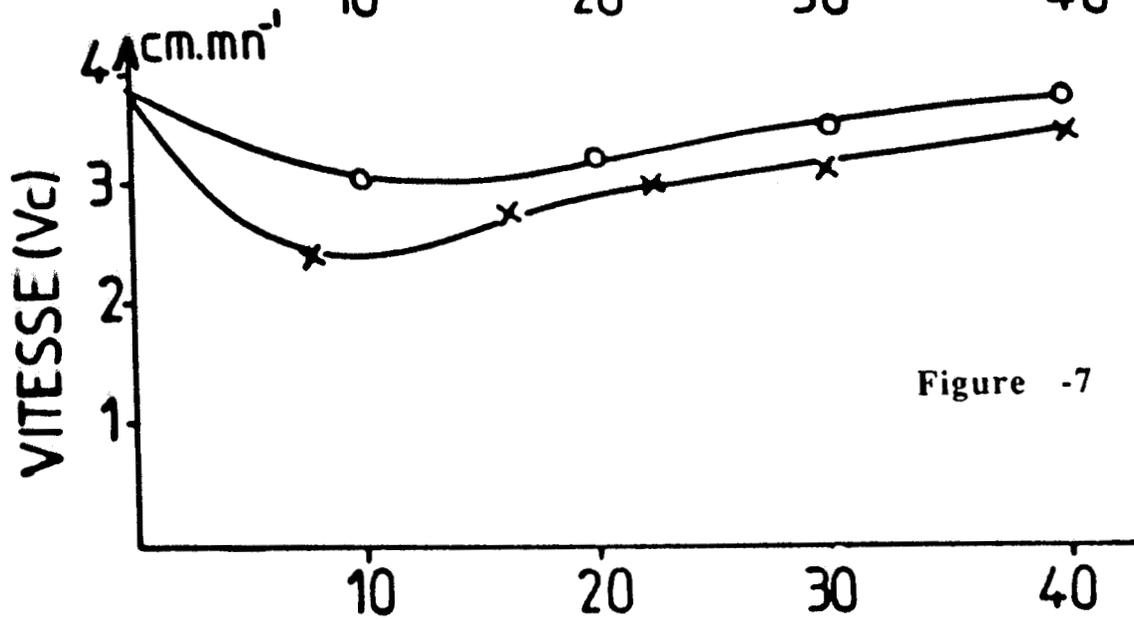


Figure -7

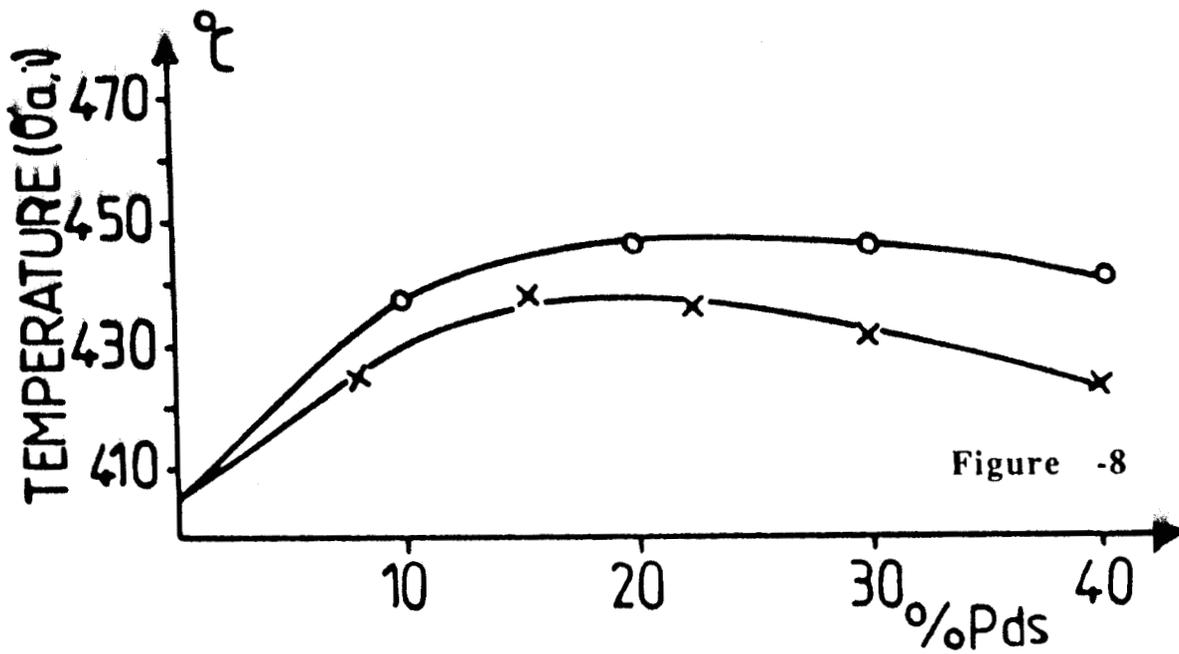


Figure -8

Sur la figure -9-, nous avons représenté l'effet du mélange des deux additifs sur l'indice d'oxygène. La formulation est alors définie par le pourcentage de résine contenue dans l'additif ou par le rapport Résine/P₂O₅ et par la charge, pourcentage d'additif globalement incorporé dans le polyéthylène.

On constate que l'indice d'oxygène obtenu croît assez fort pour les faibles adjonctions de P₂O₅ à la résine. Il passe par un maximum aux alentours du rapport Résine/P₂O₅ = 4,33. Ceci montre l'existence d'une réelle synergie. Par contre l'adjonction de résine à P₂O₅ ne modifie que très peu l'indice d'oxygène (partie gauche du diagramme et même le détériore quand la charge globale est trop forte (40%). La charge globale optimale pour laquelle on observe le meilleur indice d'oxygène se situe aux alentours de 30%.

Ces résultats sont conformes à ceux de LYONS (2) qui a déjà indiqué ce genre de synergisme entre le phosphore et les résines phénoliques. Ce phénomène a aussi été évoqué par EDWARDS et col. (3) dans le cas du polystyrène. Il annonce un I.O de 23,5 avec 20% de résine et 8% de phosphore rouge.

Pour trouver un début d'explication à ce phénomène, nous avons fait l'analyse infrarouge du matériau de formulation 20% résine et 10% P₂O₅ dans le polyéthylène. Le spectre obtenu est représenté sur la figure -10b- et le matériau à 20% en poids de P₂O₅ (pour mémoire) figure -10a-. Le déplacement de la bande $\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{P}}}=\text{O}$ de 1150 à 1110 cm⁻¹ correspondant au P₂O₅

et à $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---P---O---}\emptyset \\ | \end{array}$ respectivement. La bande caractéristique de la

liaison $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---P---O---C} \\ | \end{array}$ est aussi présente. Elle se situe à 980 cm⁻¹. Donc, on note des estérifications qui se produisent entre les fonctions hydroxyles libres de la résine et P₂O₅. Cette association est certainement à l'origine de l'effet observé. Ceci montre en outre que la présence de fonctions hydroxyles ne pourra qu'améliorer les performances attendues.

Enfin, nous avons passé en thermogravimétrie les formulations qui présentent l'effet le plus important en indice d'oxygène. Le tableau -2- présente les matériaux ainsi étudiés :

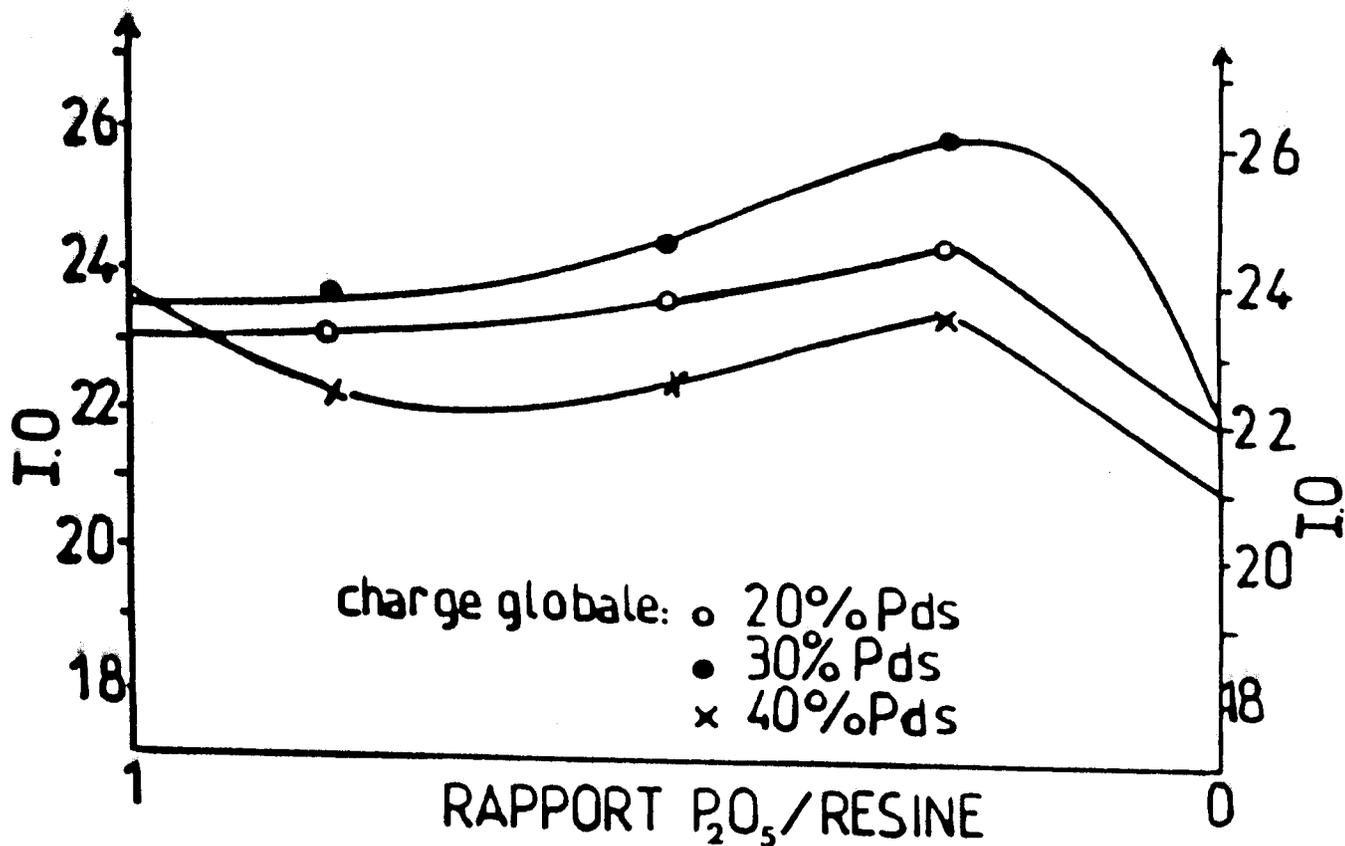


Figure -9

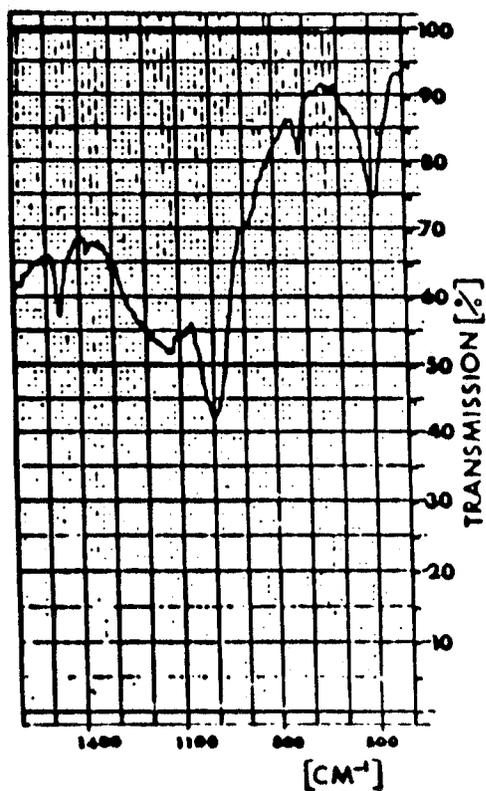


Figure -10a: Spectre IR du PE avec 20% de P₂O₅.

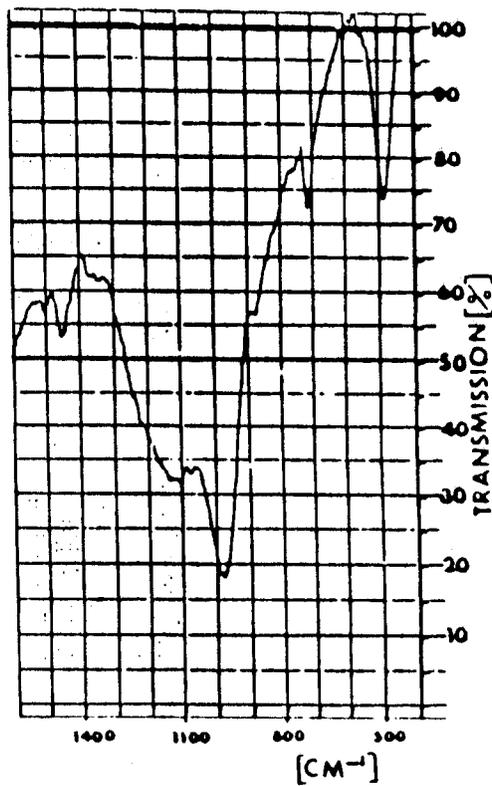


Figure -10b: Spectre IR du PE avec 30% de P₂O₅/R (1:3).

Formulation	Désignation
85% PE + 15% Résine	I
90% PE + 10% Résine	II
70% PE + 10% P ₂ O ₅ + 20% Résine	III

Tableau -2-

L'examen des thermogrammes présentés figure -II- montre que l'ensemble des formulations stabilise le polyéthylène, les formulations II et III laissant de plus un résidu plus important. La formulation III qui contient à la fois P₂O₅ et la résine formoparacrésolique semble former plus de résidu charbonneux. ce résidu est de l'ordre de 14% à 700°C. Les glycols et les polyols que nous allons étudier dans ce qui va suivre devront donc améliorer nettement le comportement au feu.

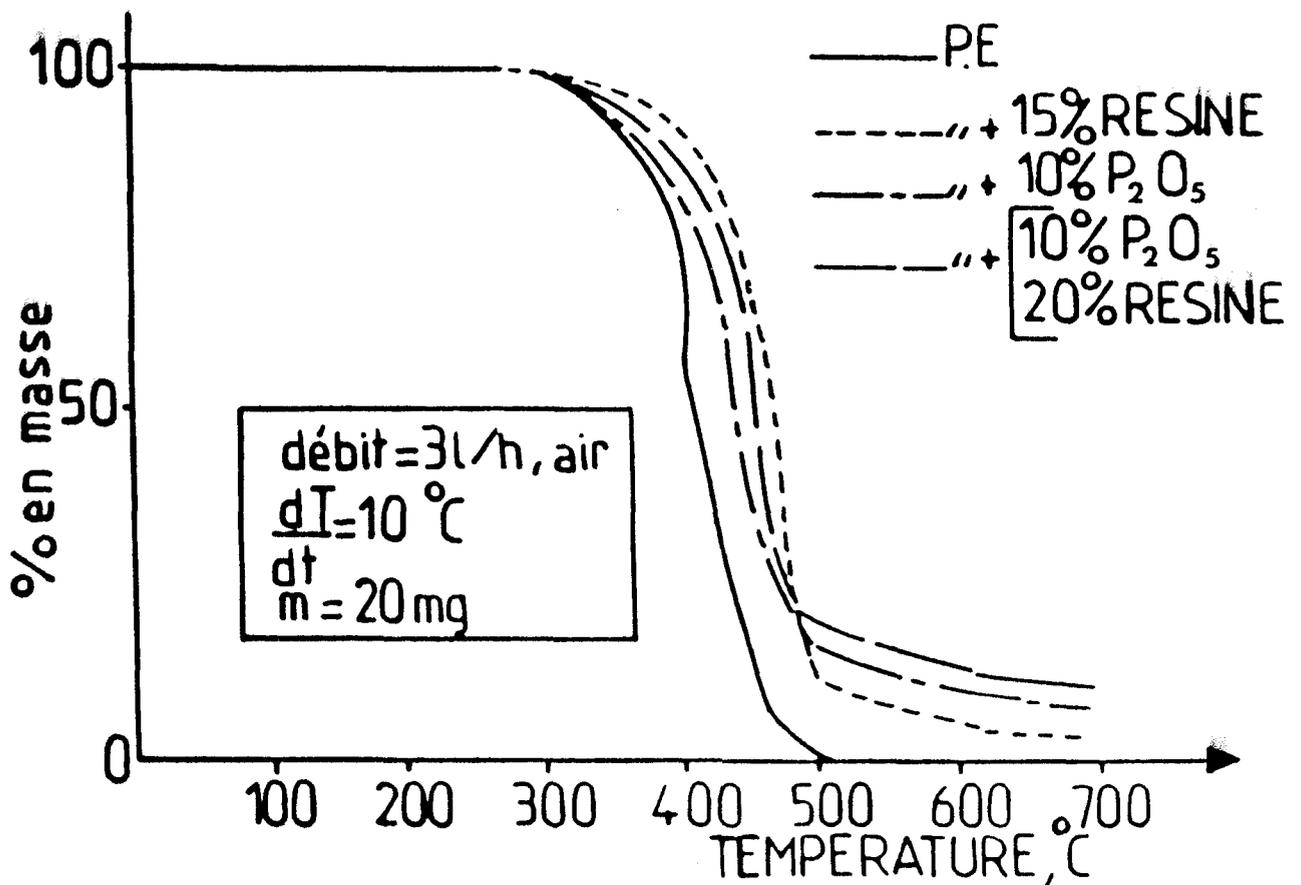


Figure -11

3 - Activité ignifuge des dérivés phosphoriques par réaction de P_2O_5 sur les glycols et les polyols dans le polyéthylène.

A) - Généralité.

Un nouveau paramètre apparaît ici. Puisque l'additif va maintenant comporter deux constituants : le polyol et P_2O_5 , il va être nécessaire d'étudier l'influence du rapport P_2O_5/ROH sur les propriétés ignifugeantes ainsi que l'influence de la charge globale d'additif à rapport P_2O_5/ROH constant.

B) - Effet de la charge à rapport $P_2O_5 /ROH = Cste$ et étude comparative avec la voie par synthèse préalable.

Le tableau -3- représente le rapport P_2O_5/ROH ($ROH =$ glycol ou polyol) avec des charges variables de 10 à 40% en poids dans le polyéthylène. Nous avons conservé les mêmes rapports de P_2O_5/ROH que dans le cas l'étude de la voie de synthèse préalable au (chapitre -II-).

Formulation P_2O_5/ROH	Rapport molaire	Désignation
$ROH=2,2$ -diméthyl-1,3-propanediol	1/3	A
$ROH=1,1,1$ tris(hydroxyméthyl)éthane	1/2	B
$ROH=Pentaérythritol$	1/2	C
$ROH = EVOH$	1/3	D

Tableau -3-

L'incorporation est réalisée sous azote à une température et temps de malaxage de 200°C et 20 minutes respectivement. La figure -12- (I.O = f(charge globale), montre nettement qu'avec les mêmes constituants on obtient des résultats bien plus intéressants que ceux obtenus avec la technique des synthèses préalables décrites au chapitre -II-, 2^{ème} partie. On atteint en effet un I.O de 27 avec la formulation P₂O₅/PER (courbe -c-) et une charge globale de 20% (on obtenait seulement 22,5 par la voie de synthèse préalable pour la même charge).

Nous remarquons aussi que l'indice d'oxygène passe par un maximum avec toutes les formulations étudiées, entre 20 et 30% en poids. La meilleure performance est obtenue avec 20% en poids de P₂O₅/EVOH (courbe -D-).

Ce passage de l'indice d'oxygène par un maximum est typique du présent procédé car, par synthèse préalable, l'activité ignifuge de ce type d'additif variait linéairement avec la charge. La mesure de la vitesse de combustion horizontale (figure -13-) est en accord avec les résultats obtenus en indice d'oxygène. La figure -14- représente la variation de la température d'autoinflammation en fonction de la charge. $\theta_{a,i}$ varie linéairement avec la charge sauf quand le polyol est l'EVOH.

Dans ce cas il se manifeste un effet de surcharge avec perte progressive des propriétés antifeu. L'augmentation maximale de température d'autoinflammation est de 45°C dans le cas de la formulation P₂O₅/EVOH. Elle atteint 30°C pour 40% de charge globale dans le cas de la formulation P₂O₅/PER.

L'effet de l'adjonction de résine formoparacrésolique dans les proportions [P₂O₅/ROH]/résine = 1/3 est représenté sur la figure -15- (IO = f(charge globale)). La présence de résine potentialise l'effet de la combinaison à base de pentaérythritol qui atteint ainsi un indice d'oxygène de 28. Par contre on observe une franche détérioration des performances de la formulation à base d'EVOH. Il semble que l'on doive attribuer ces différences à une compétition entre les réactions d'estérification des fonctions hydroxyles de la résine et du polyol.

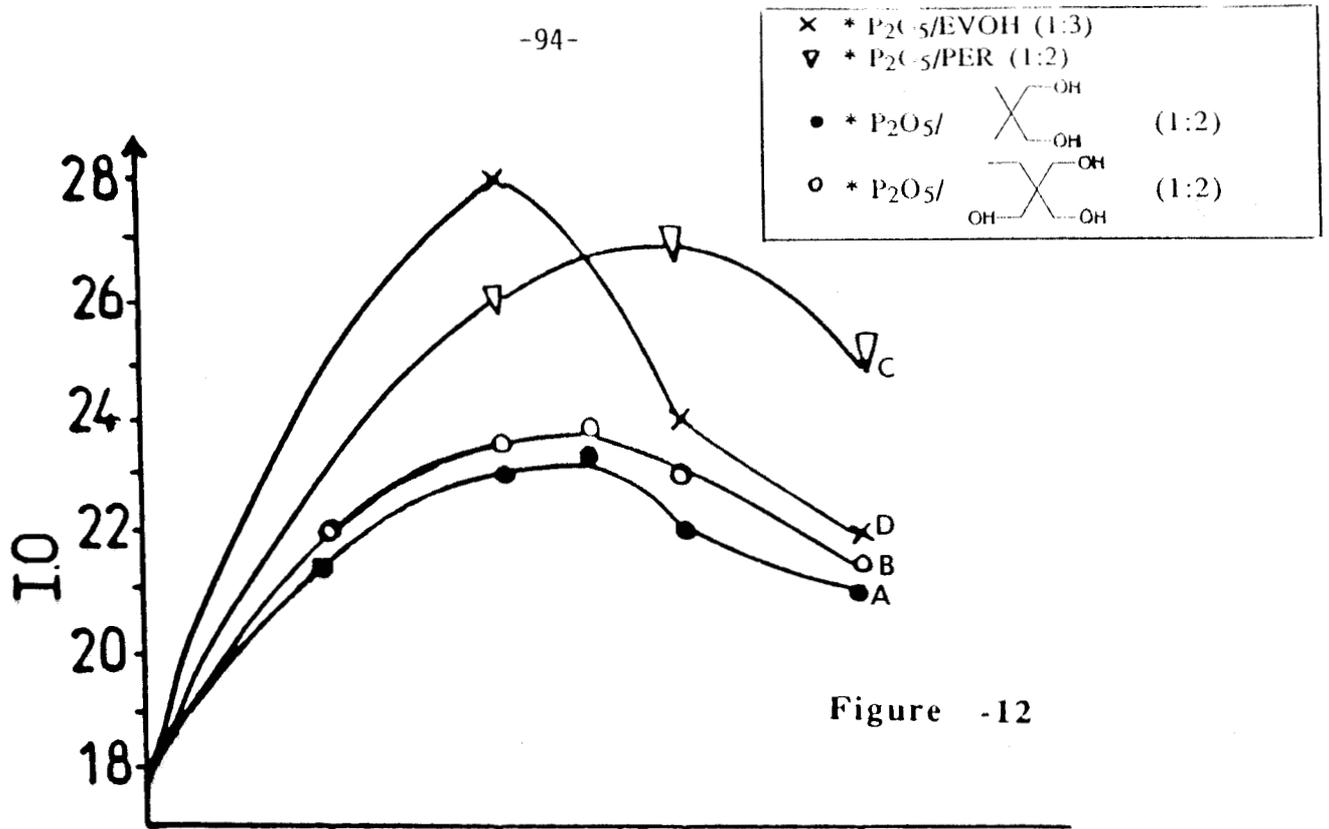


Figure -12

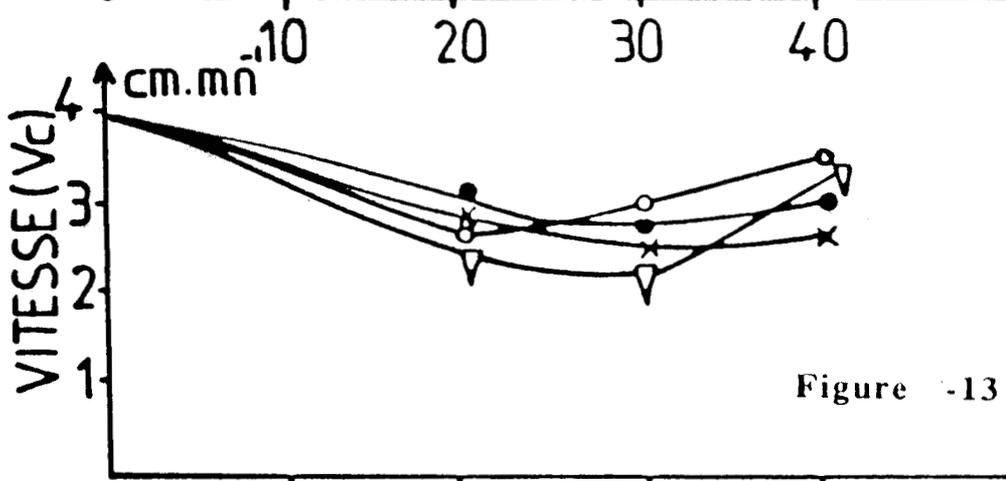


Figure -13

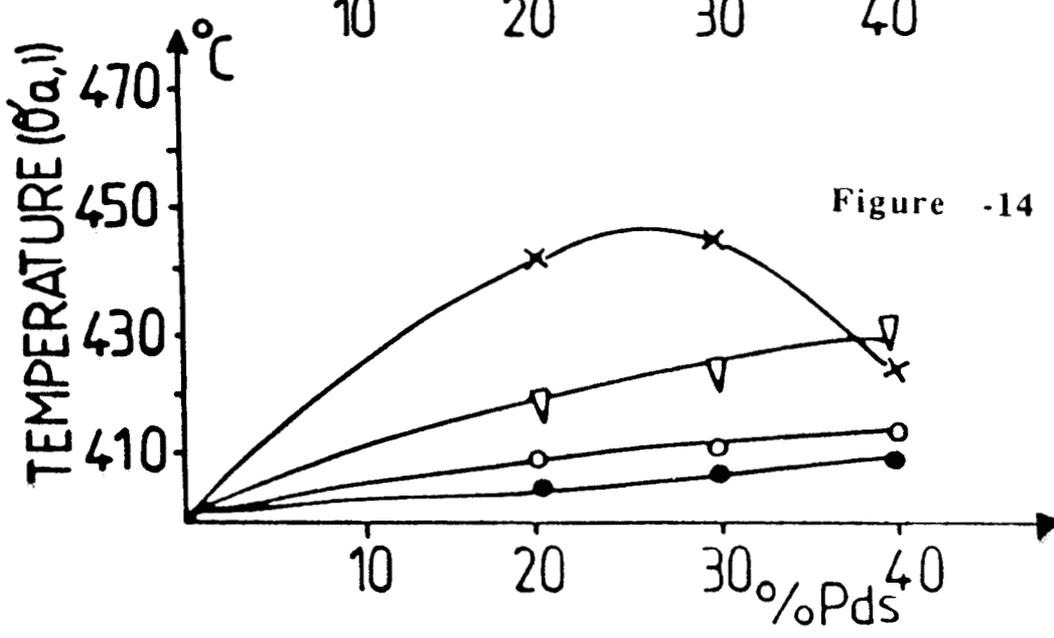


Figure -14

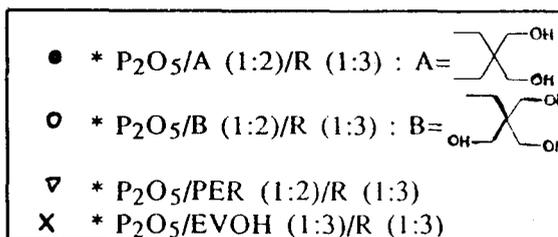
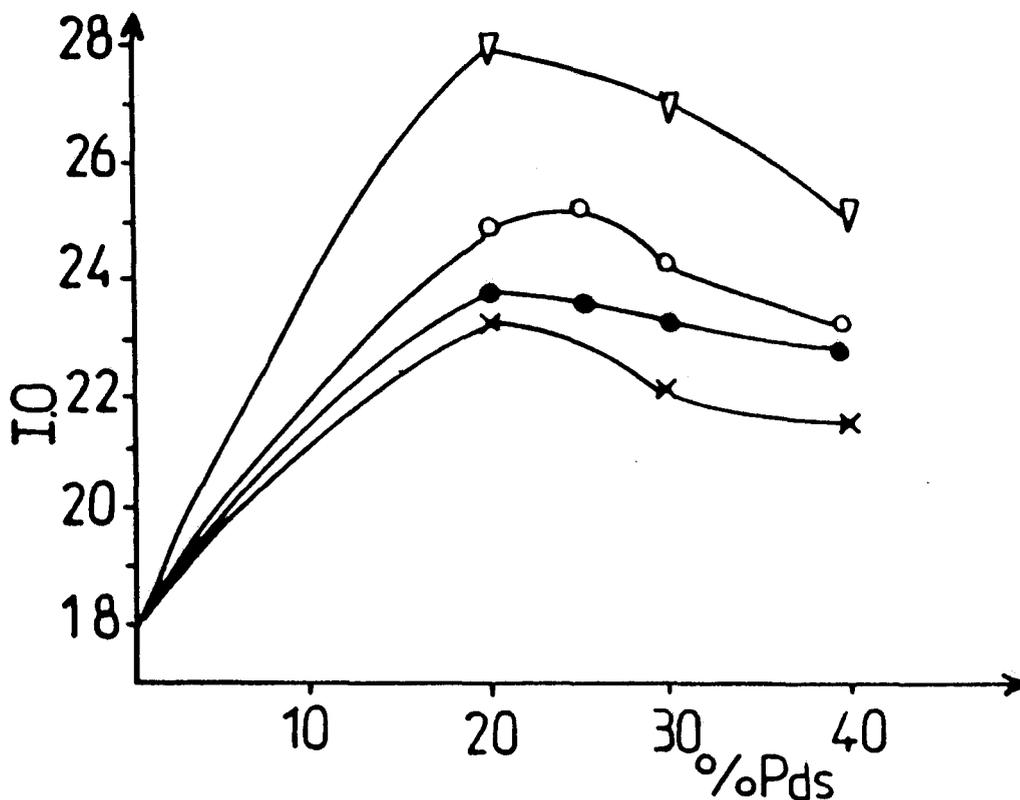


Figure -15

En conclusion il résulte de cette étude paramétrique que la charge optimale se situe aux alentours de 20 à 30% en poids pour un rapport donné P₂O₅/polyol. Examinons maintenant l'effet des variations de la valeur de ce rapport sur les propriétés ignifuges.

C) - Effet du rapport P₂O₅/polyol a charge constante.

La figure -16- représente les variations de l'indice d'oxygène en fonction du rapport P₂O₅/ROH pour une charge globale constante égale à 25%.

On voit clairement que quelque soit la nature du polyol utilisé, l'indice d'oxygène passe par un maximum plus ou moins prononcé pour des valeurs distinctes du rapport. Le maximum se produit pour $P_2O_5/ROH = 0,33$ dans le cas de l'EVOH aux environs de 0,5 pour le glycerol et pour la valeur 1 dans le cas du pentaérythritol. Ce comportement se retrouve de la même manière sur les figures 17 et 18 qui représentent respectivement la vitesse de combustion horizontale et la température d'autoinflammation.

En résumé, c'est encore ici le pentaérythritol qui présente les meilleurs performances avec un rapport P_2O_5/PER optimum égal à 1. L'EVOH est un polyol qui pourrait éventuellement constituer un choix alternatif, la proportion optimale à respecter étant alors de 1/3.

Ces différences sont sans nul doute liées aux différentes stoechiométries et aux diverses cinétiques malheureusement inconnues de ces réactions au sein du polymère.

Il faut noter cependant une observation visuelle que nous n'avons pas quantifiée : la formulation à base de EVOH entraîne un gouttage et un dégagement de fumées plus prononcé. Afin d'observer l'effet de l'adjonction de la résine formoparacrésolique sur ces différents matériaux, nous avons sélectionné dans ce qui précède deux formulations présentant des critères intéressants d'ignifugation. Nous en résumons la composition dans le tableau n°4 ci dessous.

: Base	: Rapport P_2O_5/ROH	: Charge globale %	: IO_{max}
: $P_2O_5 - PER$: 1 : 1	: 25	: 29,5
: $P_2O_5 - EVOH$: 1 : 3	: 20	: 27

Tableau -4-

Nous avons vu aussi précédemment que l'apport de résine formoparacrésolique dans le rapport 1/3 relativement à l'ensemble de l'additif pouvait avoir une certaine influence qu'il faut évaluer ici dans le cas de ces deux formulations sélectionnées.

Charge: 25%

- * ROH=EVOH
- × * ROH=PER
- * ROH= C1C(O)C(O)C1
- ▽ * ROH= C1C(O)C(O)C(O)C1

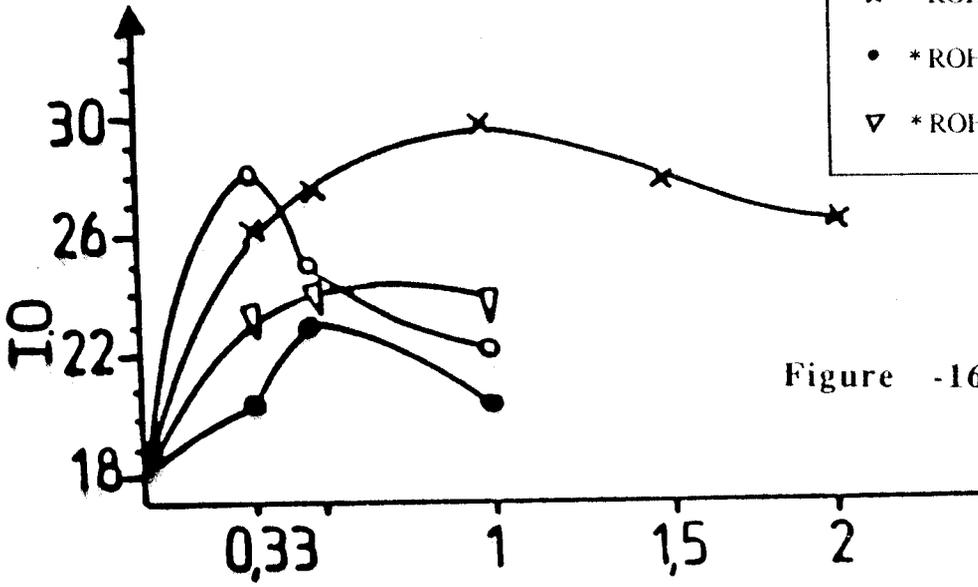


Figure -16

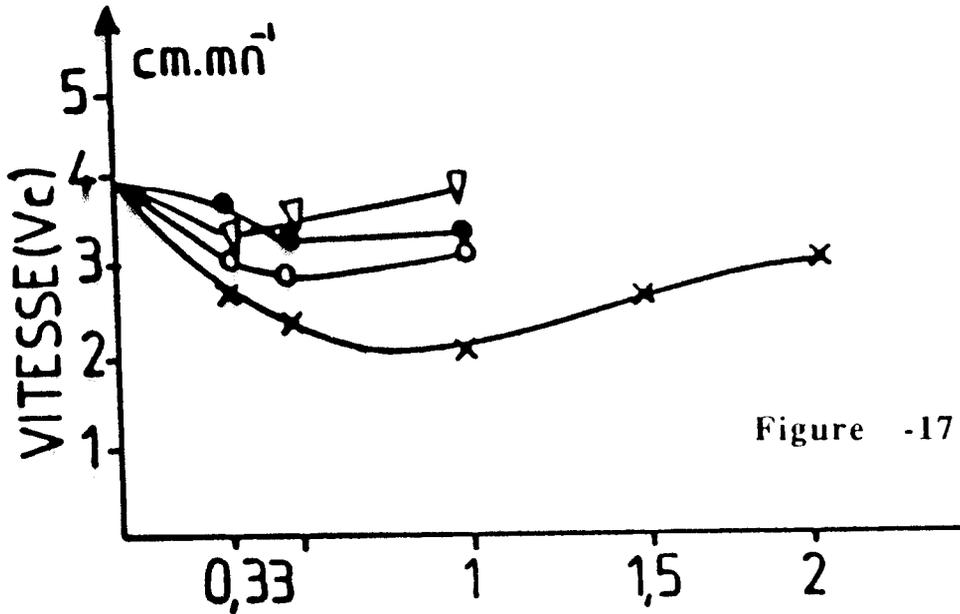


Figure -17

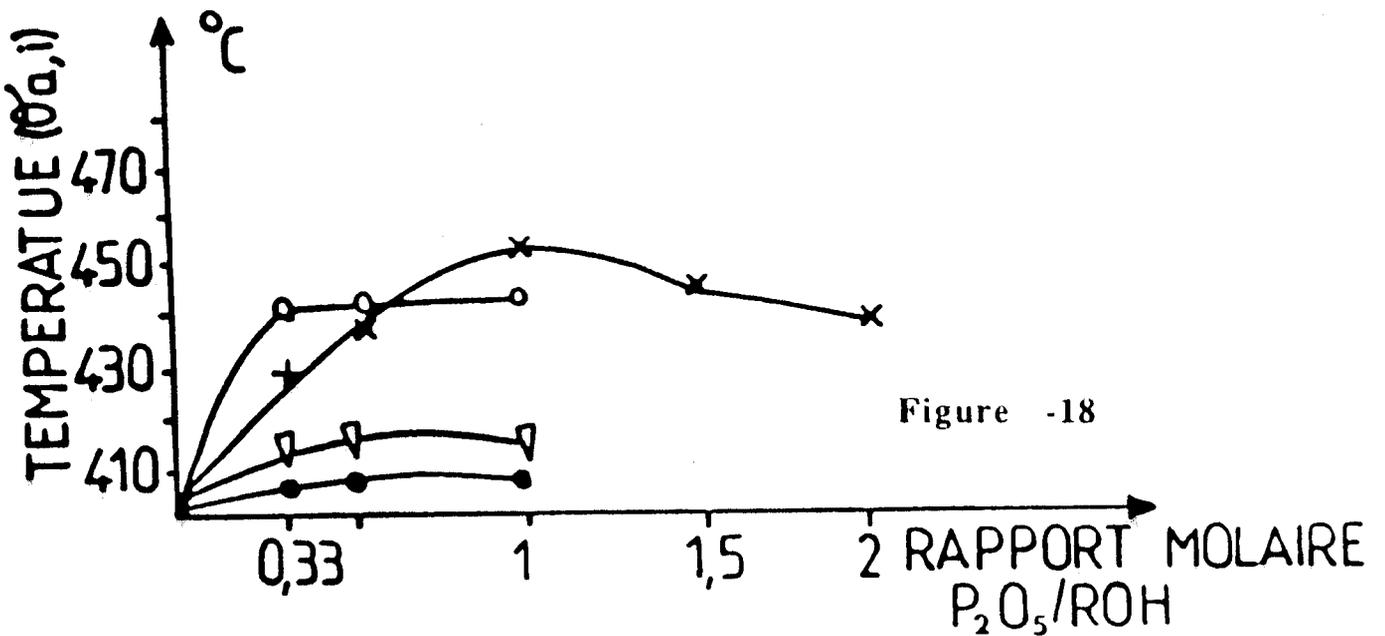


Figure -18

La figure 19 (a - b) montre à la fois sur l'indice d'oxygène et sur la vitesse de combustion qu'aucune amélioration n'est apportée par la présence de la résine. Une certaine détérioration se produit même dans le cas de la formulation à base de EVOH. Cette adjonction ne doit donc pas être envisagée sauf si on tient compte du fait que la présence de résine conduit à la formation d'une structure carbonneuse poreuse en cours de combustion, qui, par un effet de mèche conduit à une diminution du gouttage.

Concernant le manque d'effet observé avec le PER, on peut sans aucun doute déduire que la compétition entre les deux possibilités d'estérification est gagnée par le PER au détriment total des fonctions hydroxyles de la résine. La même remarque n'est pas valable en ce qui concerne l'EVOH qui se trouve donc certainement être moins estérifié en présence de résine. Dès lors, la dégradation des performances en indice d'oxygène tendrait à montrer que les esters obtenus à partir de la résine formoparacrésolique sont moins efficaces que ceux obtenus à partir de l'EVOH.

D) - Effet de l'adjonction d'un agent de gonflement.

SHARON et K. BRAUMAN (4), (5) ont évoqué l'utilisation des pyromélate de zinc et de fer comme agent de gonflement. Cet agent est actif dans le cas du PVC pour lequel il limite le dégagement des produits toxiques par formation de complexes à haut poids moléculaire.

Il favorise la formation d'une croûte carbonneuse cellulaire au détriment de l'apparition de matières volatiles. La recherche d'un agent de gonflement est conditionnée par la nécessité de trouver un produit susceptible de dégager au bon moment, c'est à dire quand le matériau entre dans une phase fluide, un volume appréciable de gaz. Il doit donc posséder une certaine stabilité thermique mais être suffisamment fragile pour se décomposer à la bonne température. Une solution intéressante aurait pu consister en l'utilisation de sels alcalinoterreux de diacides, ceux-ci pouvant éventuellement par une réaction de Piria donner du CO₂ à haute température. L'utilisation de plusieurs sels de diacide (succinate et malonate de calcium) n'a pas donné dans notre cas de résultats concluants.

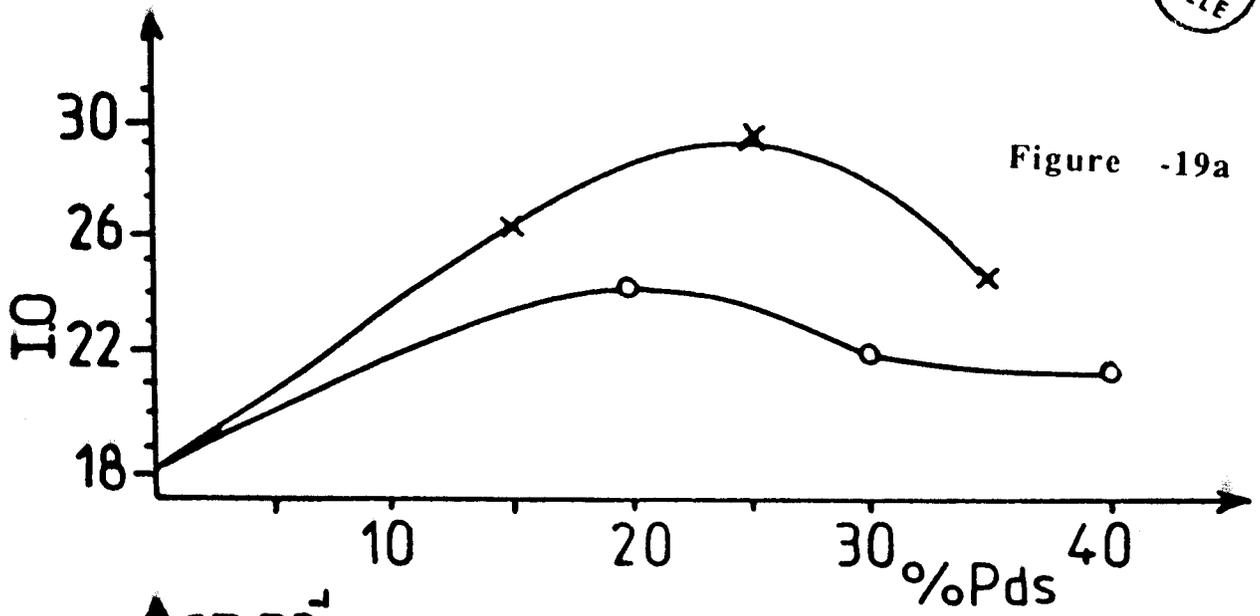


Figure -19a

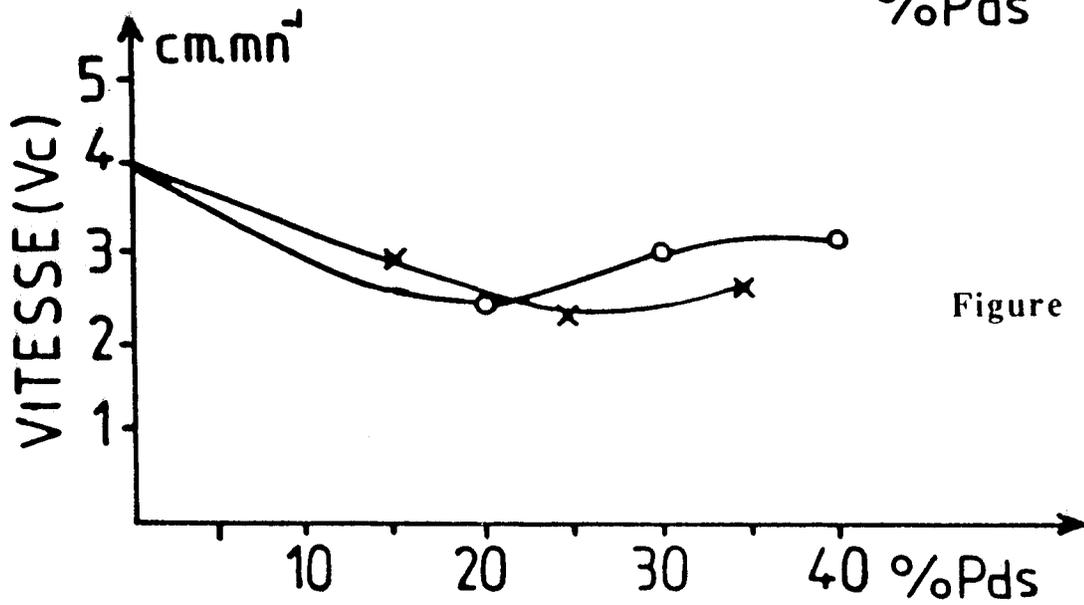


Figure -19b

x	* P ₂ O ₅ /PER (1:1)
x	* P ₂ O ₅ /PER/R (1:3)
o	* P ₂ O ₅ /EVOH (1:3)
o	* P ₂ O ₅ /EVOH/R (1:3)

C'est finalement l'hydrogénocarbonate de sodium qui donne les meilleurs résultats.

En ajoutant à la meilleure des formulations à base de PER, 0,2% de NaHCO_3 , on augmente (pour une charge globale de 25%) l'indice d'oxygène de 0,5 point, c'est à dire que l'on atteint la valeur de 30. Une charge plus importante en hydrogénocarbonate conduit ensuite à la détérioration de propriétés ignifuges.

E) - Etude thermique.

Une étude thermogravimétrique avec DSC simultanée est faite pour ces différentes formulations optimales (fig. -20a - à 20c), pour des charges de 25%.

L'examen des thermogrammes montre dans les deux cas (utilisation du PER et de l'EVOH) une augmentation certaine de la température correspondant à la vitesse maximale de décomposition. On note cependant un abaissement de la température de décomposition commençante avec une perte de masse correspondante très légère ne dépassant pas 3,8% à 400°C, alors qu'elle est de 20% pour le polyéthylène non chargé. De plus, en fin d'analyse, un résidu charbonneux se manifeste. On note un accroissement très léger du résidu charbonneux dans le cas de la présence de résine dans la formulation (cas de P_2O_5 /PER (1 : 1)) à partir de 500°C.

Ce résidu demeure stable au delà de cette température jusqu'à 700°C. Il est de l'ordre de 16,6% à 500°C.

L'examen des exothermes enregistrés simultanément (Fig. -20c-) indique une exothermicité qui va décroissant au fur et à mesure que l'on complète la formulation. La thermogravimétrie isotherme à 400°C dont les résultats sont présentés sur la figure -21- conforte les résultats précédents.

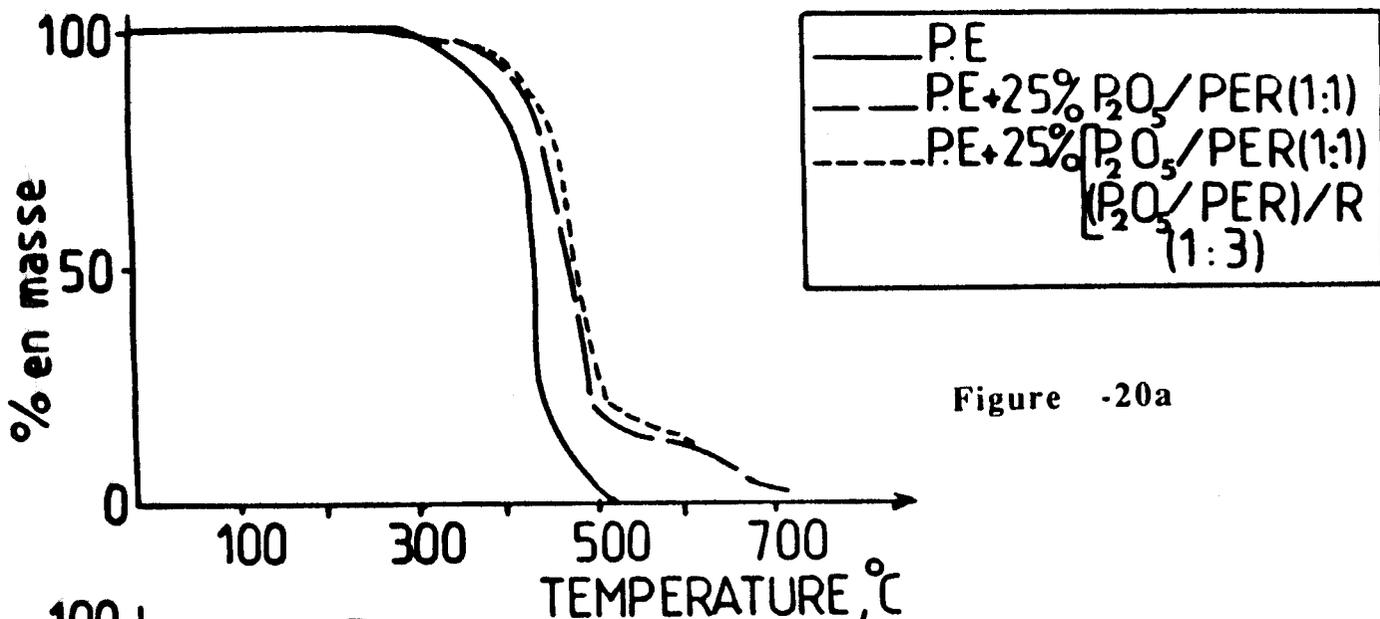


Figure -20a

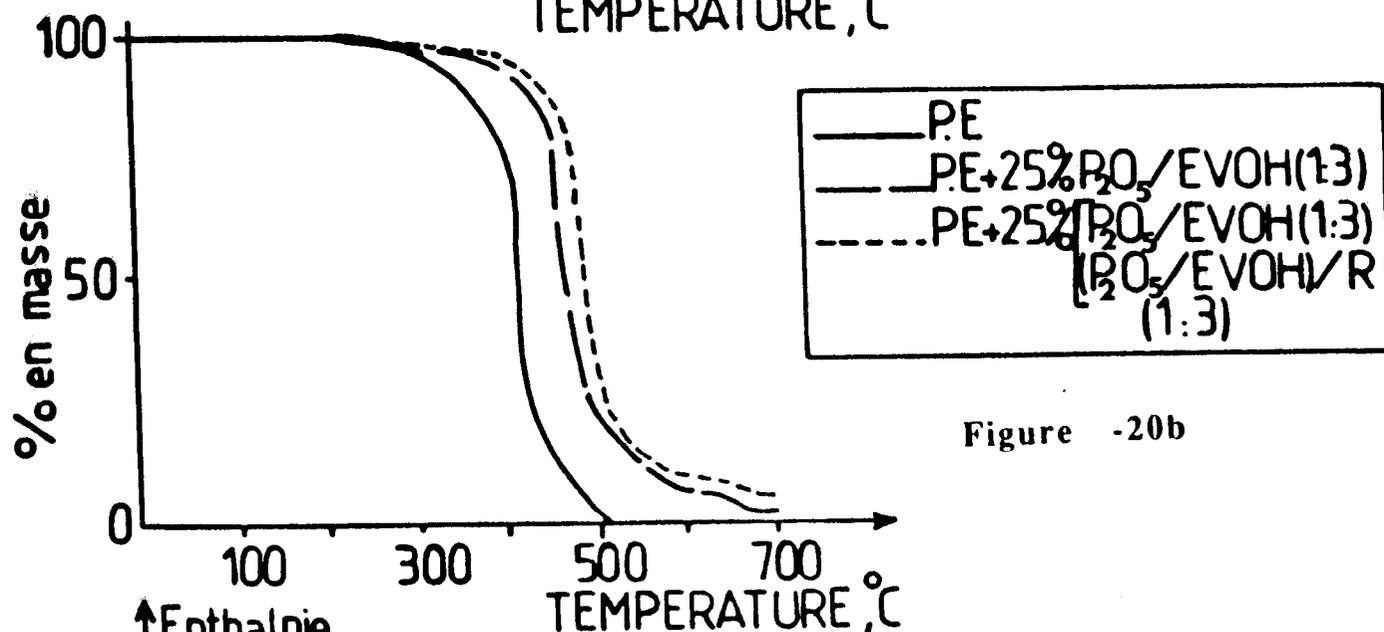


Figure -20b

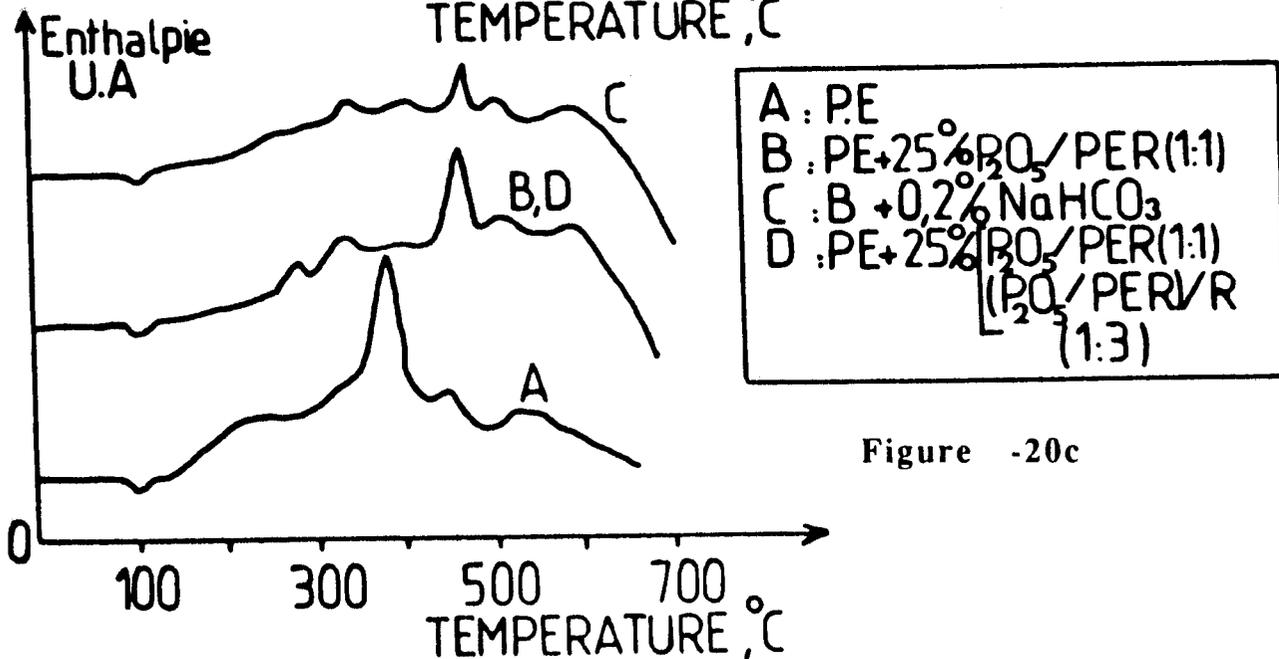


Figure -20c

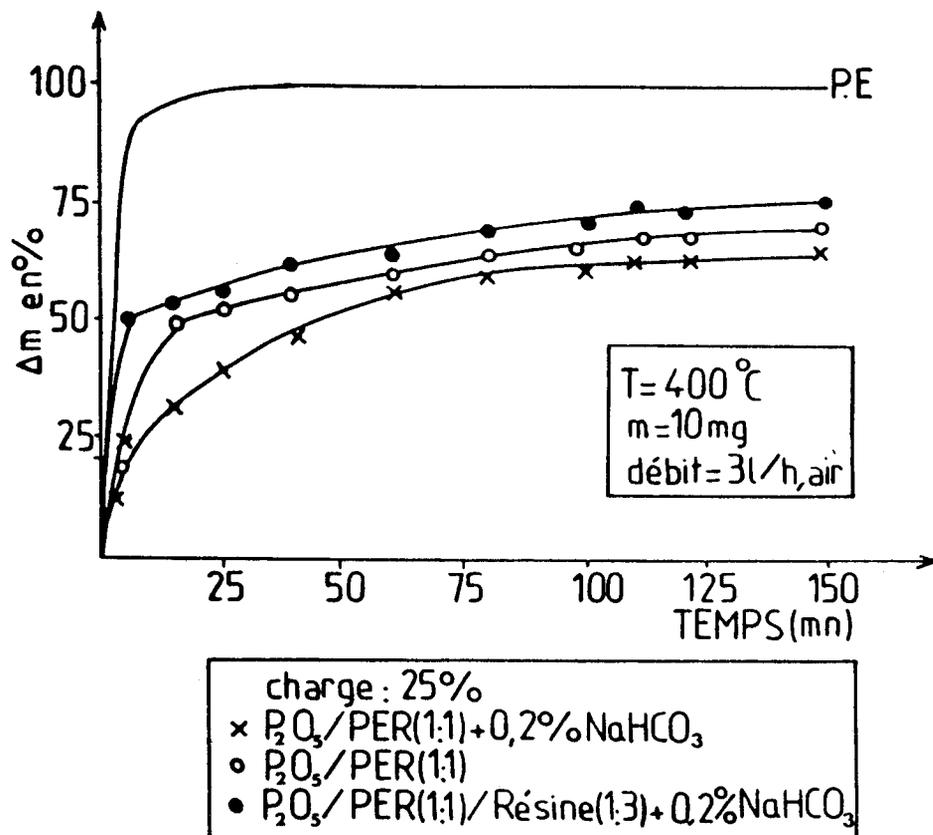


Figure -21

IV - CONCLUSION.

Cette étude paramétrique montre donc qu'une relativement bonne ignifugation du polyéthylène peut être obtenue par incorporation de la formulation suivante : $P_2O_5/PER/NaHCO_3$.

Le rapport entre P_2O_5 et PER optimal est de 1 : 1. L'agent de gonflement doit être incorporé à 0,2%. L'ensemble de la formulation possède une efficacité maximale pour charge globale d'environ 25%.

L'idée initiale consistait à utiliser la résine formoparacrésolique se révèle intéressante dès lors qu'on fait abstraction du pentaérythritol ou de l'alcool polyvinylique. Son utilisation ne pourrait alors se comprendre que pour des raisons économiques. Il n'est cependant pas impossible de modifier le polyformopara-crésol par greffages de fonctions plus réactives. Dans l'état actuel des choses c'est bien le pentaérythritol qui est le polyol le plus adéquat pour réaliser ce genre d'ignifugation.

Dans le chapitre qui va suivre nous allons tenter par diverses techniques d'entrevoir le mécanisme ou une partie du mécanisme conduisant à l'ignifugation avec la formulation obtenue.

2^{ème} PARTIE

CARACTERISATION ET MECANISME

D' ACTION DE L' ADDITIF

IGNIFUGEANT A BASE DE PER ET P₂O₅

DANS LE POLYETHYLENE.

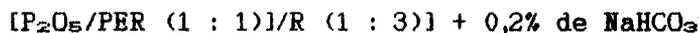
* * * * *

I - INTRODUCTION

Dans ce qui précède, nous nous sommes livrés à une étude systématique de recherche d'une formulation présentant des performances suffisantes pour l'ignifugation du polyéthylène.

Ces performances ont été évaluées principalement au moyen de la mesure de l'indice d'oxygène, mais aussi de la vitesse de combustion horizontale et de la température d'autoinflammation.

La formulation la plus adéquate est donc la suivante :



formule dans laquelle PER représente le pentaérythritol et R la résine formopara-crésolique. La charge optimale massique à réaliser dans le polyéthylène avec cette formulation est de 25%. On atteint ainsi un indice d'oxygène situé entre 29,5 et 30. Les observations visuelles font apparaitre la formation d'une couche charbonneuse faiblement intumescence.

Le problème se pose maintenant d'essayer d'appréhender le mode d'action de l'additif, c'est à dire le mécanisme de l'ignifugation. Pour tenter d'y parvenir, nous allons d'abord caractériser de manière assez complète que possible le ou les composés qui se forment lors de

l'incorporation. Pour cela nous utiliserons les techniques habituelles de spectroscopie. Dans une seconde étape à l'aide des mêmes techniques, nous tenterons de suivre l'évolution de l'additif au cours de la dégradation et de la combustion du matériau. La texture du résidu carbonneux sera aussi évaluée par BET, microscopie électronique à balayage et par l'analyseur à microsonde électronique.

II - CARACTERISATION DU PRODUIT FORME.

Nous avons utilisé les RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P , dans un appareil BRUCKER AM 60 à sonde multinoyaux. Le spectre ^{31}P est relevé par rapport à H_3PO_4 à 85% dans le dichloroéthane deutéré $(\text{CDCl}_2)_2$. Le même solvant a été utilisé pour les spectres de ^1H . Pour le ^{13}C nous avons utilisé un mélange de $(\text{CDCl}_2)_2$ et de trichlorobenzène.

1 - Spectre RMN du proton.

A 90°C dans $(\text{CDCl}_2)_2$ (figure -22-) nous relèvons une bande large à 4 ppm correspondant au groupement méthylène estérifié (P - O - CH_2 -). Cette estérification est caractérisée par le déplacement du pic à 7 ppm caractéristique du groupement - CH_2OH du PER à 9,8 ppm. Le déplacement chimique des fonctions acides du type $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{OH} \\ | \end{array}$ étant lui aussi situé dans la zone des 9,8 ppm. On peut donc penser à des structures du type :

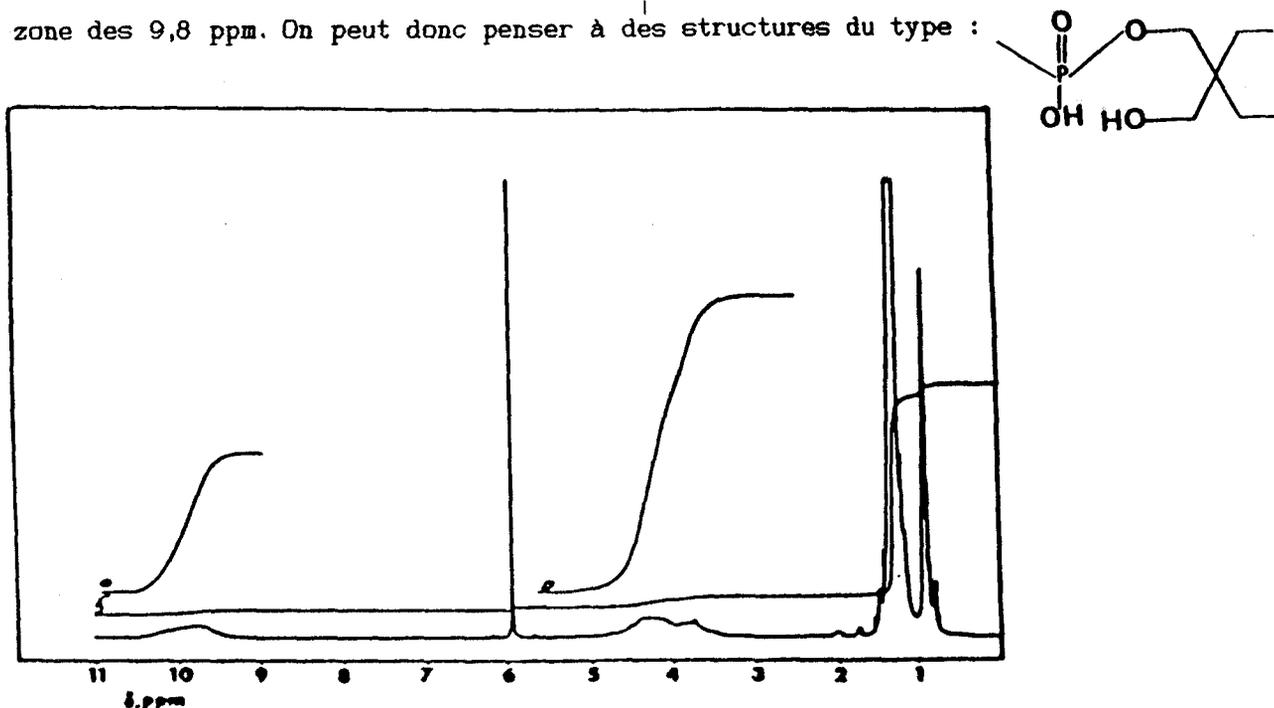


Figure -22: Spectre R.M.N. ^1H de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{PER}$ (1:1) à 25% Pds dans le PE à 90°C .

2 - Spectre RMN du ^{31}P .

Cette étude nous permet de faire apparaître les différents types de phosphore. Aucun spectre n'est obtenu à 90°C ce qui est dû à la mobilité de l'additif dans le polymère. Deux pics apparaissent à partir de 110°C et ne sont bien résolus qu'à partir de 130°C (figure -23-). Les déplacements chimiques observés sont de -1 et -4,5 ppm (figure -24-).

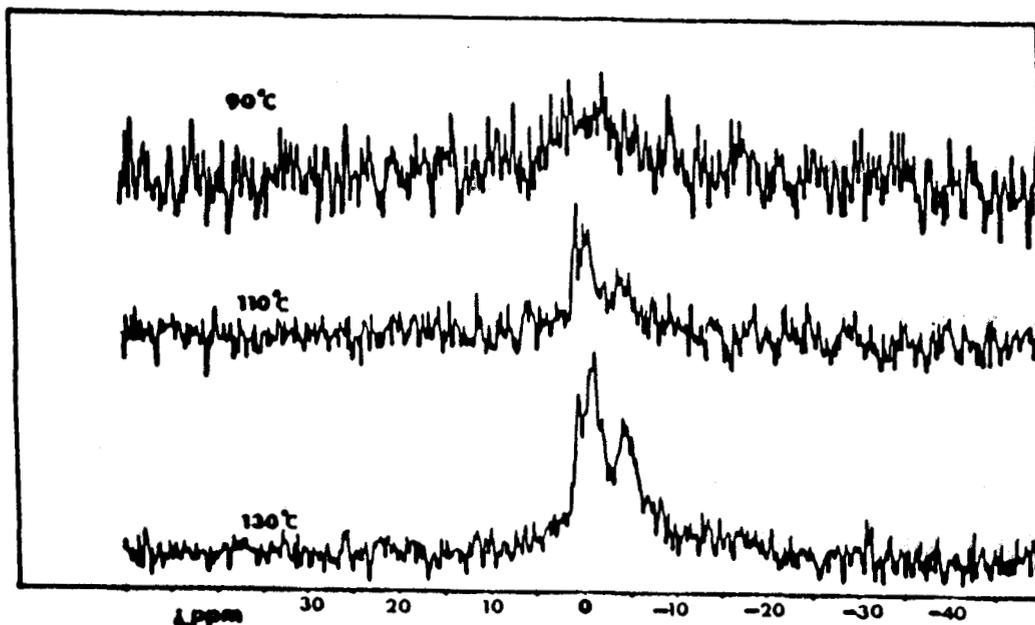


Figure -23: Spectre R.M.N. ^{31}P de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{PER}$ (1:1) à 90, 110 et 130°C (25% Pds) dans le PE.

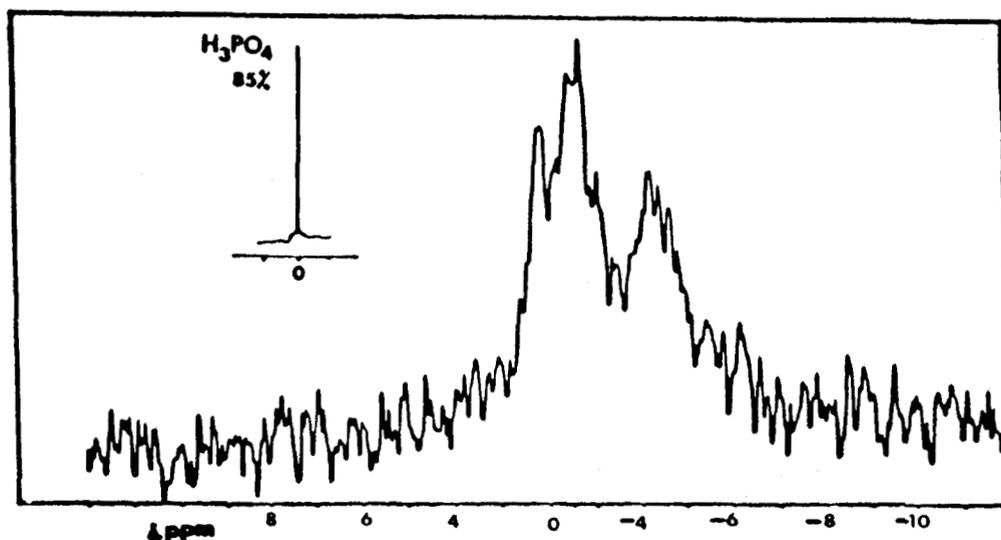
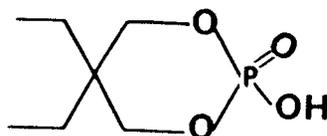
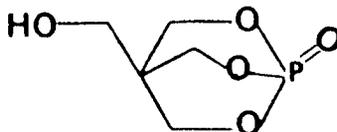


Figure -24: Spectre R.M.N. ^{31}P de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{PER}$ (1:1) à 130°C (25% Pds) dans le PE.

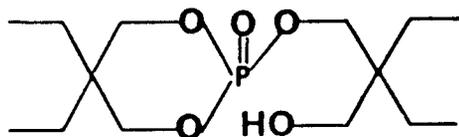
Or on sait (6) que le déplacement chimique des alkylphosphates se situe entre -5 et 5 ppm suivant le groupement alkyle mis en jeu et l'environnement chimique (notamment du nombre de fonctions hydroxyles acides fixées sur l'atome de phosphore). Le pic à -1 ppm correspond à l'estérification du PER où l'on note la présence de deux ponts - O - CH₂ - sur l'atome de phosphore et un groupement hydroxyle acide libre typique de la structure suivante :



Le pic à -4,5 ppm est plus intense que celui à -1 ppm. Nous l'interprétons par la présence de l'orthophosphate trisubstitué par trois fonctions hydroxyles du PER. La structure suivante est à exclure car son déplacement chimique est supérieur à 3 ppm (7,8).



L'atome de phosphore est donc lié à deux molécules de PER suivant le schéma :



3 - Spectre RMN du ¹³C.

La méthode de découplage nous a permis de détecter cinq types de carbones. L'analyse qualitative a montré que rien n'est masqué par le solvant. De plus, les signaux obtenus montrent que le produit formé présente différents groupements asymétriques (figure -25-).

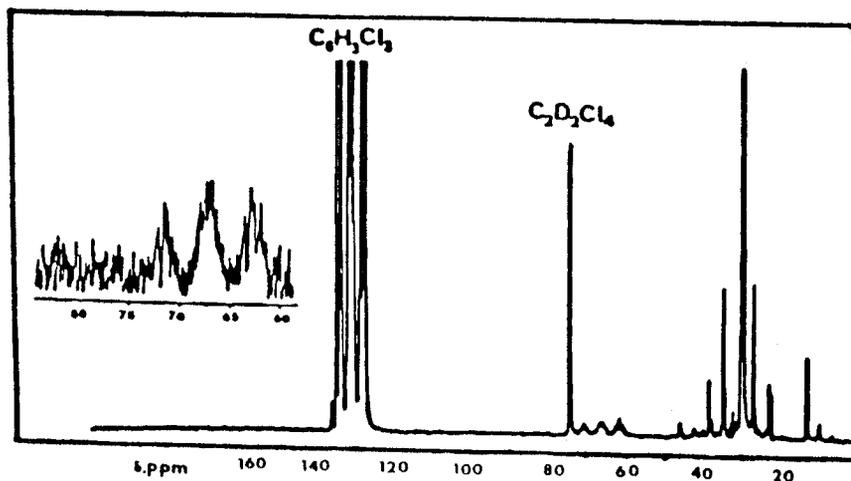
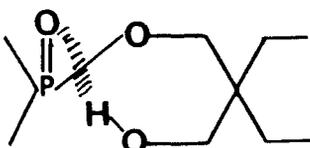


Figure -25: Spectre R.M.N.¹³C de P₂O₅/PER (1:1) à 25% Pds dans le PE.

On trouve le pic du carbone quaternaire du PER à 37,5 ppm (9, 10).

Le pic à 62 ppm correspond au groupement - CH₂OH - du PER (12).

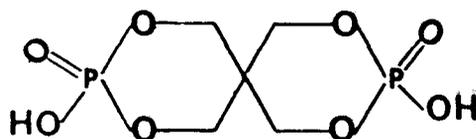
L'estérification n'est donc pas complète. Nous avons détecté deux types de carbone à 66,5 ppm avec une légère superposition. Le signal est attribué d'une part aux quatre carbones magnétiquement équivalents des deux cycles formés en bout de chaîne et d'autre part aux deux carbones du cycle situé à l'intérieur du squelette d'un enchaînement polymérique de molécules de PER partiellement estérifiées par P₂O₅. Un pic à 71 ppm correspond au carbone du pont - O - CH₂ - de chaque motif formé. Son déplacement chimique est légèrement accentué à cause des liaisons hydrogènes qui se manifestent entre les OH libres du PER et l'oxygène doublement lié au phosphore (12).



D'après nos constatations, la formation des produits suivants est exclue :

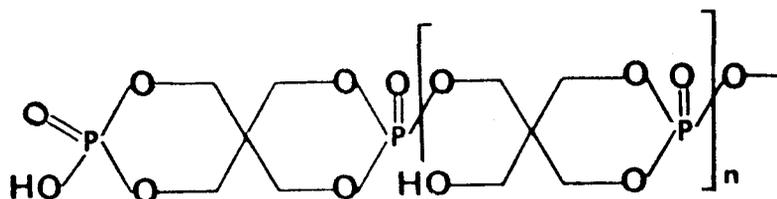


$\delta = 76,57$ et 38 ppm



$\delta = 69,8$ et $37,89$ ppm

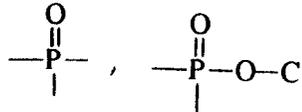
Il ressort de ces considérations que l'hypothèse la plus probable est que le résultat de l'incorporation directe du P₂O₅ et du PER au polyéthylène résulte en un enchaînement de molécules de PER partiellement estérifiée par l'additif phosphoré. On aurait donc la formule :



4 - Vérification par infrarouge à transformée de Fourier - (IR-TF).

L'IR-TF va nous permettre de confirmer la présence de certaines fonctions et servira de base ultérieurement à mettre en évidence le mécanisme d'action de l'additif (figure -26-).

On remarque une large bande à 3320 cm^{-1} due à la fréquence de vibration du OH libre du PER ainsi qu'à celle de l'OH de l'orthophosphate monoacide. Les pics à 2850 et 2900 cm^{-1} correspondent aux groupements $\text{-CH}_2\text{-}$ du PER. Une bande caractéristique de ce groupement est notée à 1450 cm^{-1} . Les bandes à 1180 et 980 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux groupements



Une bande apparaît à 490 cm^{-1} . Elle est spécifique de la fréquence de déformation de la fonction OH du motif orthophosphate. Aucune bande n'est détectée entre 900 et 800 cm^{-1} . Ceci confirme la disparition totale des structures du type P-O-P du P_2O_5 initial. De plus la présence de liaisons hydrogène est confirmée par le déplacement de la bande à 1000 cm^{-1} caractéristique du groupement P-O-C , vers les basses fréquences de 30 à 50 cm^{-1} , ainsi que le confirme les travaux de J. Emsley et D. HALL (12).

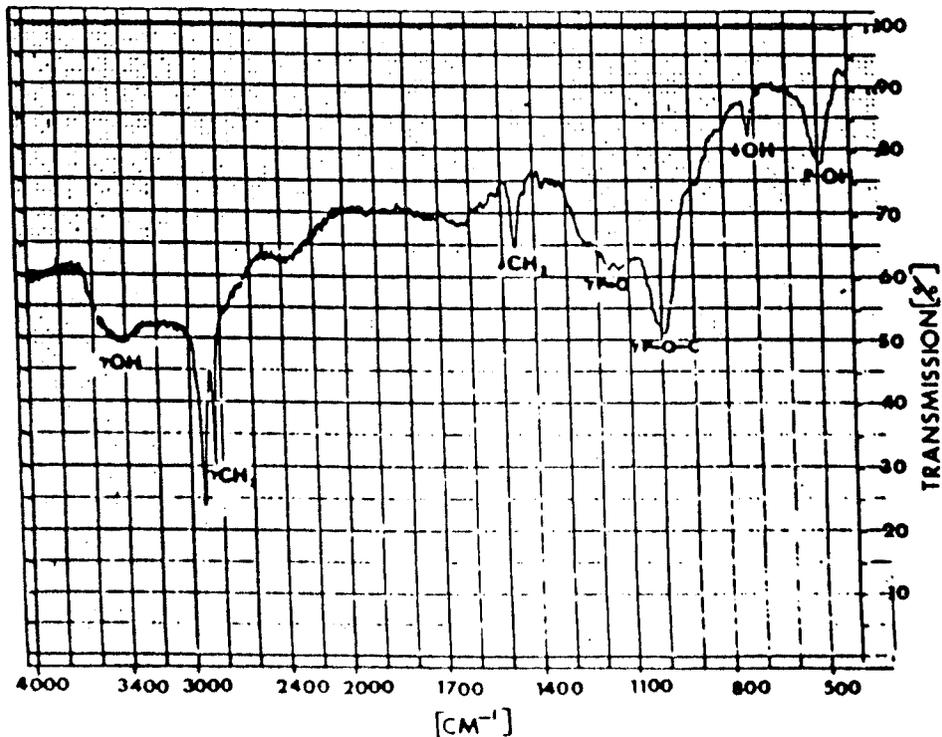


Figure -26: Spectre IR. de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{PER}$ (1:1) à 25% Pds dans le PE.

5 - Conclusion.

L'ensemble de cette étude semble montrer que l'additif n'a pas formé de liaisons privilégiées avec le polyéthylène lors de l'incorporation.

III - ETUDE DU MECANISME D'ACTION DE L'ADDITIF.

1 - Etude thermogravimétrique.

La figure (27) représente la superposition des thermogrammes du PER seul, du polyéthylène pur, du PER mélangé à P_2O_5 dans le rapport 1 : 1 et du polyéthylène chargé à 25% de la formulation précédemment définie. Une première constatation conduit à remarquer que le PER disparaît totalement sans laisser de résidu à 300°C.

Ce n'est qu'en présence de P_2O_5 que le thermogramme met en évidence la formation de produits successifs de réaction. On distingue alors en effet trois phases dans la décomposition du mélange. Notons la formation d'un résidu équivalent à 8% en masse par rapport au mélange de départ.

Le polyéthylène pur quant à lui, commence à se décomposer vers 260°C, cette décomposition est assez lente à 400°C température à laquelle le taux d'avancement de la réaction est de 20%. La réaction s'accélère ensuite brutalement et à 500°C tout le matériau a disparu sans laisser aucun résidu.

Le thermogramme de la formulation complète laisse d'abord percevoir une nette amélioration de la stabilité thermique. Le taux de décomposition à 400°C n'est plus que de 10%. La vitesse de décomposition maximale se situe maintenant à 460°C et à 600°C on note l'apparition d'un résidu charbonneux relativement stable équivalent à 16,5% de la masse initiale. Si l'on corrige du résidu laissé par le mélange PER- P_2O_5 le résidu charbonneux net laissé par le matériau est de 14% environ. En résumé, la présence de la formulation stabilise le polyéthylène et se traduit par la formation d'un résidu important.

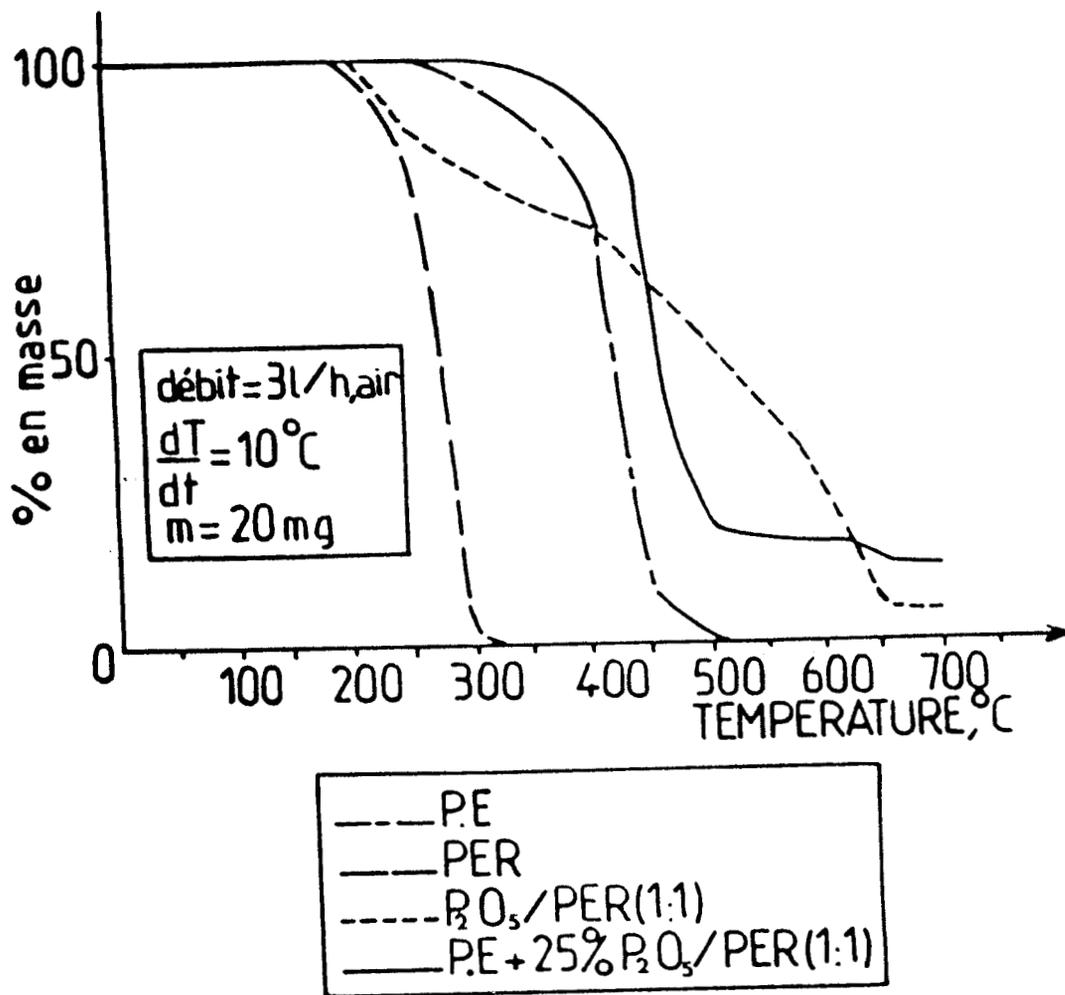


Figure -27

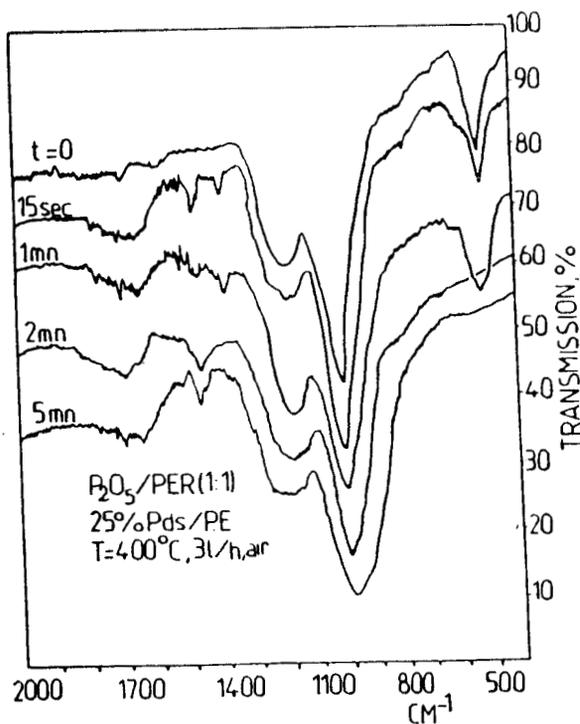


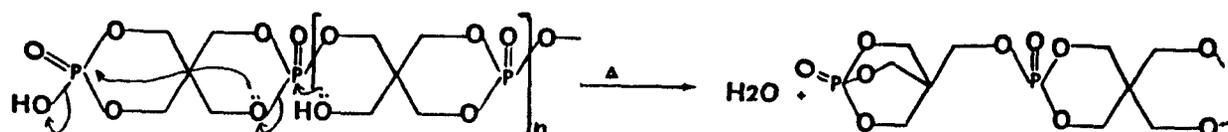
Figure -28

2 - Etude par infrarouge à transformée de Fourier.

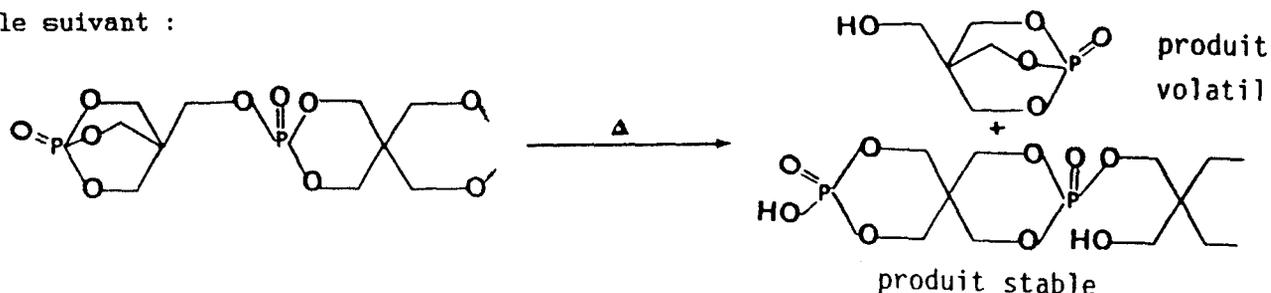
La formulation a été traitée ainsi qu'il a été dit au chapitre I dans un four vertical dans un courant d'air et à 400°C pendant des temps croissants qui sont typiquement de 15 secondes, 1, 2 et 15 minutes.

La figure (28) représente les spectres obtenus après différents temps de traitement. On remarque tout d'abord la disparition de la bande à 500 cm^{-1} . Elle correspond à la fréquence de déformation du groupement OH du motif orthophosphate monoacide.

D'autre part, la bande située à 1180 cm^{-1} est de plus en plus intense et bien résolue. Ceci montre la disparition des liaisons hydrogènes (12). Cela est d'ailleurs conforté par le déplacement vers les hautes fréquences des bandes à 30 cm^{-1} de P = O et de P - O - C, par rapport au matériau non dégradé. Nous pensons que ces observations pourraient être expliquées par une déshydratation de l'additif suivant le mécanisme :

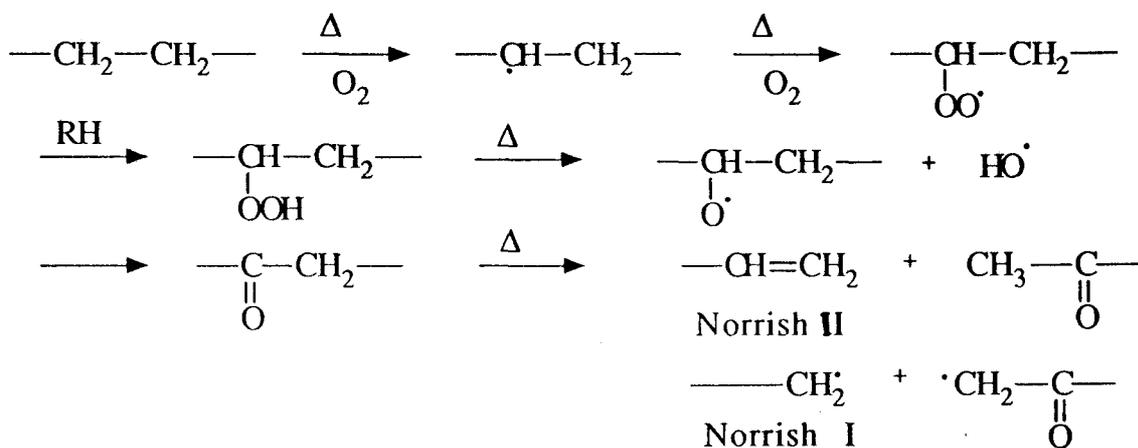


Ce mécanisme se poursuit avec une deuxième étape pour former d'autres produits volatils expliquant ainsi la perte de masse notée en thermogravimétrie. Cette perte de masse est de l'ordre de 30% à 400°C pour le mélange P_2O_5 - PER. Un exemple de mécanisme envisageable pourrait être le suivant :



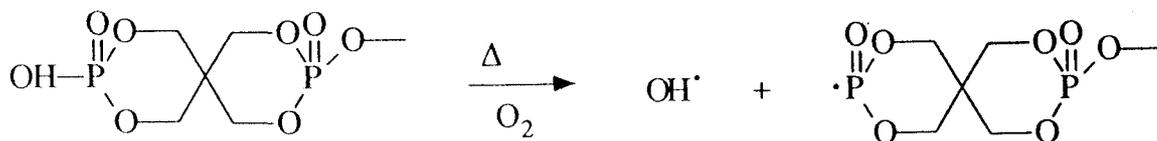
Cependant cette perte d'eau demeure assez faible si on s'en réfère à la formule générale de l'additif. Elle ne peut en aucun cas expliquer l'effet inhibiteur constaté.

D'autre part, la thermogravimétrie montre que la présence de l'additif augmente considérablement la quantité de résidu carbonneux, alors que séparément, additif et polymère en donnent peu. Il est donc nécessaire d'admettre une réaction entre le polymère et l'additif. Celle-ci, on l'a vu ne se fait pas lors de l'incorporation. Au moment de la combustion néanmoins le polymère se dégrade et s'oxyde donnant naissance à des radicaux libres suivant les séquences bien connues (13)



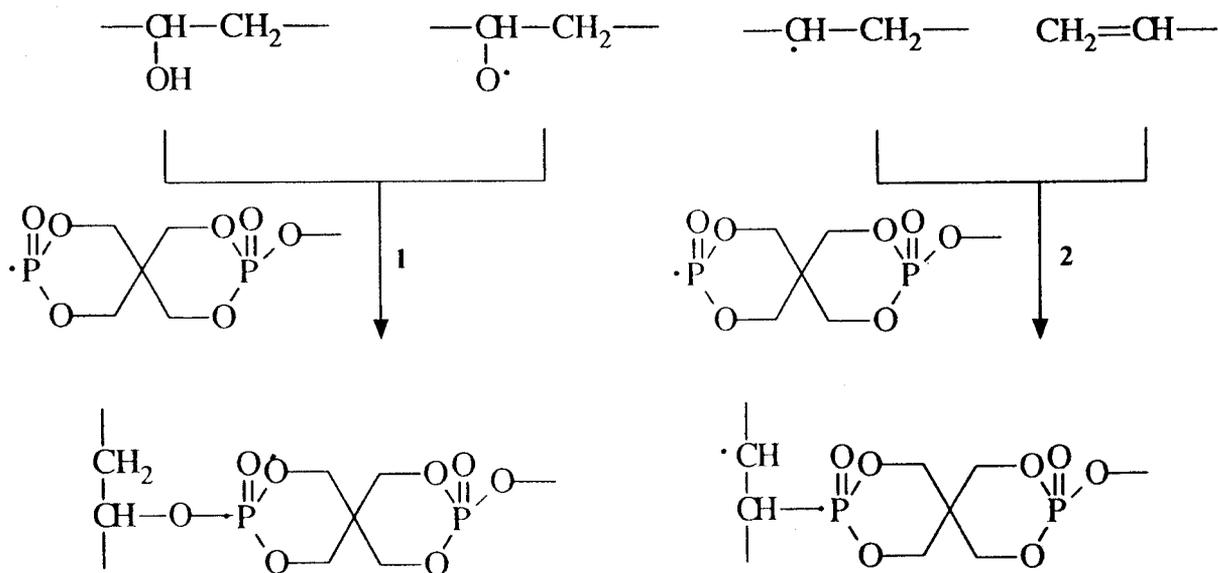
Mécanisme I

D'autre part HASTIE (14) a pu mettre en évidence des espèces radicalaires phosphores dans la décomposition de l'oxyde de triphényle. Ainsi FACTOR (15) a supposé que les organophosphorés, entre autres, agiraient comme catalyseurs de recombinaison de radicaux. On pourra donc envisager la séquence de réactions suivantes (mécanisme II) :



Mécanisme II.

Sur la base des mécanismes (I et II) proposés, nous pouvons supposer la recombinaison de radicaux de ces différentes espèces formées suivant le schéma suivant :



On connaît la fragilité des liaisons P - O - C dans les phosphates. Il en est de même pour les liaisons P - N - C citées par GARAYON - GENTIL (16). Pour cette raison nous pensons que le mécanisme 2 est le plus probable.

Il expliquerait pourquoi les additifs induisent l'apparition d'une quantité notable de résidu carbonneux au sein du polymère en fin de combustion, alors qu'eux même n'en donnent que peu en thermogravimétrie. Cela pourrait aussi expliquer pourquoi aucune interaction chimique n'est constatée lors de l'incorporation des additifs P_2O_5 et PER par malaxage. En effet, à ce stade de l'opération et à la température de travail, particulièrement sous atmosphère d'azote il y a peu de radicaux susceptibles de réagir dans le mélange.

Du point de vue chimique, l'incorporation de l'agent ignifuge après synthèse ou, la synthèse in-situ pendant l'incorporation semblent être deux opérations équivalentes. On ne peut donc attribuer les meilleures performances obtenues au moyen de la seconde méthode qu'à des causes physiques telles qu'une meilleure dispersion dans la matrice polymérique.

3 - Etude par RPE.

La figure - 29a,b - représente en fonction du temps de séjour dans un four à 400°C dans l'air, (cf chapitre -I- part. 2) les courbes d'accumulation des centres radicalaires correspondant à une valeur de $g = 2$. La puissance microonde utilisée est de 1 mw et l'amplitude de modulation est de 2 gauss. Nous faisons l'hypothèse que le nombre de spins détectés dans l'échantillon est grossièrement proportionnel à la quantité de carbone accumulé dans le résidu charbonneux.

Pour l'ensemble des additifs, le nombre de spins croit de manière exponentielle pendant les premières minutes de réaction, passe par un maximum et diminue ensuite plus ou moins rapidement. Ceci semble indiquer la disparition du résidu formé par combustion hétérogène. La quantité de carbone formé varie assez fortement avec la formulation envisagée. Elle ne dépasse généralement pas $50 \cdot 10^{11}$ spins par milligramme de matériau sauf dans le cas où on peut atteindre quatre fois plus. Ceci montre que cette résine présente un bon rendement sur le plan du charbonnement. Malheureusement on assiste à une décroissance très rapide du nombre de spins ce qui indique une réactivité trop grande du résidu obtenu vis à vis de l'oxygène. On a vu d'ailleurs que l'adjonction de résine à la meilleure formulation détectée fait perdre une partie des avantages obtenus.

La meilleure formulation obtenue (sur le critère de l'indice d'oxygène) [P_2O_5 /PER (1 : 1) + 0,2% $NaHCO_3$] ne conduit pas à une accumulation spectaculaire de carbone. Nous en déduisons que la quantité de carbone formée n'est pas un critère suffisant pour conclure à une bonne protection. Il faut qu'il soit suffisamment peu réactif et qu'il présente une texture telle qu'il forme une barrière efficace à la chaleur et à l'oxygène.

On note aussi un fait intéressant. Si P_2O_5 est incorporé seul, le maximum du nombre de spins se trouve très retardé. Nous interprétons ce fait sur la base du mécanisme déjà proposé. Pour que le résidu se forme il faut qu'il y ait dans le milieu soit des fonctions alcools encore libres soit des radicaux alcoxy. Ceci est rapidement réalisé quand la formulation contient du pentaérythritol ou la résine polyformopara-crésolique. Dans l'autre cas, il faut attendre que l'oxydation du polyéthylène soit suffisamment avancée pour former des radicaux $\sim\sim\sim RO\cdot$ ou des fonctions alcool.

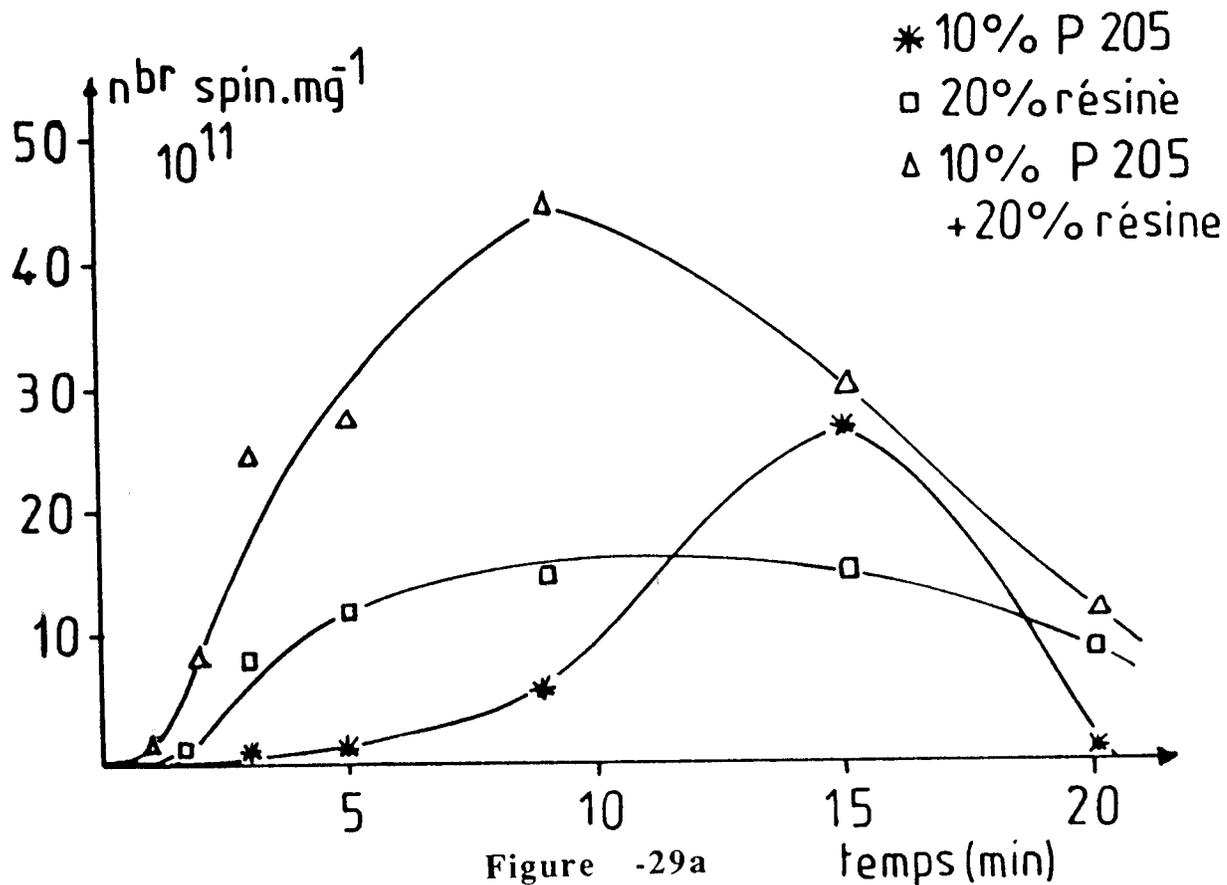


Figure -29a

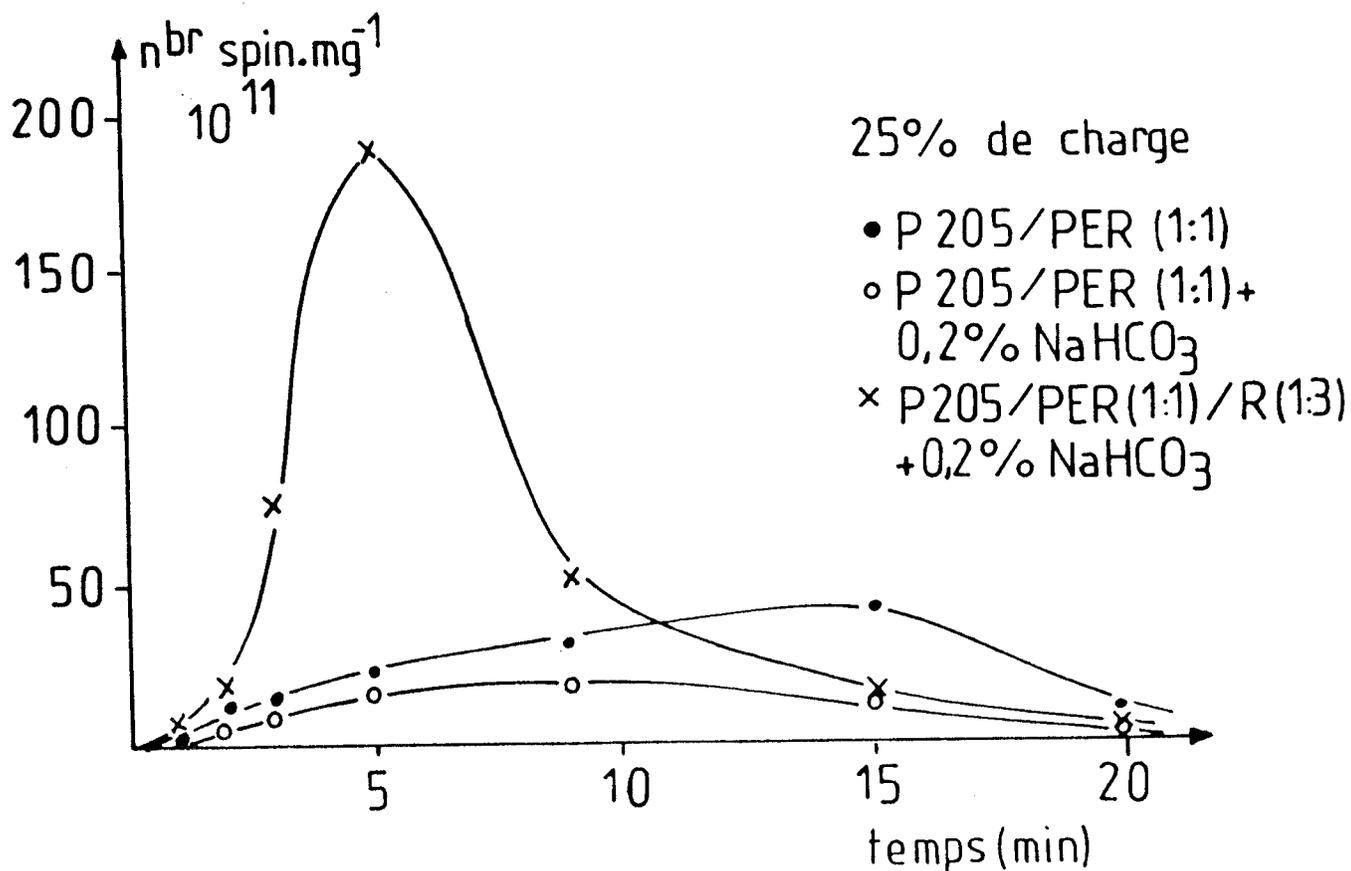


Figure -29b

4 - Examen de la texture de la couche carbonneuse par BET et microscopie à balayage.

Ces deux techniques ont été utilisées pour apprécier la texture de la couche carbonneuse obtenue. La technique du BET à un point (Quantasorb Junior) a montré que l'aire spécifique du résidu obtenu était nulle (de 0,2 à 0,6 m²/g ce qui n'est pas significatif par cette méthode). Il faut en déduire qu'aucune porosité n'est détectable ou bien qu'il existe une structure à pores formés. Dans les deux cas de toutes manières il s'agit d'une texture favorable à une bonne protection du matériau.

L'emploi de la microscopie électronique à balayage confirme cette observation ainsi que le montrent les photographies de la figure -30-. On ne remarque au grossissement utilisé aucun pore, ni aucune fissure sur la surface. Les petites particules détectables sur la micrographie 30c sont dues à l'hydrogénocarbonate de sodium non encore décomposé. En conclusion la couche carbonneuse formée présente de bonnes caractéristiques texturales suivant les critères de l'ignifugation.

5 - Microanalyse par microsonde électronique, analyse semi-quantitative en coupe, du phosphore.

La microsonde électronique nous a fourni le moyen de mettre en évidence la participation du phosphore dans la combustion de la couche carbonneuse. Il est pour cela nécessaire de montrer que dans le matériau en cours de combustion, la concentration en phosphore augmente quand on se rapproche de la surface.

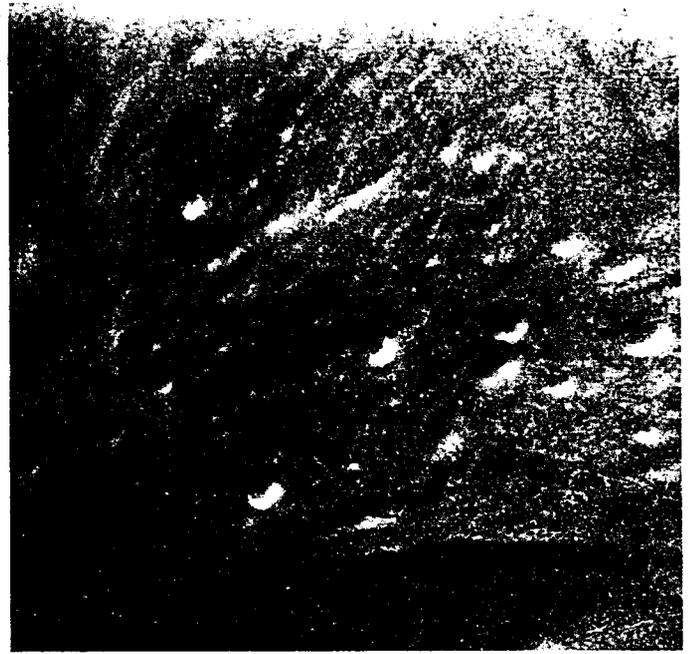
Pour réaliser cette expérience un échantillon semblable à ceux qui sont utilisés pour la mesure de l'indice d'oxygène a été enflammé, puis éteint, après que la combustion se soit bien établie. Après refroidissement on a effectué une coupe longitudinale de l'éprouvette ainsi que schématisé sur la figure -31a-.

L'échantillon est ensuite enrobé dans une résine de type Araldite, poli au micron (poli "optique") et métallisé au carbone. L'instrument utilisé est une microsonde CAMEBAX entièrement automatisée (version micro).

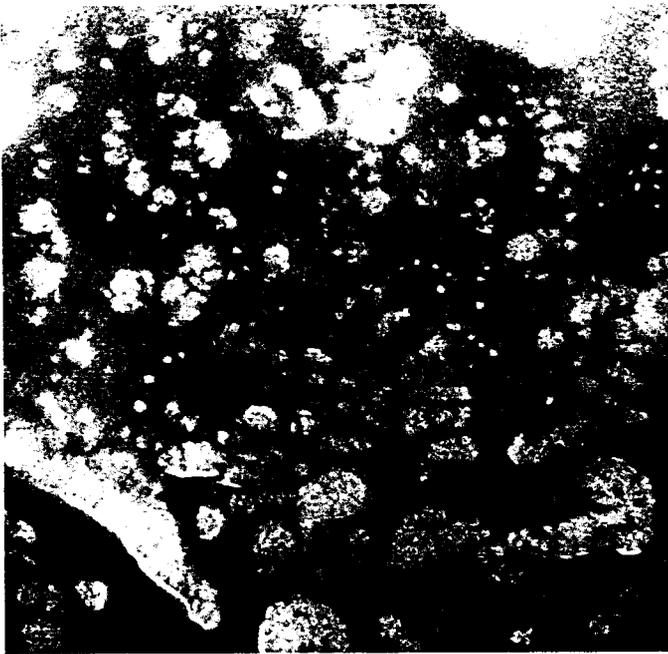
Toutes les analyses sont réalisées dans le mode "step scanning" par pas de 20 µm. chaque pointé est centré dans un carré de 50 µm de côté



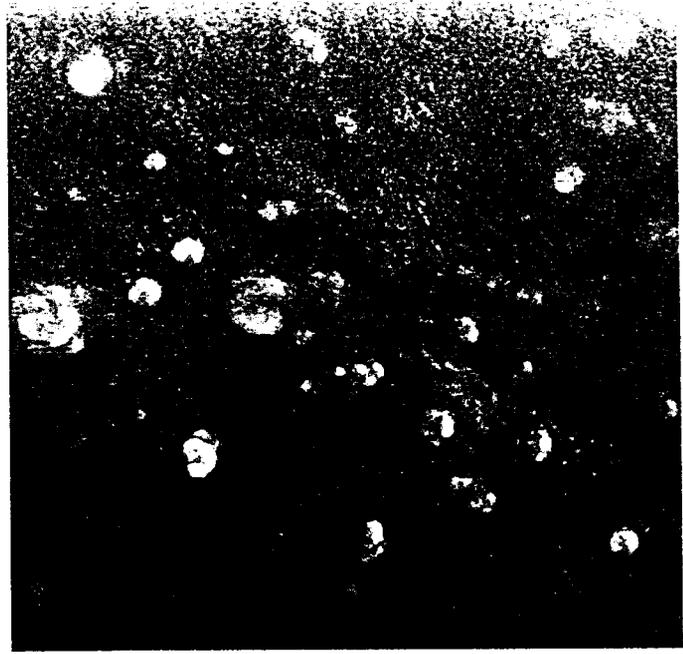
(a)



(b)



(c)



(d)

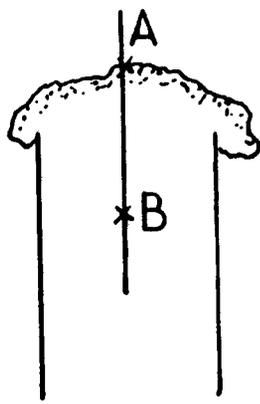
Charge: 25%	a= P_2O_5 /PER (1:1) * 33μ b= P_2O_5 /PER (1:1) * $0,6\mu$ c= P_2O_5 /PER (1:1) + 0,2% $NaHCO_3$ * $0,6\mu$ d= P_2O_5 /PER (1:1) /R (1:3) + 0,2% $NaHCO_3$ * $0,6\mu$
----------------	--

Figure -30

(sonde focalisée au maximum). Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Tension d'accélération : $E_0 = 15 \text{ Kv}$
Temps de comptage : $t = 6\text{s}$

L'échantillon a été analysé sur une profondeur de 10 mm. La figure -31b- représente l'évolution de la concentration en phosphore en fonction de la distance axiale. Le nombre de pointés étant bien plus grand que le nombre de points représentés sur le graphe, chacun de ces derniers représente en fait la valeur moyenne de la concentration qui commence par croître très faiblement mais régulièrement pour subir une brusque augmentation dans les cinq derniers millimètres près de la surface. On peut donc penser que l'additif subit d'abord une migration dans la phase fondue au cours de laquelle il réagit progressivement pour se fixer dans la croûte charbonneuse. La figure -31c- semble faire apparaître un maximum dans la courbe d'accumulation du phosphore à quelques millimètres de la surface. Il est difficile de dire si ce maximum est dû à un artefact ou à passage effectif du phosphore en phase gazeuse. Même dans ce cas cependant, la concentration en phosphore reste égale au double de ce qu'elle est dans la masse du matériau.



Coupe de l'éprouvette éteinte

Figure -31a

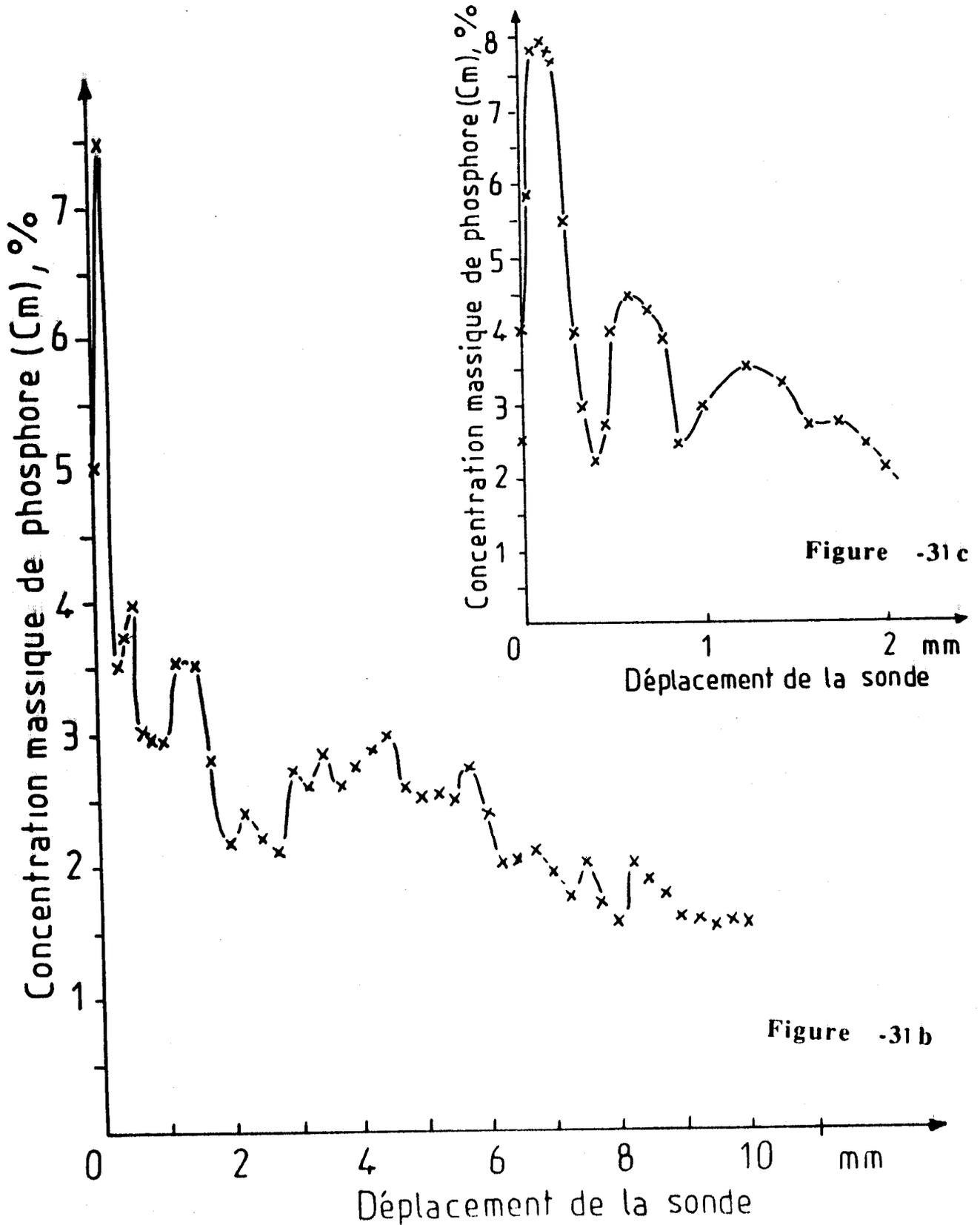


Figure -31c

Figure -31b

REFERENCES

- 1 - CLEMENT J.C.,
Thèse de doctorat d'Etat, Brest 1975.
- 2 - LYONS J.W.,
The chemistry and uses of fires retardants, Wiley Intersciences
N.Y. 1970.
- 3 - EDWARD N. PETERS et col.,
J. of Fire Retardant Chemistry., 1980, 7, 69.
- 4 - CHARON K., BRAUMAN.,
J. of Fire Retardant Chemistry., 1980, 7, 161.
- 5 - SHARON K., BRAUMAN.,
J. of Fire Retardant Chemistry., 1980, 7, 175.
- 6 - CAMINO G. et col.,
Poly. Deg. and Stability, 1985, 12, 213.
- 7 - BLACKBURN G.M. et col.,
Tetrahedron Letters, 1964, n°39, p. 2873.
- 8 - VERKADE J.G. et KING R.W.,
Inorganic Chemistry, November 1962, 1, n°4.
- 9 - DELOBEL R. et col.,
3^{ème} colloque sur l'ignifugation des polymères 21-22 septembre
1989, Turin (Italy).
- 10 - SURESH K. SAHNI et col.,
J. of Polymer. Science Part. A, Polymer Chemistry, 1988, 26, 2997.
- 11 - YUVAL HALPERN,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1984, 23, 233.
- 12 - JOHN ENSLEY et DENNIS HALL,
The Chemistry of phosphorous, Harper et Raw Publishers, 1976, Chap.
3, 102.
- 13 - BEVILACQUA E.M., ENGLISH E.J., GALL J.S. et NORDLING P.,
Polymer preprint, Amer. Chem. Soc. Div. of polymer, 1964, 5(2), 531.
- 14 - HASTIE J.W.,
J. Res. Nation Bur. Stand, 1973, 77, 733.
- 15 - FACTOR A.,
J. Chem. Educ., 1974, 51(7), 453.
- 16 - GARAYON-GENTIL A., SAVIGNAC, NGUYEN THAWH THUONG et CHABRIER P.,
Bull. Soc. Chem. Biol., 1967, 49(7), 873.

**CONCLUSION
GENERALE**

CONCLUSION GENERALE.

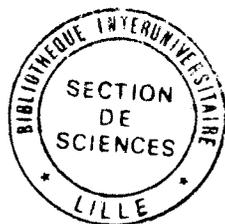
Nous avons donc montré au cours de ce travail que l'ignifugation du polyéthylène par des procédés de type intumescence, bien que délicate, était possible. Le polyéthylène ne donnant pas intrinsèquement naissance à un résidu charbonneux au cours de la combustion, nous avons tenté dans une première approche de générer ce résidu charbonneux à partir d'une résine polyformophénolique. Cette résine ne s'est pas avérée efficace car elle donnait naissance à une couche de résidu ne présentant pas les critères nécessaires à une bonne protection. Par contre, nous avons montré que dans certains cas l'utilisation d'une résine similaire à point de fusion plus bas, le polypara-crésolformaldéhyde, pouvait donner des résultats intéressants quoique non spectaculaires.

Nous avons ensuite recherché systématiquement une formulation qui associerait à cette résine des esters de l'acide polyphosphorique et de divers alcools ou polyols, ces derniers étant supposés apporter eux aussi, le squelette nécessaire à la formation de la couche charbonneuse. Nous avons mis en évidence l'importance de la structure du squelette de l'alcool utilisé, sur le résultat obtenu. Le maximum d'efficacité est réservé aux formulations contenant du pentaérythritol et dans une moindre mesure du pentanol-1. L'effet de l'association de résine polypara-crésolformaldéhyde à ces formulations est plus ambigu. Il peut être positif ou négatif selon le cas.

Nous avons aussi montré qu'il était préférable de réaliser la formulation, par réaction directe de P_2O_5 sur les alcools et polyols lors de l'incorporation, plutôt que de procéder à une synthèse préalable de l'additif à partir d'acide polyphosphorique. Nous attribuons cette différence d'efficacité à des processus d'origine physique (dispersion, homogénéité, etc...) plutôt que chimique. La raison en est que les tests de caractérisation de l'additif (RMN : 1H , ^{31}P , ^{13}C , infrarouge, etc...) n'ont, dans aucun des cas, permis de mettre en évidence une quelconque interaction entre la matrice polymérique et l'additif aux températures inférieures à la combustion.

L'analyse systématique des différentes possibilités de formulation nous ont conduits à isoler celle qui semble la plus efficace. Il s'agit de 25% (P_2O_5 /PER (1 : 1)/R(1 : 3)) + 0,2% $NaHCO_3$, formule dans laquelle PER représente le pentaérythritol et R (résine polypara-crésol formaldéhyde). L'indice d'oxygène obtenu avoisine alors la valeur 30.

L'étude du mécanisme du charbonnement a été tentée en soumettant un échantillon de polyéthylène chargé, à des températures proches des températures de surface que l'on peut mesurer lors d'une combustion véritable. Le développement de la couche carbonneuse a été suivi par de nombreuses techniques telles que, la thermogravimétrie, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier etc... la résonance paramagnétique électronique. La formation des résultats semblent montrer que, bien que le polyéthylène d'une part et les additifs d'autre part, pris séparément, ne semblent pas donner naissance à un charbonnement important, leur association conduit aux températures de la combustion à la formation d'un résidu protecteur appréciable. Un mécanisme radicalaire faisant intervenir la matrice polymérique en cours d'oxydation et certains radicaux issus de l'additif phosphoré est avancé. Enfin, l'utilisation d'une microsonde électronique a permis de montrer que le phosphore s'accumulait pendant la combustion dans la couche superficielle du polymère exposée à la flamme.



Résumé :

L'objectif de ce travail est de trouver une voie d'ignifugation du polyéthylène par intumescence. On nomme intumescence le phénomène qui consiste en la formation d'une couche protectrice plus ou moins alvéolaire, de résidu charbonneux à la surface du polymère au cours de sa combustion. Le polyéthylène ne donnant pas lieu spontanément à ce phénomène, un additif susceptible de conduire à l'intumescence a été recherché.

Les résines formophénoliques peuvent jouer ce rôle jusqu'à un certain point mais il est préférable qu'elles aient un point de fusion assez bas. L'utilisation du polyformaldéhydeparacrésol a donné des résultats encourageants. Une autre possibilité réside dans l'utilisation d'esters phosphoriques d'alcools ou de polyols. Une étude systématique des diverses possibilités de formulation a été entreprise en faisant notamment varier : la stoechiométrie, la charge et la nature de l'alcool utilisé. Une formulation mettant en jeu le pentaérythritol a été optimisée et permet d'obtenir un indice d'oxygène de 30 avec le polyéthylène.

Il est montré qu'il est préférable de réaliser la formulation par réaction directe de P_2O_5 sur les alcools lors de l'incorporation. La synthèse préalable des esters phosphoriques donne de moins bons résultats. Ceci est attribué à des phénomènes d'ordre physique (dispersion, homogénéité etc...).

Enfin, l'étude du charbonnement à des températures voisines de celles de la combustion a été effectuée à l'aide de diverses techniques (RPE, IRTF, ATG, microsonde ionique...). Un mécanisme radicalaire d'interaction entre l'additif phosphoré et la matrice polymérique est suggéré. On montre en outre que le phosphore s'accumule progressivement dans la couche superficielle du polymère en contact avec la flamme.

Mots clé :

Combustion - Ignifugation - Polyéthylène

Esters polyphosphoriques - Synergie - Résines formocrésoliques.

