

50376
1991
108

66 368

50376
1991
108

N° d'ordre : 743

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES - ARTOIS**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie

par

Najib OUASSOU

Licencié ès Sciences

Université de RABAT

**ETUDE D'UN NOUVEAU SYSTEME INTUMESCENT "RETARD AU FEU" :
PYROPHOSPHATE DIAMMONIQUE - PENTAERYTHRITOL -
APPLICATION AU POLYPROPYLENE**



Soutenue le 20 Juin 1991, devant la commission d'examen

J. M. LEROY

R. DEJAEGER

L. DELFOSSE

R. DELOBEL

P. BREANT

M. LE BRAS

Président

Rapporteur et Examineur

Rapporteur et Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physicochimie des Solides de l'E.N.S.C.L..

Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur J. M. LEROY, ma profonde gratitude pour m'y avoir accueilli, je le remercie de la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Ce travail a été guidé efficacement par Monsieur DELOBEL Maître de Conférences à l'E.N.S.C.L..

Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir initié à la recherche et avoir suivi mon travail en me faisant bénéficier de ses précieux conseils.

Je suis très honoré de la présence dans ce Jury de Monsieur DEJAEGER, Professeur à l'Université de Lille I et lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je prie Monsieur DELFOSSE, Professeur à l'Université de Mulhouse, qui m'a fait l'honneur de juger ce travail, d'accepter tous mes remerciements pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à cette étude.

Je remercie Monsieur BREANT, Responsable du Centre d'Etude et Recherche - SERQUIGNY, qui m'a fait l'honneur d'examiner ce document et de faire partie du Jury.

Je remercie particulièrement, Monsieur LE BRAS, Ingénieur de Recherche à l'E.N.S.C.L., qui grâce à une disponibilité constante m'a fait profiter de ses conseils éclairés. Je lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier et à associer au présent travail, Monsieur B. MOUCHEL, Ingénieur au Service Commun des Mesures R.M.N. à l'Université de Lille I, pour sa participation et sa contribution à l'étude R.M.N., Monsieur R. DESCRESSAIN du Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires à Lille I, pour son étroite collaboration à l'étude R.M.N. du Solide.

Je remercie sincèrement, Mademoiselle Isabelle ROQUE, qui a effectué la frappe de cette Thèse et Madame Martine BEAUMARETZ, qui en a fait la reliure, ainsi que l'ensemble du personnel de l'E.N.S.C.L., qui par sa collaboration m'a apporté une aide appréciable lors du présent travail.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les Chercheurs du Laboratoire, qui m'ont aidé directement ou indirectement en les assurant de mon amitié.

TABLES DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : EVALUATION DES PERFORMANCES "RETARD AU FEU" DES FORMULATIONS (PP-PY-PER)	5
INTRODUCTION	6
I.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL	8
-Mise en forme des matériaux "retard au feu"	8
-Tests d'évaluations	9
I.2 RESULTATS ET DISCUSSION	10
I.2.1 Evolution du L.O.I	10
I.2.2 Etude du profil de température	12
I.2.3 Analyse thermogravimétrique	14
I.3 Conclusion	17
I.4 Références bibliographiques	20
CHAPITRE II : ETUDE DU PROCESSUS D'INTUMESCENCE RESULTANT DU TRAITEMENT THERMIQUE DU MELANGE DES ADDITIFS (PY-PER)	22
INTRODUCTION	23
II.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL	26
-Préparation du mélange des additifs	26
-Analyses thermiques	26
-Analyses spectroscopiques	26
II.2 RESULTATS ET DISCUSSION	32
2.1 Evolution thermique de (PY-PER)	32
2.2 Etude spectroscopique	39
-Processus d'esterification (T < 280)	39
-Formation du matériau intumescent et du résidu "haute température" (280 < T < 550)	61
3. Discussion du caractère protecteur des matériaux carbonés	78
II.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	84

CHapitre III : ETUDE DU MECANISME DE LA PROTECTION DE LA FORMULATION "RETARD AU FEU" (PP-PY-PER)	90
INTRODUCTION	91
III.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL	93
-Préparation des mélanges PP-PY-PER	93
-Analyses thermiques	94
-Analyses spectroscopiques	94
III.2 RESULTATS ET DISCUSSION	95
III.2.1 Etude de (PP-PY-PER)	95
2.1.1 Comportement thermique de (PP-PY-PER)	95
2.1.2 Etude spectroscopique de (PP-PY-PER)	101
2.1.3 Caractérisation spectroscopique de (PP-PY-PER) après traitement thermique isotherme	106
2.1.4 Caractérisation spectroscopique du revêtement protecteur de (PP-PY-PER) dans les conditions du feu	114
III.2.2 Comparaison des comportements thermiques des additifs intumescents (PPA-PER) et (PY-PER) dans les formulations à base de PP.	119
2.2.1 Comparaison des performances "retard au feu"	119
2.2.2 Comportement thermique de (PPA-PER)	120
2.2.3 Etude spectroscopique de (PPA-PER)	120
2.2.4 Comportement thermique de (PP-PPA-PER)	127
III.3 CONCLUSION	131
III.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	134
CONCLUSION GENERALE	136
ANNEXE	139
ANNEXE I PYROLYSE DU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE	140
-Mécanisme de la pyrolyse	140
-Produits de pyrolyse	141
ANNEXE II DEGRADATION THERMO-OXYDANTE DU POLYPROPYLENE	142
-Mécanisme de la dégradation thermo-oxydante	142
-Produits de la dégradation thermo-oxydante	143
-Influence de la mise en forme	144
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	145

Introduction Générale

L'importance prise par les polymères de synthèse, en particulier le polypropylène isotactique (**PP**), dans de nombreux domaines d'applications ne cesse de s'accroître. Cette croissance est à la fois liée à sa facilité de mise en oeuvre et à sa capacité à être produit en grande quantité, donc à des coûts acceptables par le marché. De ce fait, le PP peut se substituer dans de nombreuses applications (automobile, électroménager, jouets, textiles...) à d'autres matériaux traditionnels.

Ce thermoplastique présente, en effet, un ensemble de propriétés très avantageuses et, par ailleurs, se prête remarquablement à de nombreux modes de transformation, (moulage par injection, fibres, produits extrudés, feuilles et plaques, films, extrusion-soufflage,.....).

Les Tableaux 1 et 2 présentent respectivement l'évolution du marché du PP en France entre 1979 et 1988 et en Europe Occidentale entre 1982 et 1990 (1,2,3).

Parmi les différentes propriétés susceptibles de limiter l'utilisation de ce polymère, la tenue au feu doit être prise en compte, en particulier dans les applications: matériaux textiles et produits extrudés (1). Afin de permettre son utilisation, il est nécessaire de rechercher de nouvelles formulations de PP "retard au feu". Cette exigence, par ailleurs commune à tous les polymères, a pour but de lutter contre les risques d'incendie dont les conséquences sont souvent tragiques pour les personnes et désastreuses au plan économique.

Généralement, on considère qu'un matériau possède la propriété "retard au feu" lorsque, dans des conditions données, il ne donne pas naissance à la flamme et ne la propage pas.

Année	Production	Importation	Exportation	Consommation réelle
1979	202,4	55,3	101,1	145
1980	211,4	57,6	122,2	155
1981	298,0	64,2	169,6	175
1982	314,4	70,2	192,1	195
1983	382,5	74,7	251,0	220
1984	396,5	80,5	249,6	245
1985	424,0	81,2	276,0	265
1986	470,0	105,7	311,7	305
1987	527,0	130,0	332,7	350
1988	575,0	137,8	331,8	400

TABLEAU 1: Evolution du marché du polypropylène en France (valeurs données en 10^6 Kg) (1, 2) .

Année	1982	1983	1984	1985	1986	1990
Consommation	1440	1640	1810	2030	2350	2640
Production	1800	2010	2290	2390	2550	2990
Exportations nettes	360	370	480	360	200	350

TABLEAU 2 : Consommation et production du polypropylène en Europe Occidentale (valeurs données en 10^6 Kg)(3).

Deux stratégies de recherche peuvent être envisagées :

- la synthèse de nouvelles macromolécules intrinsèquement "ignifuges" par incorporation de fonctions ignifugeantes (4, 5),
- la mise au point de formulations par incorporation de charges ayant un effet "retardant de flamme".

Le présent travail se positionne dans cette seconde stratégie.

Il doit être rappelé que les agents ignifugeants peuvent agir par différents mécanismes:

- dilution des gaz combustibles,
- réduction de la production de la chaleur (décomposition endothermique des additifs),
- effet de mur (mécanisme radicalaire en phase gaz conduisant à la formation de radicaux moins actifs),
- piégeage des radicaux actifs,
- protection de la surface par formation d'un "bouclier "anti-chaleur",
- promotion de la formation de matériau incombustible de surface.

Actuellement, parmi les différentes familles d'agents retardants de flamme commercialisés, les plus couramment utilisées sont des systèmes associant le trioxyde d'antimoine et des dérivés halogénés, en particulier les organobromés (6), les organochlorés (7) ou encore les paraffines chlorées (6, 8). L'utilisation de telles formulations contenant des dérivés halogénés présente un inconvénient majeur, à savoir l'émission de fumées opaques et de gaz corrosifs et toxiques (acide chlorhydrique, acide bromhydrique, dioxines et benzofurane) au cours de leur dégradation thermique. L'opacité des fumées et la toxicité des gaz dégagés sont, d'ailleurs, souvent plus dangereuses que la propagation de la flamme.

Il apparaît donc indispensable d'anticiper la réglementation qui incite à ne plus utiliser de dérivés halogénés dans les formulations "retard au feu". Notre démarche se situe dans cette stratégie. Différentes orientations peuvent à nouveau être prises .

La première consiste à utiliser des systèmes développant une ou plusieurs réactions endothermiques consécutives, généralement des réactions de déshydratation. Les charges agissent dans ce cas soit en gênant les transferts de chaleur qui conduisent à la combustion du matériau, soit en

absorbant l'énergie de la flamme. Dans cette catégorie d'agents "retardant de flamme", l'hydroxyde d'aluminium est actuellement le plus utilisé (9, 10, 11). Ces différents systèmes, pour être efficaces, doivent toutefois être utilisés en grandes quantités, ce qui généralement entraîne une diminution des propriétés mécaniques des matériaux.

Une autre orientation peut être choisie, elle consiste à utiliser des additifs "retardants de flamme" développant dans les conditions du feu un bouclier protecteur susceptible d'empêcher ou de ralentir les transferts de matière et (ou) de chaleur à l'"interface" matériau-flamme. Le développement d'un tel bouclier protecteur à la surface d'un matériau polymère peut être obtenu par un phénomène d'intumescence, c'est-à-dire par la formation d'une structure carbonée expansée, thermiquement stable et imperméable à l'oxygène. Ces systèmes ont été initialement développés dans le domaine des peintures (12). Leur utilisation dans le domaine des matériaux thermoplastiques est actuellement étudiée (13,14).

Les systèmes "retardants de flamme" intumescents utilisés dans le polypropylène associent généralement un polyphosphate d'ammonium (**PPA**) et un (des) polyalcool(s) ou une polyurée (12,13).

Des études antérieures, réalisées au Laboratoire (15), ont montré que, dans le cas de polymères naturels (cellulose,...) ou de mélanges de polymères naturels et de polymères de synthèse, les sels de l'acide pyrophosphorique, en particulier le pyrophosphate diammonique $P_2O_7H_2(NH_4)_2$ (**PY**), sont des catalyseurs pour la réaction de carbonisation du matériau naturel qui conduit à la propriété retard au feu. Le pyrophosphate diammonique a été choisi car il est à la fois le plus simple et le plus réactif des polyphosphates.

Le présent travail a pour objectif l'étude de formulations associant le PP au PY et au pentaérythritol ((**PER**) polyol généralement utilisé dans les formulations intumescents (16)). Il comporte trois parties :

- l'évaluation des propriétés "retard au feu" de ces formulations,
- l'étude du mécanisme de formation du revêtement protecteur à partir du mélange des additifs (PY-PER) et la caractérisation de ce revêtement,
- et, finalement, l'étude du mécanisme de formation du revêtement à partir de la formulation (PP-PY-PER) et la caractérisation de ce revêtement.

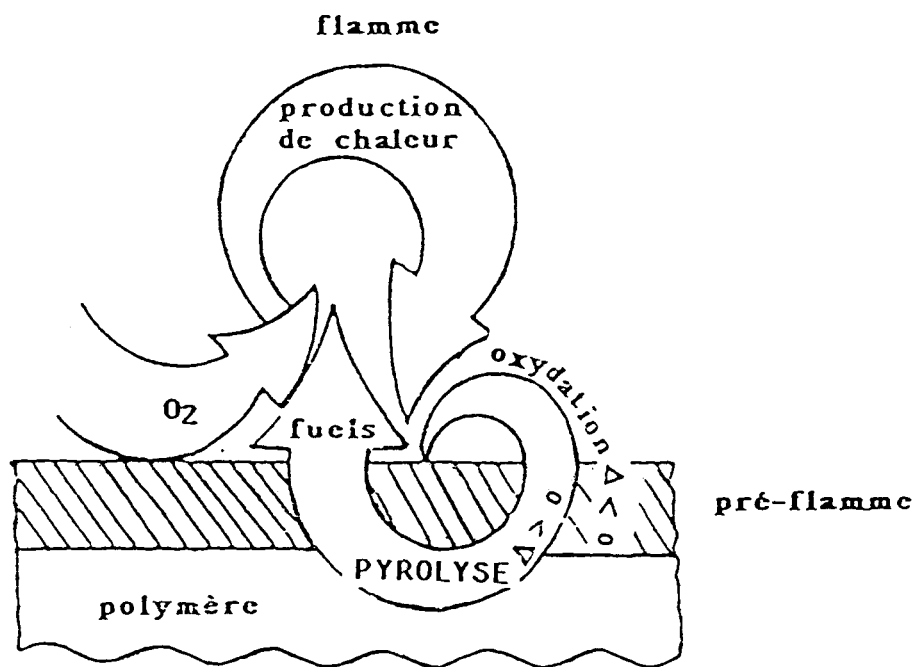
Par ailleurs, une étude comparative avec la formulation commerciale (PP-PPA-PER) (17) est présentée.

CHAPITRE I

EVALUATION DES PERFORMANCES "RETARD AU FEU"
DES FORMULATIONS (PP - PY - PER)

La combustion des polymères peut être décrite par un phénomène en phase gazeuse, l'existence de la flamme supposant une volatilisation préalable du matériau donnant des gaz inflammables (fuel) qui alimentent la flamme et permettent la combustion.

Plusieurs modèles de combustion de polymères ont été proposés, citons en particulier ceux proposés par MARTEL (18) et AITKAC (19) (le schéma ci-dessous résume ce dernier modèle). Ils impliquent une interdépendance des phénomènes de volatilisation et de combustion. Le processus de gazéification (transformation endothermique) est rendu possible par un transfert d'énergie thermique de la flamme (siège d'une réaction exothermique) vers le matériau. La permanence de la flamme est assurée par ailleurs, d'une part par le transfert de combustible du matériau vers la flamme et, d'autre part, par l'apport de comburant (oxygène, oxyde d'azote...)



Dans le cas particulier de la protection d'un polymère par un mécanisme d'intumescence, la protection peut être assurée :

- par un processus limitant le transfert du carburant vers la flamme (revêtement imperméable au combustible),

- par un processus limitant le transfert du comburant vers le matériau et, de ce fait, interdisant le développement des dégradations thermo-oxydantes,

- par un processus limitant le transfert de chaleur de la flamme vers le matériau (revêtement isolant).

Le choix de tests d'évaluation devra donc permettre d'estimer le rôle joué par chacun des processus.

La comparaison de l'efficacité de différents additifs "retard au feu" rend nécessaire l'utilisation d'un test bien qu'il soit généralement admis qu'il n'existe pas de test "universel" capable de prévoir les performances ou d'effectuer un classement d'un matériau dit "ignifuge" dans les conditions réelles de l'incendie. En effet, il est très difficile de concevoir et de définir un état standard du feu. Cependant, pour différencier et comparer les différentes formulations, un certain nombre de tests plus ou moins normalisés ont été mis au point. Ces tests dépendent soit du domaine d'application "de la matière plastique" (électricité, automobile, aviation, bâtiment...), soit de sa morphologie (films, feuilles, polymères alvéolaires...). Parmi les plus couramment utilisés, peuvent être cités :

- le test à l'épiradiateur,
- le test UL 94 de combustion à la verticale,
- le test UTE au fil chauffant.

Un test (référéncé ASTM D 2863 - 70) est actuellement généralement retenu par la Communauté Scientifique pour évaluer les performances "retard au feu". Il s'agit de la mesure de l'indice d'oxygène limite (**LOI**) qui permet d'évaluer le comportement des matériaux quant à leurs combustibilités par la mesure des pressions partielles du comburant nécessaire pour assurer la permanence de la flamme.

La mesure des profils de température dans les matériaux a été proposée par MONTAUDO (20) comme une technique d'évaluation intéressante dans la mesure où elle permet de considérer le caractère de "barrière thermique" d'un revêtement, la protection étant d'autant plus importante que la température à l'"interface" revêtement-matériau est faible.

Par ailleurs, cet Auteur (20) a proposé l'existence d'une relation entre les performances "retard au feu" de formulations intumescents et les

quantités de résidu formé lors d'un traitement thermique ou dans les conditions du feu. Une étude gravimétrique doit donc permettre un classement des formulations selon ce critère. Elle permettra par ailleurs de déterminer les températures de début de dégradation des matériaux, de comparer leurs cinétiques de décomposition et de mettre en évidence des processus de dégradation successifs.

Néanmoins, il est évident que cette technique d'analyse ne permet pas d'obtenir les conditions d'un feu. En particulier, l'existence d'une flamme dans les conditions de l'analyse ne peut être prouvée. De ce fait, l'utilisation de la technique revient à admettre en première approximation que les seuls transferts de chaleur à considérer sont ceux du système analytique vers les matériaux, la température mesurée par les capteurs n'étant pas systématiquement celle des matériaux étudiés.

Dans le présent travail, les performances "retard au feu" des formulations (PP-PY-PER) sont évaluées dans un premier temps par la mesure de leurs LOI en fonction de la composition du mélange des additifs et comparées à celles des formulations (PP-PY). La teneur en additifs est arbitrairement choisie, 20% (massique) du matériau, cette teneur est relativement faible comparativement aux teneurs en charges généralement utilisées dans la polyoléfine pour lui assurer le caractère "retard au feu".

Dans une seconde étape, la protection du polymère par le revêtement intumescent sera évaluée par la mesure du profil de température et l'analyse thermogravimétrique. La formulation étudiée dans cette étape sera celle qui s'est révélée la plus intéressante lors du classement par mesures des LOI.

I-1- PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Mise en forme des matériaux "retard au feu"

Les matières premières utilisées sont:

- le polypropylène de structure isotactique pulvérulent (taille des particules comprise entre 20×10^{-6} et 200×10^{-6} m) fourni par ATOCHEM,

- le PER (qualité PROLABO) ayant fait l'objet d'un broyage au mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une taille moyenne des grains de l'ordre de 50×10^{-6} m.

- le PY est synthétisé au Laboratoire et caractérisé selon les protocoles proposés par DELOBEL et al (21).

- Les mélanges des additifs (PY-PER) sont obtenus mécaniquement. Les matériaux : PP, (PP-PY) et (PP-PY-PER) sont obtenus par la série d'opérations unitaires :

- mélange mécanique,
- broyage au broyeur à couteaux,
- mise en forme par moulage sous forme de plaques en utilisant une presse DARRAGON. (température : 190°C , pression : 10^7 Pa, durée de l'opération arbitrairement fixée à 600 s). La dimension des plaques: $[(3 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,2 \cdot 0,2$ m] répond aux impératifs du test ASTM D 2863 - 70.

Les teneurs des matériaux étudiés sont :

- (PP-PY) : $(100 - x) \text{ PP} + x \text{ PY}$ $0 < x < 20$ % massique,
- (PP-PY-PER) : $[100 - (x + y)] \text{ PP} + x \text{ PY} + y \text{ PER}$
 $x + y = 20$ % et $0 < x < 20$ % massique.

Tests d'évaluations

Le **LOI** est calculé à partir de l'équation : $\text{LOI} = V_{\text{O}_2} / (V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2})$, V_{O_2} et V_{N_2} étant respectivement les teneurs volumiques en oxygène et en azote du mélange gazeux (gaz de qualité U, AIR LIQUIDE), pour lesquelles la durée de permanence de la flamme, issue du matériau, est inférieure ou égale à 180 s. Ces teneurs sont mesurées en utilisant l'appareil STANTON-REDCROFT dans les conditions prescrites pour le test (vitesse de circulation du mélange gazeux : $4 \cdot 10^{-2}$ m \times s $^{-1}$, durée de l'exposition à la flamme d'un chalumeau butane-oxygène : 60 s).

Les **profils de température** sont obtenus à l'aide d'un capteur (thermocouple chromel-alumel) positionné initialement au sein du matériau à 3×10^{-3} m de la limite supérieure de la plaque positionnée verticalement. L'inflammation est obtenue selon le protocole du test de LOI en utilisant un mélange gazeux, qui permet la permanence de la flamme. L'observation

visuelle permet la localisation de cette sonde dans la matrice polymère, le revêtement carboné ou la flamme.

L'**analyse thermogravimétrique** est réalisée dans les conditions standard :

- masse de l'échantillon : 20×10^{-6} Kg,
- balayage sous air synthétique ou sous azote (qualité U, AIR LIQUIDE; débit : 10^{-6} Nm³ x s⁻¹),
- vitesse de programmation de température: $1/6^\circ\text{C} \times \text{s}^{-1}$.

L'appareil utilisé consiste en :

- une microbalance à four symétrique (SETERAM MTB 10-8),
- un régulateur de température (SETERAM RT 300),
- un enregistreur potentiométrique à 2 voies (KIPP-ZONEN BD 43) qui permet d'enregistrer simultanément la perte de masse et la température de l'échantillon. Cette dernière étant mesurée à l'aide d'un thermocouple (couple platine-platine rhodié 10%) placé dans un puit thermométrique en silice au voisinage de l'échantillon,
- un ensemble de régulations des débits dans les deux tubes laboratoires qui permettent de s'affranchir de la poussée d'Archimède.

La comparaison des quantités de résidus résultant de la dégradation des différentes formulations est conduite par une étude gravimétrique lors d'un traitement thermique isotherme à 350°C sous courant d'air synthétique (AIR LIQUIDE) pendant 10800 s.

I-2- RÉSULTATS ET DISCUSSION

I-2-1 : Evolution du LOI

La **Figure 1** (courbe 1-a) caractérise l'évolution du LOI des formulations (PP-PY) en fonction de la teneur en PY. Cette courbe montre que l'augmentation des valeurs de LOI est directement proportionnelle à celle de la concentration massique en PY. Ce comportement est en accord avec l'hypothèse d'une protection des matériaux assurée dans ce cas par un mécanisme en phase gaz: dilution des combustibles par NH₃ et H₂O issus de la décomposition thermique de PY.

La courbe 1-b présente la variation du LOI des formulations (PP-PY-PER) en fonction du rapport PY/PER. A charge égale, les valeurs obtenues avec les formulations (PP-PY-PER) sont toujours supérieures à celles obtenues pour les formulations (PP-PY). La courbe passe par un maximum (LOI = 27 %), pour un rapport massique PY/PER = 1,558 correspondant à un rapport molaire égal à un.

Ces performances impliquent un effet de synergie entre additifs qui améliore notablement la propriété "retard au feu". Un tel effet peut résulter de la formation d'une ou de plusieurs espèces actives par réaction entre les additifs ou entre un(les) additif(s) et le polymère dans les conditions du feu.

De tels effets ont été préalablement observés par MONTAUDO (20) et par CAMINO (13) respectivement pour les formulations (PP-PPA-polyurée) et (PP-PPA-PER). Dans le cas particulier de (PP-PPA-PER), CAMINO rapporte des valeurs du LOI très supérieures à celles observées dans cette étude, 34% pour une charge identique. Ces résultats ne peuvent être comparés à ceux rapportés car la mesure a été effectuée sur des composés pulvérulents. En effet, une étude récente du Laboratoire montre que l'opération de mise en forme entraîne une chute importante des LOI: la valeur maximum obtenue avec (PP-PPA-PER) pour une charge de 20% est égale 25,5 % (17).

Au cours des mesures des LOI, il a pu être constaté que chacun des systèmes testés (PP-PY) et (PP-PY-PER) présente dans les conditions du feu, un certain nombre de caractéristiques ci-dessous rapportées:

- avec (PP+PY) :
 - la vitesse de combustion est rapide,
 - il existe un léger dégagement de fumée,
 - la chute de gouttes non enflammées est observée.
- avec (PP+PY+PER) :
 - la vitesse de combustion est comparativement faible,
 - la fumée émise est moins dense ,
 - aucune chute de gouttes n'est observée,
 - le développement d'un revêtement charbonneux expansé est observé en surface du matériau.

Le développement de ce matériau intumescent est d'autant plus important que la valeur du LOI est élevée. Trois hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette relation :

- le revêtement empêche la diffusion des "fuels" qui proviennent de la dégradation du PP vers la flamme,
- il limite l'accès de l'oxygène au substrat et, par conséquent, limite sa dégradation thermo-oxydante,
- il diminue le transfert de chaleur de la flamme vers le substrat.

La suite de l'étude portera essentiellement sur la formulation présentant la valeur optimale de LOI à laquelle sera réservée la dénomination **(PP-PY-PER)** et sur le mélange des additifs correspondants dénommé **(PY-PER)**.

I-2-2 : Etude du profil de température .

Ce profil définit 4 domaines de températures **(Figure 2)**:

- $T < 200^{\circ}\text{C}$ (OA): variation de température dans la matrice,
- $200 < T < 225^{\circ}\text{C}$ (AB) : gradient de température au voisinage de "l'interface" matrice-revêtement carbonneux,
- $225 < T < 550^{\circ}\text{C}$ (BC): variation de la température à l'intérieur du revêtement carbonneux protecteur,
- $T > 550^{\circ}\text{C}$ (CD): évolution de la température de la surface" du revêtement carbonneux vers la flamme.

La température maximale à l'"interface" matrice polyoléfine-couche carbonneuse (225°C) implique que le transfert de chaleur vers la matrice est fortement ralenti par la présence de la couche carbonneuse formée à la surface.

L'étude prouve donc le caractère isolant du revêtement intumescent qui, agit comme une barrière thermique protectrice du matériau. L'analyse thermogravimétrique doit permettre de "quantifier" le caractère protecteur du revêtement

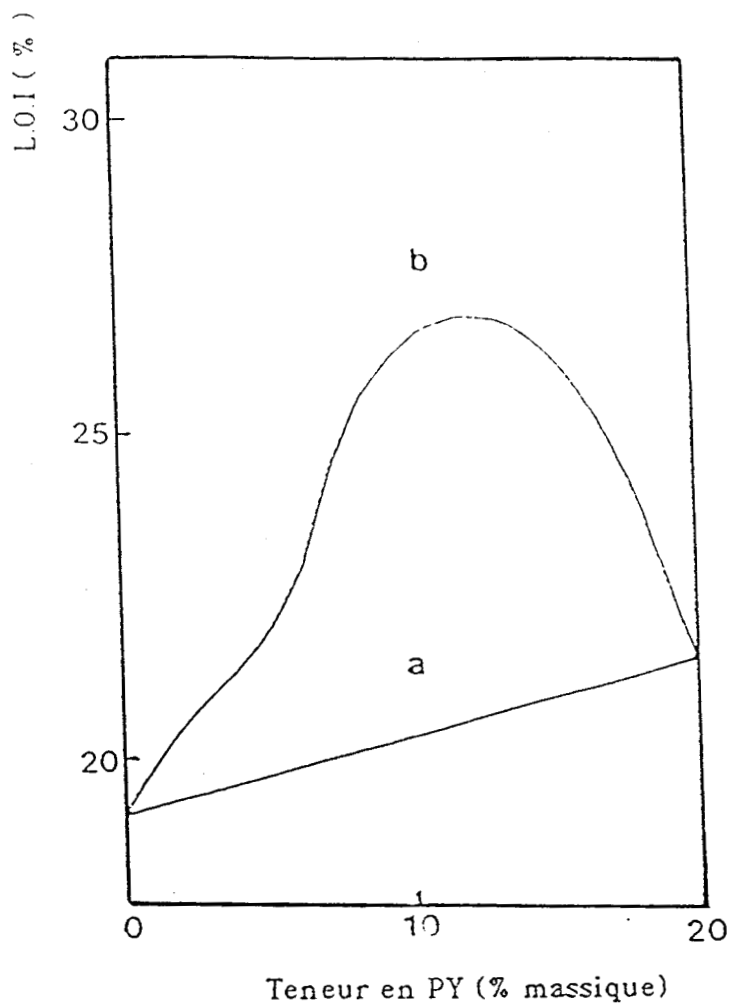


Figure (1) : évolution des valeurs du (L.O.I) avec la teneur en PY ;
(a) : PP-PY et (b) : PP-PY-PER .

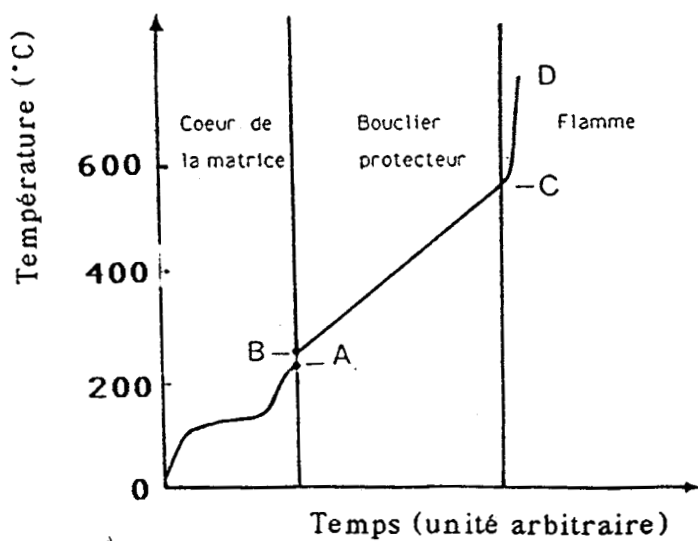


Figure (2) : profil de température au sein de (PP-PY-PER) lors de l'inflammation forcée

I-2-3 : analyse thermogravimétrique : évolution de la quantité de résidu .

La **figure 3** compare à cette fin les dégradations thermiques du PP sous air ou sous gaz inerte à celle de (PP-PY-PER) sous air.

La décomposition de PP sous air (courbe a), observée entre 260 et 400 °C, conduit à une décomposition totale du polymère en produits volatils à la température supérieure. L'absence de produits de dégradation non volatils dans les conditions expérimentales doit être discutée.

Des travaux antérieurs ont montré que la dégradation thermo-oxydante de PP se produit à basse température ($T < 150^\circ\text{C}$) et qu'elle conduit à des fragments organiques éventuellement oxydés (méthane, propylène, propane, i-butène, acétone, acétaldéhyde,...). La dégradation nécessite, à ces températures, une période d'induction importante; par exemple, la détection des premières traces d'acétone ne devient possible qu'après 6×10^3 et 15×10^3 s respectivement à 130 et 120 °C (22). La température de début de la dégradation thermo-oxydante du PP mesurée dans les conditions de l'étude peut comparativement sembler relativement élevée. Elle s'explique néanmoins en prenant en compte la période d'induction nécessaire pour la production des produits de dégradation et la vitesse de programmation de la température qui est élevée.

Par ailleurs, des études récentes réalisées au Laboratoire (23) ont montré de la même manière que l'existence de produits non volatils, issus de la décomposition du PP à des températures relativement importantes ($T > 400^\circ\text{C}$), est fonction des conditions expérimentales du traitement thermo-oxydant, en particulier de la vitesse de programmation de la température. A titre d'exemple, il peut être signalé qu'une quantité de résidu correspondant à 2,5 % (massique) du polymère initial est obtenue à 400 °C lorsque la programmation est $5 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C} \times \text{s}^{-1}$.

Dans les conditions expérimentales retenues pour cette étude, la dégradation totale du matériau conduit à proposer un phénomène d'inflammation spontanée. En effet, des processus d'auto-inflammation du polymère et de ses produits de dégradation sous atmosphère oxydante doivent se produire à des températures inférieures ou voisines de 300 °C (24). Le transfert de chaleur de la flamme vers le matériau permet, dans ce cas, de porter le matériau à des températures très supérieures à celles du système

analytique (seules mesurées par le capteur). Dans ces conditions, la décomposition complète se produit.

La dégradation de (PP-PY-PER) sous air (courbe b) est observée dès 160°C: elle conduit à un résidu charbonneux stable entre 480 et 600°C. La courbe calculée qui présente en fonction de la température la différence entre les masses des quantités résiduelles de PP et de (PP-PY-PER) mesurées sous air (**Figure 4**) permet de distinguer 4 domaines de température:

- $160 < T < 300^\circ\text{C}$: une perte de masse, non observée avec le polymère seul, est mise en évidence. Elle peut être attribuée :

-soit à un/des processus chimiques rapportés ci-dessous susceptibles de se produire dans les conditions de l'analyse:

- dégradation d'un/ou des additifs,
- réaction entre ces additifs,
- réaction entre ces additifs (ou les produits de leur réaction éventuelle) et le polymère,

-soit à une modification de la stabilité thermique du PP liée à la présence des charges et initiée lors de la mise en forme du matériau (création de défauts, radicaux libres piégés, groupements peroxydes ou hydroperoxydes),

- $300 < T < 400^\circ\text{C}$: la protection de la matrice polyoléfine est mise en évidence. Cette protection concerne, dans les conditions de l'analyse, environ 60 % (massique) du polymère. Par ailleurs, un revêtement intumescent se développe sur la surface du matériau fondu,

- $400 < T < 480^\circ\text{C}$: une dégradation du système est observée. Elle est associée à la formation d'un résidu charbonneux non expansé,

- $T > 480^\circ\text{C}$: le résidu est conservé.

Ce dernier test d'évaluation confirme bien la protection de la formulation en atmosphère oxydante, au moins pour des températures de traitement inférieures ou égales à 400°C. En première hypothèse, nous pouvons proposer que cette protection peut être assurée de différentes manières :

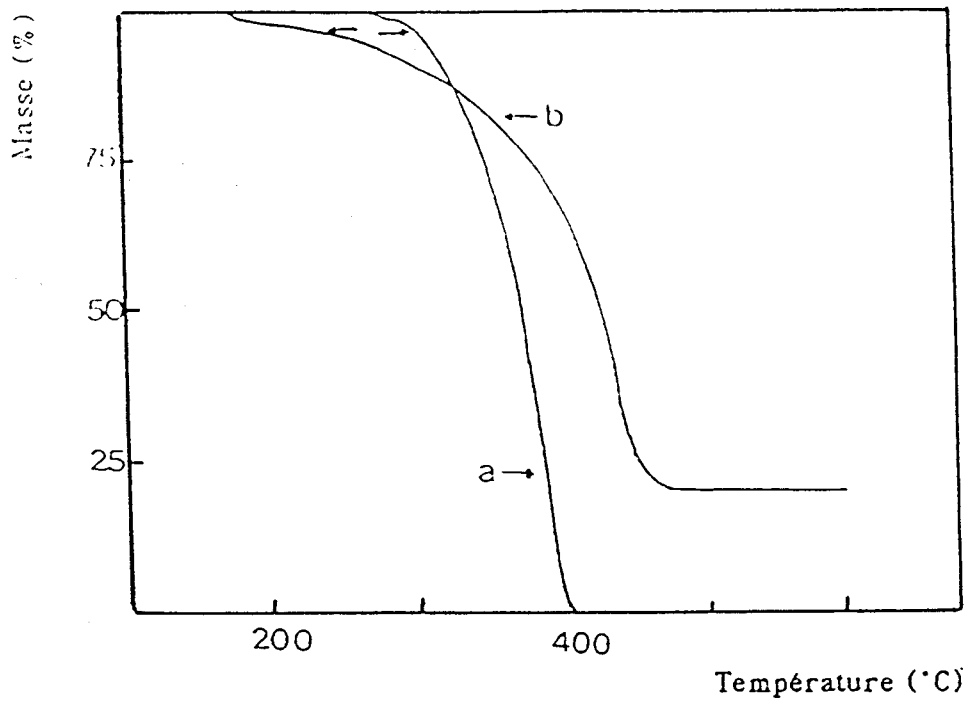


Figure (3) : analyse thermogravimétrique sous air: (a) PP après mise en forme;
(b)(PP-PY-PER) après mise en forme

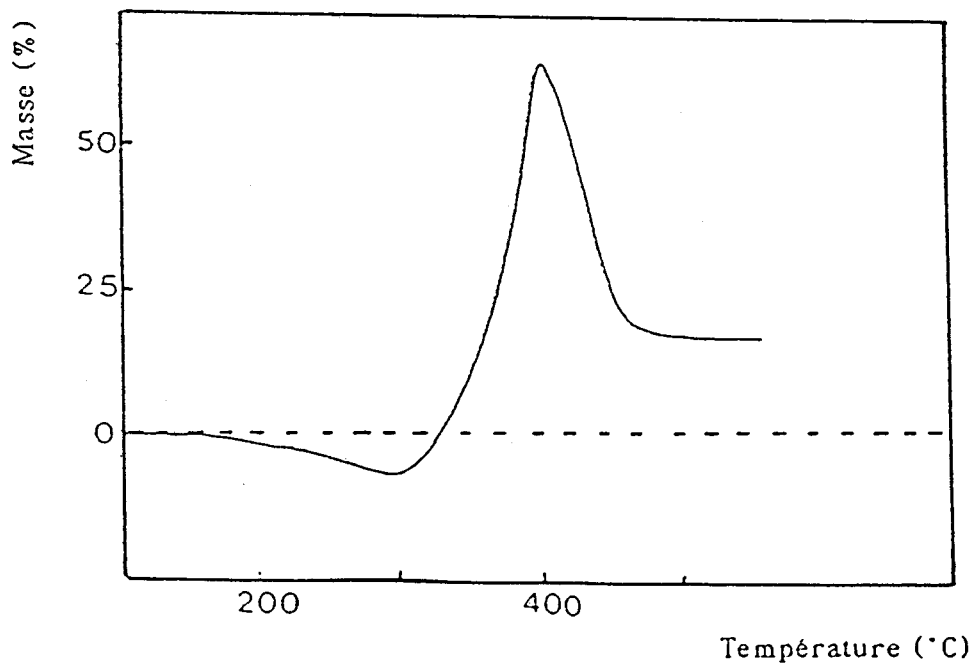


Figure (4) : Courbe de différence calculée à partir des analyses thermogravimétriques sous air : $(\Delta M((PP-PY-PER)_E)_T - \Delta M((PP)_E)_T) = f(T)$
 $\Delta M((PP-PY-PER)_E)_T$: la perte de masse expérimentale de (PP-PY-PER) à la température T
 $\Delta M((PP)_E)_T$: la perte de masse expérimentale de (PP) à la température T

- imperméabilité du revêtement intumescent pour l'oxygène. Le développement du revêtement ne permet plus au processus de dégradation thermo-oxydante de se produire ou limite la vitesse du processus,

- le processus d'inflammation ne peut pas se maintenir et, de ce fait, les transferts de chaleur flamme-matériau ne se produisent pas. Trois modes d'action permettant l'extinction de la flamme peuvent être proposés :

- dilution du mélange gaz combustibles-air par des gaz inertes (H_2O , NH_3 , CO_2) issus de la dégradation d'un/des additifs ou produits par leur réaction (12),

- création d'une barrière thermique à la surface du matériau empêchant les transferts de chaleur du système d'analyse et/ou d'une flamme éventuelle vers ce matériau et subséquemment l'augmentation de sa température,

- imperméabilité du revêtement intumescent aux gaz combustibles.

Enfin, la comparaison des propriétés "retard au feu" des différentes formulations a été conduite en tentant d'établir une relation entre les valeurs des LOI et les quantités de résidus obtenues lors d'un traitement thermique isotherme. Il peut être rappelé que VAN KREVELEN a établi une relation linéaire entre les valeurs des LOI et les quantités de produits issus du processus de carbonisation naturelle des polymères de synthèse (25). Dans le cas particulier de formulations à base de PP contenant des additifs "retard au feu", MONTAUDO (20) propose une relation semblable.

La **figure 5** qui présente l'évolution des LOI en fonction des quantités de résidu, montre qu'une telle relation n'est pas vérifiée pour les systèmes PP-PY-PER. Des Travaux du Laboratoire (21) sur le système PP-PY-PER, ont uniquement établi une relation entre les quantités de résidu et les teneurs en phosphore des mélanges d'additifs (**figure 6**).

I-3- CONCLUSION

Les formulations de polypropylène chargées par le mélange des additifs, pyrophosphate diammonique-pentaérythritol, présentent des propriétés "retard au feu" supérieures ou au moins comparables à celles des formulations généralement proposées par l'Industrie. En effet, une

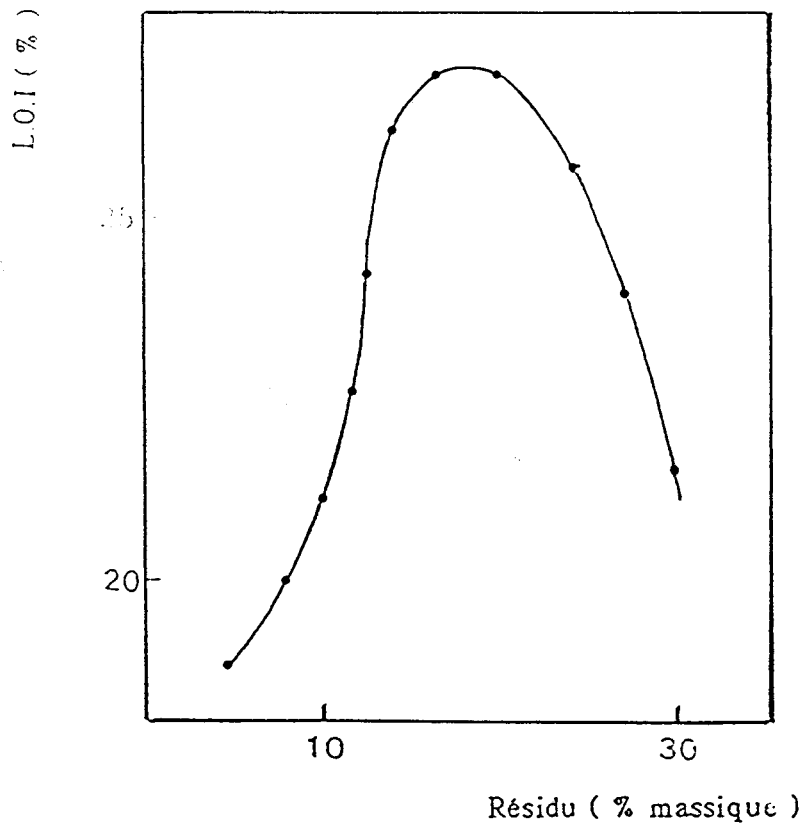


Figure (5) : variations des valeurs du (L.O.I) des formulations PP-PY-PER, fonction de la quantité de résidu obtenue après traitement isotherme à 350°C.

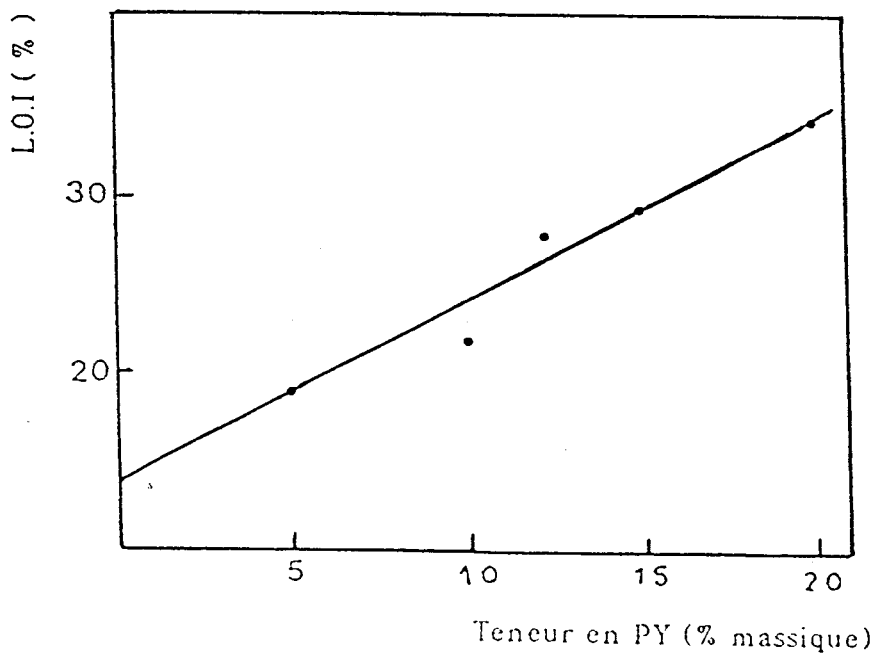


Figure (6) : variation de la quantité de résidu obtenue après traitement isotherme à 350°C, des formulations PP-PY-PER, fonction de la teneur en PY

comparaison avec les données de la Littérature permet de conclure que, dans le cas de PP contenant une charge de 20% massique en additifs "retardants de flamme", le système (PY-PER) possède une efficacité supérieure, ou au moins égale, à celles des produits halogénés utilisés seuls ou associés à l'oxyde d'antimoine (7).

La performance optimale (obtenue pour un mélange d'additifs de rapport massique PY/PER =1,558) résulte d'un effet de synergie entre les deux additifs.

La propriété "retard au feu" peut être associée au phénomène d'intumescence qui conduit à la formation à la surface du matériau d'un revêtement protecteur charbonneux et expansé. La protection résulte dans ce cas d'un mécanisme en phase condensée. Les tests d'évaluation permettent de proposer que le caractère protecteur dépend essentiellement des caractéristiques physico-chimiques du matériau intumescent, plus particulièrement son caractère isolant thermique et sa structure qui empêche la diffusion des gaz combustibles issus de la dégradation de la formulation et de l'oxygène.

L'étude montre par ailleurs que les propriétés du revêtement protecteur sont maintenues jusqu'à au moins 400°C et, qu'aux températures supérieures, la dégradation de la formulation conduit à un résidu charbonneux non expansé stable dont le rôle protecteur devra être discuté.

L'étude du mécanisme en phase condensée nécessite de préciser parfaitement les processus chimiques qui conduisent à la formation du matériau protecteur et d'étudier sa décomposition thermique. Dans le présent travail, cette étude sera réalisée dans un premier temps en considérant uniquement le mélange des additifs et, dans un second temps, la formulation.

REFERENCES

- 1) - Information Chimie, 1986, **278**, 198.
- 2) - S.P.M.P.(Rapport d'Activité Economique), 1989, **4**, 5.
- 3) - M.BARRAQUE et O.PERDU, Revue I.F.P., **44(1)**, 1989, 103.
- 4) - D. DOURET et J. C. BROSSE, Actes du "1^{er} Colloque Francophone sur l'Ignifugation des Polymères", Saint-Denis (1985), B. MARTEL ed., 1985, 47-48.
- 5) - J. A. MIKRO YANNIDIS, A. DEMETRIUS et J. KOURTIDES, Appl. Polym. Sci., **29**, 1984, 945.
- 6) - S. K. BRAUMAN, J. Fire Retardant Chem., **3**, 1976, 121.
- 7) - S. K. BRAUMAN, N. FISHMAN, A. S. BROLLY et D. L. CHAMBERLAIN, J. Fire Retardant Chem., **3**, 1976, 226.
- 8) - G. CAMINO, L. COSTA et L. TROSSARELLI, Bull. Bismuth , **33**, 1981, 6.
- 9) - A. NICCO, Actes du "2^{ème} Colloque sur l'Ignifugation des Polymères", Lille (1987), L. DELFOSSE ed., U.S.T.L F.A. pub., Lille, 1987, 13.
- 10) - E. GAL, A. PAL, J. RYCHLY et K. TARAPCIKOVA, "Flame Retardants'90", British Plastics Federation ed., Elsevier Appl. Sci., New-York, 1990, 134.
- 11) - G. KIRSCHBAUM, "Flame Retardants '90", British Plastics Federation ed., Elsevier Appl. Sci., New-York, 1990, 143.
- 12) - H. L. VANDERSALL, J. Fire & Flamm., **2**, 1971, 97-140.
- 13) - G. CAMINO, L. COSTA et L. TROSSARELI, Polym. Deg. & Stab., **7**, 1984, 221.
- 14) - G. MONTAUDO et E. SCAMPORINO, J. Appl. Polym. Sci., **30**, 1985, 1449-1460.

- 15) - J.-M. LEROY, P. WALRAVE, R. DELOBEL, M. LE BRAS, J.-F. HENNETTE et D. LE MAGUER, Actes du "1^{er} Colloque Francophone sur l'Ignifugation des Polymères", Saint-Denis (1985), B. MARTEL ed., Saint-Denis, 1985, 87-88.
- 16) - G. CAMINO, L.COSTA et L. TROSSARELLI, Polym. Deg. & Stab., **12**, 1985, 2.
- 17) - R. DELOBEL, M. LE BRAS, N. OUASSOU et F. ALISTIQSA., J. Fire Sci., **8(2)**, 1990, 85-108.
- 18) - B. MARTEL, Actes du "2^{ème} Colloque sur l'Ignifugation des Polymères", Lille (1987), L. DELFOSSE ed., U.S.T.L.F.A. pub., Lille, 1987, 13.
- 19) - A. TKAC, "Developments in Polymer Stabilisation-5", G. SCOTT ed., Appl. Sci. pub., London, 1982, 155.
- 20) - G. MONTAUDO, E. SCAMPORINO et D. VITALINI, J. Polym. Sci., Polym. Chem., **21**, 1983, 3361.
- 21) - R. DELOBEL, N. OUASSOU, M. LE BRAS et J. M. LEROY, Polym. Deg. & Stab., **23**, 1989, 349.
- 22) - K. BARABAS, M. I. RING, S. L. HEDVING, T. KETEL et F. TUDOS, Eur. Polym. J., **14**, 1978, 406.
- 23) - R. DELOBEL, Résultats non publiés.
- 24) - L. DELFOSSE, Thèse Lille., 1973, 116.
- 25) - D. W. VAN KREVELEN, "Comprehensive Chemical Kinetics" (Volume 14), C. H. BAMFORD & C. F. H. TIPPER ed., Elsevier Sci., New York, 1975, 347-355.

CHAPITRE II

ETUDE DU PROCESSUS D'INTUMESCENCE
RESULTANT DU TRAITEMENT THERMIQUE
DU MELANGE DES ADDITIFS (PY-PER)

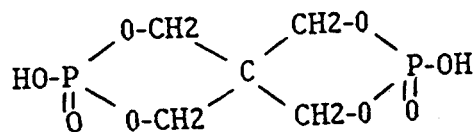
La protection au feu d'un matériau ou d'une formulation inflammable (en particulier celle de vernis, de peintures et de matériaux celluloses) par le processus d'intumescence est connue depuis de nombreuses années. Dans les années 70, une compilation des connaissances a été publiée par VANDERSALL (1). La synthèse des données bibliographiques a, par ailleurs, permis à l'Auteur de proposer une approche du mécanisme de formation du bouclier carbonneux (solide multicellulaire isolant thermique). La plus grande part du "carbone" constituant est le résultat d'une déshydratation par catalyse acide d'un alcool qui peut être soit le matériau à protéger (cellulose), soit un additif introduit comme charge dans le matériau (alcool ou polyol dans les vernis et peintures). L'Auteur suggère que la première étape du processus est une réaction directe entre l'alcool et un acide minéral tel que $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Par ailleurs, il propose que l'ajout de produits contenant de l'azote (amine, amide, urée) favorise le processus d'intumescence; ces produits jouent le rôle soit de catalyseurs, soit d'agents de gonflement.

Plus récemment, des mélanges d'additifs conduisant à un matériau intumescent ont été proposés pour optimiser ou assurer la protection des polymères, en particulier des polymères thermoplastiques, lorsque ceux-ci sont ou ne sont pas auto-intumescents (1,2,3,4).

Une analyse bibliographique montre que les différents systèmes intumescents utilisés associent généralement un acide phosphorique (ou polyphosphorique) ou ses sels à un polyol (1,4,5). Des systèmes contenant une polyurée ont été également étudiés (6). Parmi ces systèmes, le mélange (PPA-PER) a été plus particulièrement utilisé comme retardant de flamme pour le PP (7). Le comportement thermique de la formulation (PP-PPA-PER) a été étudié par CAMINO (8). Cet auteur propose que le revêtement intumescent se forme directement et uniquement par réaction entre les additifs sans participation du polymère. L'étude de la réaction entre le PPA et le PER (8) montre que la formation de la structure intumescence se produit en deux étapes.

La première étape correspond à une réaction d'estérification qui conduit à un mélange d'esters phosphorés, principalement des esters de structure "spiro" bicycliques (des produits dérivés de cette structure ont d'ailleurs été préalablement proposés par plusieurs auteurs (9,10) en tant qu'agents retardants de flamme) accompagnés des espèces monoesters et diesters. La caractérisation des produits constituant ce mélange est conduite en utilisant les données de la Littérature, à savoir principalement les attributions des absorptions caractéristiques dans l'infra-rouge, proposées par RÄTZ (11), et les spectres de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) du ^{31}P dans les phosphates, proposées par VAN WAZER et CRUTCHFIELD (12,13,14,15). CAMINO signale que la caractérisation des espèces phosphates par R.M.N. est, dans les conditions expérimentales choisies (étude en solution), délicate car un éventuel phénomène d'hydrolyse peut conduire à la rupture des chaînes P-O-P et P-O-C. Les esters qui se forment par réaction entre des orthophosphates et le PER ont été étudiés en solide par R.M.N. du ^{13}C par HALPERN (10). Cette étude permet d'effectuer une différenciation entre les différentes structures par attribution des différentes valeurs des glissements chimiques caractéristiques des groupements méthylènes.

La deuxième étape correspond à une dégradation de ce mélange d'esters. Dans le but de préciser les réactions susceptibles de se produire lors de cette étape, CAMINO a étudié tout particulièrement la dégradation thermique d'un ester présentant le motif "spiro" (3,9 dihydroxy -2,4,8,10 tétraoxa -3,9 diphosphospiro -5,5 undécane -3,9 dioxyde):



synthétisé selon le protocole proposé par RÄTZ (11). Il met en évidence trois étapes successives qui se produisent lors du traitement thermique :

- rupture des liaisons P-O-C,
- déshydrogénation des produits résultants conduisant à des éthyléniques,
- formation de structures polyaromatiques.

Le matériau intumescent résultant de la dégradation de cet ester est un mélange d'espèces phosphates et de structures hydrocarbonées.

De telles structures hydrocarbonées contenant des polyaromatiques contiennent généralement des radicaux libres "piégés" dans le matériau. La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) se révèle une technique analytique capable, selon ALGER (17), de fournir des informations sur l'avancement de la carbonisation de ces structures hydrocarbonées. Par référence aux Travaux de LEWIS et SINGER (18), cette technique doit permettre d'apporter des informations sur les précurseurs de la structure polyaromatique et sur l'organisation de cette structure.

Dans le présent Chapitre, une étude similaire est menée sur le mélange (PY-PER). Elle se décompose en trois parties.

Les analyses thermiques sous air, permettent dans un premier temps, de mettre en évidence les réactions successives conduisant au matériau charbonneux et d'effectuer les bilans matières qui permettent d'évaluer la stabilité thermique des produits constituant le matériau. Dans le but de mettre en évidence l'influence éventuelle de l'oxygène dans le processus d'intumescence, une étude parallèle est conduite en atmosphère inerte (balayage d'azote).

Dans un deuxième temps, une caractérisation des produits correspondant à chaque matériau stable est conduite en utilisant les analyses spectroscopiques : i.r., R.M.N. du ^{31}P et du ^{13}C et R.P.E. Dans le but de s'affranchir des phénomènes d'hydrolyse, l'étude est conduite sur les échantillons solides. Lorsque les signaux obtenus sont larges, mal résolus ou difficilement attribuables, en particulier lors des études de R.M.N., une étude complémentaire est menée après dissolution totale ou partielle des échantillons. Dans ce cas, les espèces caractérisées sont uniquement considérées comme des "indicateurs" de la composition chimique initiale des échantillons.

Finalement, un mécanisme permettant de rendre compte des étapes de formation et de dégradation du matériau intumescent est proposé.

II-1- PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Préparation du mélange des additifs et des produits de leur réaction

Les matières premières utilisées ainsi que le protocole expérimental de préparation du mélange des additifs (PY-PER) de rapport massique PY/PER = 1,558 ont été précisés en I-1 dans le chapitre précédent.

Les traitements thermiques conduisent à des matériaux jaunâtres et pâteux à 190°C et 240°C, noirs et partiellement solides à 280°C, noirs et intumescents à 350°C, charbonneux et non expansés à 420°C.

Analyses thermiques

L'analyse calorimétrique différentielle (D.S.C.) de l'échantillon (masse: 10^{-5} Kg) est conduite sous air synthétique (débit: 10^{-6} Nm³ x s⁻¹) en utilisant le calorimètre à flux thermique NETZSCH DSC 444. L'étude est réalisée dans la gamme de température: 25-420°C, la programmation linéaire de la température (125×10^{-3} °C x s⁻¹) étant obtenue avec l'ensemble NETZSCH 410.

Le protocole des **analyses thermogravimétriques** est similaire à celui rapporté dans le I-1 du Chapitre I. Des échantillons pulvérulents : PY, PER et PY-PER) sont étudiés sous circulation d'air ou de gaz inerte (N₂). Les courbes expérimentales obtenues avec (PY-PER) sont comparées avec les courbes calculées en posant l'hypothèse que les décompositions de PY et de PER interviennent indépendamment, en utilisant la relation :

$$(\Delta M(\text{PY-PER})_T)_C = (x \cdot (\Delta M(\text{PY})_T)_E) + (y \cdot (\Delta M(\text{PER})_T)_E) \quad (1)$$

dans laquelle $(\Delta M(A)_T)_E$ et $(\Delta M(A)_T)_C$ sont respectivement les pertes de masse expérimentales et calculée d'un composé ou d'un mélange A à la température T (x et y sont respectivement les teneurs massiques en PY et en PER du mélange). La différence entre la courbe expérimentale et la courbe calculée est ensuite obtenue par une simple soustraction point par point.

Analyses spectroscopiques

L'étude spectroscopique a été conduite sur des échantillons obtenus par un traitement thermique isotherme de (PY-PER) sous air aux

températures caractéristiques déduites de l'étude thermogravimétrique.

L'étude par **spectrométrie infra-rouge** est conduite dans la gamme spectrale $4000-400\text{ cm}^{-1}$ en utilisant le spectrophotomètre PERKIN ELMER 683 (pouvoir de résolution: $1,2\text{ cm}^{-1}$ à 2000 cm^{-1}) piloté par le système informatique Data Station 3600 de PERKIN ELMER qui permet de normaliser les spectres avant comparaison. Les échantillons analysés (pâtes ou poudres) sont obtenus par mélange (1 à 3% massique) dans KBr de "qualité spectroscopique" puis pastillage du mélange. L'étude i.-r. des structures carbonées ou hydrocarbonées dans les matériaux est conduite, lorsque les absorptions attribuables à ces structures sont faibles, sur les résidus insolubles dans l'eau. Ces résidus sont obtenus par la séquence: passage des espèces solubles en solution aqueuse (10^{-3} Kg des échantillons sont dispersés par traitement (1200 s) aux ultra-sons dans 10^{-6} m^3 d'eau), filtration et séchage à l'air (à 60°C).

L'étude par **résonance magnétique nucléaire** (R.M.N.) permet la caractérisation des chaînes ou des groupements phosphates, hydrocarbonées ou carbonées. L'étude concerne les éléments de spins nucléaires non nuls: ^{31}P (abondance naturelle: 100%) et ^{13}C (isotope présent en faible abondance : 1,1%).

Les spectres R.M.N. du ^{31}P sont obtenus avec les solides en utilisant le spectrophotomètre à transformée de Fourier BRUKER AM 400 (lock interne: deutérium) à une fréquence de 161,977 MHz.

Les paramètres opératoires retenus sont :

- impulsions: $\text{PW} = 70^\circ$,
- temps de répétition (TR = temps d'acquisition (AQ) + temps d'attente (RD)): 1,8 s.

- multiplication exponentielle (L.B.) compris entre 0,5 et 2 Hz,

les valeurs des déplacements chimiques sont calculées par rapport à la référence externe : H_3PO_4 (85%). Dans ces conditions expérimentales, des spectres permettant une caractérisation des différentes espèces et leurs dosages quantitatifs sont obtenus sans emploi de l'angle magique. L'obtention de tels signaux en bande large ("broad band") implique que le champ magnétique est suffisamment intense, que les valeurs des déplacements chimiques sont très différentes (ou les largeurs des signaux à mi-hauteur

faibles) et(ou) que l'anisotropie du glissement chimique correspond à un environnement chimique (taille, valence des cations adjacents et longueurs des liaisons) symétrique (19).

Lorsque les signaux sont larges, asymétriques ou en recouvrement, les spectres du ^{31}P (systématiquement avec et sans couplage phosphore-proton) des produits solubilisés dans le diméthyl sulfoxyde (DMSO-D6 de qualité C.E.A.) ou D_2O (D_2O -D2, MERCK qualité "Uvasol") sont enregistrés dans des conditions opératoires voisines.

L'attribution des glissements chimiques à des espèces phosphates est principalement effectuée par référence aux travaux de VAN WAZER qui différencie en particulier les espèces contenant le P(V) (12) et analyse l'influence des paramètres expérimentaux, en particulier du pH, sur les valeurs de glissement chimique(δ) (15). **Les figures 7 et 8** résument schématiquement l'ensemble de ces attributions.

L'obtention des spectres R.M.N. "haute résolution" du ^{13}C dans les solides est plus complexe. Dans des conditions d'analyse classiques, les mesures de résonance magnétique nucléaire haute résolution ne sont pas possibles du fait d'interactions physiques qui élargissent les raies et les font se chevaucher. Les interactions qui affectent les états quantiques de spin liés au noyau des atomes de carbone ($I = 1/2$) sont, par ordre d'importance décroissante : l'interaction dipolaire (un moment magnétique associé à un spin crée, au niveau de proches voisins, un champ magnétique qui s'ajoute vectoriellement au champ principal), le déplacement chimique qui reflète l'environnement du noyau et le couplage indirect (responsable de structures hyperfines) (20).

Plusieurs opérations physiques permettent d'atténuer ou de "moyenner" ces interactions:

- le découplage spins rares-spins abondants,
- la mise en rotation de l'échantillon à l'angle magique ($\alpha = 54,7^\circ$) qui a pour conséquence de "rétrécir" le signal mais fait également apparaître des signaux supplémentaires ("bandes de rotation" à des fréquences multiples de la vitesse de rotation). Plus la vitesse de rotation est élevée et plus ces bandes sont écartées (et de ce fait, ne se recouvrent pas) et sont faibles.

Par ailleurs, des signaux plus intenses peuvent être obtenus par la méthode de polarisation croisée qui effectue le transfert de la "température de spin" des espèces abondantes aux espèces rares. Cette technique permet ainsi de prouver l'existence d'un couplage magnétique proton-carbone (espèce rare) dans des groupements hydrocarbonés.

L'étude R.M.N. du ^{13}C haute résolution dans les solides est donc effectuée en combinant ces techniques. Les spectres sont enregistrés avec un spectrophotomètre CP 100 à la fréquence : 25,78 MHz dans les conditions opératoires standards: basculement à l'aimantation de ^{13}C (PW) = 90° (impulsions de environ 3×10^{-6} s), TR compris entre 5 et 10 s et LB = 20 Hz. Le pouvoir de résolution du système analytique, vérifié avec le témoin $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ adamantane est, dans ces conditions, de l'ordre de 8 Hz. Les déplacements chimiques sont calculés par rapport aux signaux du témoin tétraméthylsilane (T.M.S. de qualité MERCK "Uvasol").

Lorsque les vitesses de rotation à l'angle magique sont insuffisantes (cas d'échantillons "pâteux" difficiles à introduire de manière homogène dans le rotor), les spectres R.M.N. du ^{13}C découplés du proton sont obtenus en solution dans les solvants rapportés ci-dessus. Ils sont enregistrés sur le spectrophotomètre BRUKER AM400 à la fréquence : 100,614 MHz, dans les conditions standard : PW = 45° , TR = 2,7 s et L.B. entre 20 et 50 Hz.

L'étude spectroscopique par **résonance paramagnétique électronique** (R.P.E.) est réalisée en bande X (fréquence: 9,5 GHz). Les spectres sont enregistrés en utilisant le spectrophotomètre VARIAN "E line" dans les conditions standard (puissance micro-onde: 2×10^{-4} W, modulation du klystron: 100 KHz, champ central: $3,5 \times 10^{-1}$ T et analyses effectuées à température ambiante) qui permettent systématiquement de s'affranchir du processus de saturation. Les valeurs des facteurs g et les largeurs des signaux sont calculées par comparaison avec le signal d'un témoin ("strong pitch" VARIAN).

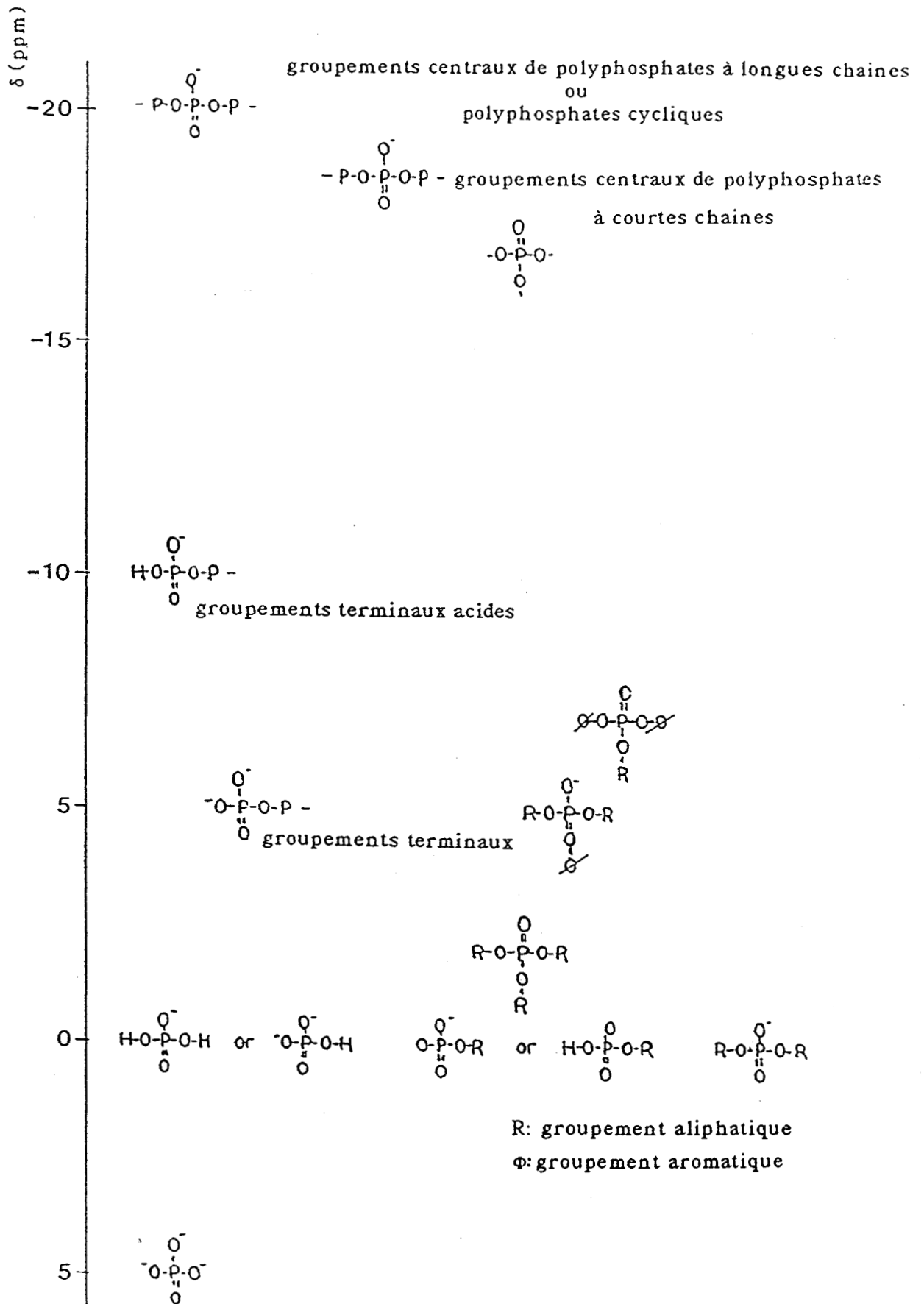


Figure (7) : valeurs des déplacements chimiques du ^{31}P des phosphates
 [I.R. VAN WAZER et al (14)]

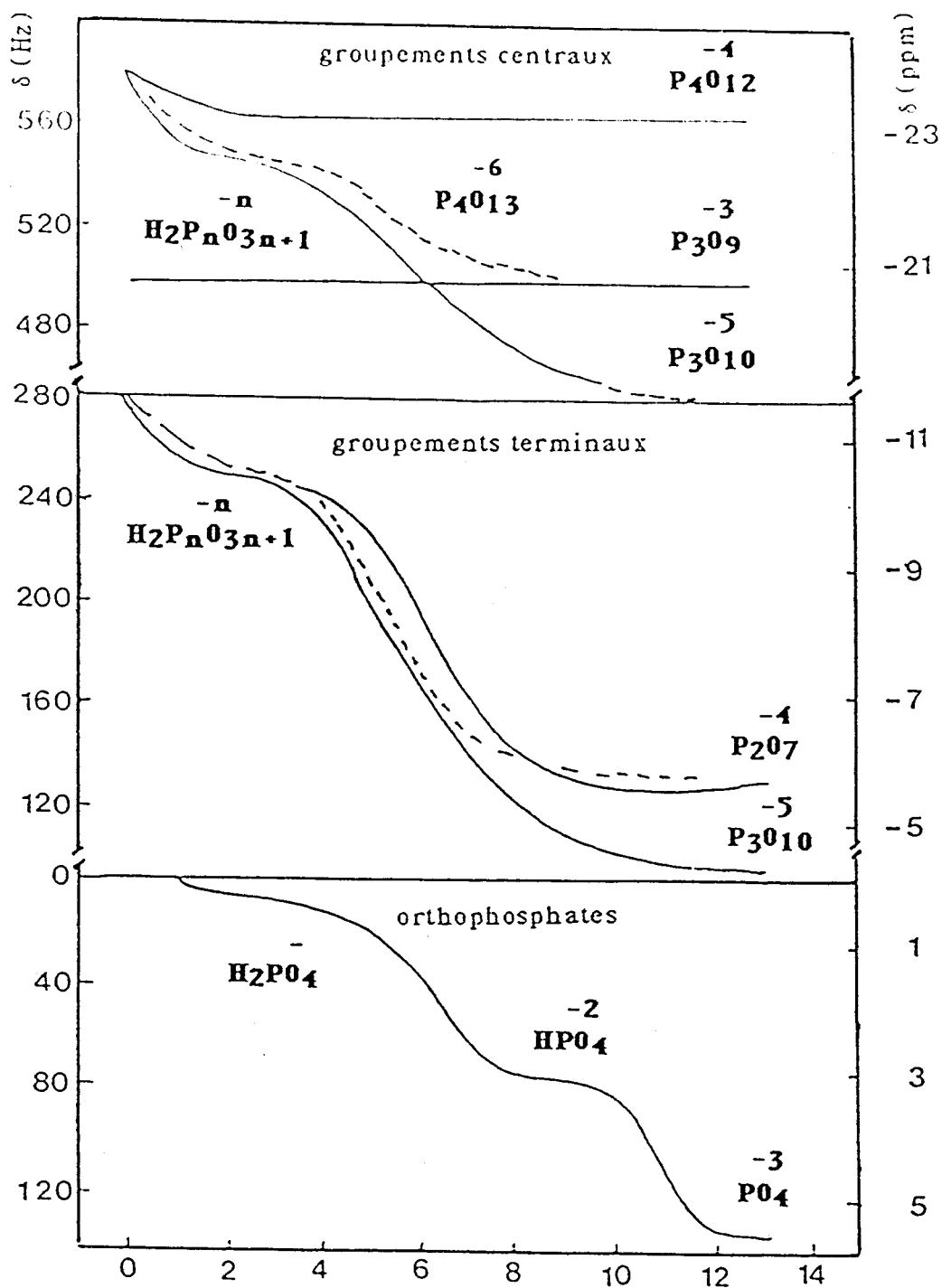


Figure (8) : variations des déplacements chimiques du ^{31}P des orthophosphates et des phosphates condensés, fonction des valeurs du pH.

[M.M.CRUTCHFUELD et al (12)].

II-2- RESULTATS ET DISCUSSION

II-2-1- Evolution thermique de (PY-PER)

La Figure 9 rassemble les thermogrammes expérimentaux du PY (courbe a), du PER (courbe b), de (PY-PER) (courbe c) obtenus sous air, ainsi que la courbe calculée (courbe d).

Elle montre que la décomposition du PY commence à environ 200°C. Trois domaines de température peuvent au delà être mis en évidence : 200-400°C, 400-550°C et le domaine correspondant aux températures supérieures.

Les études antérieures (21) permettent de proposer que les deux premiers domaines correspondent tout d'abord à la décomposition du sel d'ammonium suivie de la déshydratation des espèces acides résultantes. Un dosage des quantités d'eau et d'ammoniac perdues dans les deux domaines de températures montrent que les deux processus se produisent dans chaque domaine. A 570°C, la perte de masse (33 % massique du PY initial) correspond au départ de 2 NH₃ et de 2 H₂O par mole de PY. Ce bilan matière permet de proposer l'oxyde de phosphore(V) comme produit résultant de la dégradation du sel. Dans le dernier domaine (T > 570°C), la perte de masse continue s'explique par le processus de volatilisation de l'oxyde.

Une perte de masse continue est observée entre 200 et 420°C avec le PER. L'allure de la courbe permet de proposer un seul processus correspondant à la volatilisation du polyol (4).

Le système (PY-PER) présente une perte de masse significative dès 190°C, trois domaines de températures peuvent être distingués :

- de 190 à 350°C, une perte continue relativement rapide conduit à un "pseudo-palier". La comparaison de la courbe expérimentale avec la courbe calculée montre que la volatilisation du PER, attendue à 200°C, n'est pas observée. Il peut être proposé qu'une réaction avec le PY conduit à la conservation partielle de la masse. La courbe montre que la vitesse de cette réaction est maximale à 240°C. Des études antérieures du Laboratoire (études gravimétriques en isotherme à 240°C couplées au dosage quantitatif des gaz dégagés(21)) ont montré que cette étape correspond au départ d'une partie à la fois de NH₃ et de H₂O. Les pertes d'ammoniac sont dans ce cas

respectivement 15 et 93 % relatif de la teneur en ammonium du système (PY-PER) après un traitement thermique pendant 600 et 3600 s. Ces études montrent que dans le domaine de température dans lequel la réaction entre les additifs se produit, une ou plusieurs réactions relativement lentes conduisent au départ d'une grande partie de l'ammoniac. Par ailleurs, la même étude met en évidence la perte de 4 moles d'eau par (PY-PER). Ces résultats permettent de proposer la formation d'un ester résultant d'une réaction stoechiométrique entre le polyol et l'"acide phosphorique" (formé lors de la décomposition du sel d'ammonium) comme le propose VANDERSALL (1). Entre 280 et 350°C, la comparaison des courbes(c) et (d) confirme qu'il n'a plus la sublimation du PER. Dès 280°C, un processus de carbonisation du matériau se développe. Le phénomène d'intumescence résultant est maximum à 350°C. Le bilan matière à 350°C (perte de 30 % de la masse initiale) correspond théoriquement au départ de 2 moles d'ammoniac et de 4 moles d'eau. Toutefois, la présence du revêtement carbonneux ne permet pas de retenir cette hypothèse car il implique un processus parallèle de dégradation des esters. Il doit donc être admis que, dans les conditions de l'analyse thermogravimétrique, il'y a parallèlement au processus d'estérification, développement d'un phénomène de carbonisation et que, par ailleurs, d'autres processus de transformation des esters (hydrolyse avec rupture des P-O-C, formation de chaînes à motifs esters (1)) peuvent se produire.

- entre 350 et 550°C, une nouvelle perte de masse est observée. Il peut être proposé qu'elle correspond à la dégradation de l'ensemble des produits résiduels (sels d'ammonium, esters, espèces phosphate acides non condensées) ou à celle du matériau intumescent formé lors de l'étape précédente. Cette évolution devrait conduire principalement à un oxyde de phosphore.

- aux températures supérieures, la perte de masse relativement rapide peut être expliquée par la volatilisation de cet oxyde. Cependant, à ces températures, la perte observée est toujours plus faible que celle calculée. Cette différence implique l'existence d'un produit (ou d'un matériau) plus stable que l'oxyde. L'observation de l'échantillon après traitement à 550°C confirme d'ailleurs cette proposition. Le matériau se présente sous la forme d'un résidu carbonneux.

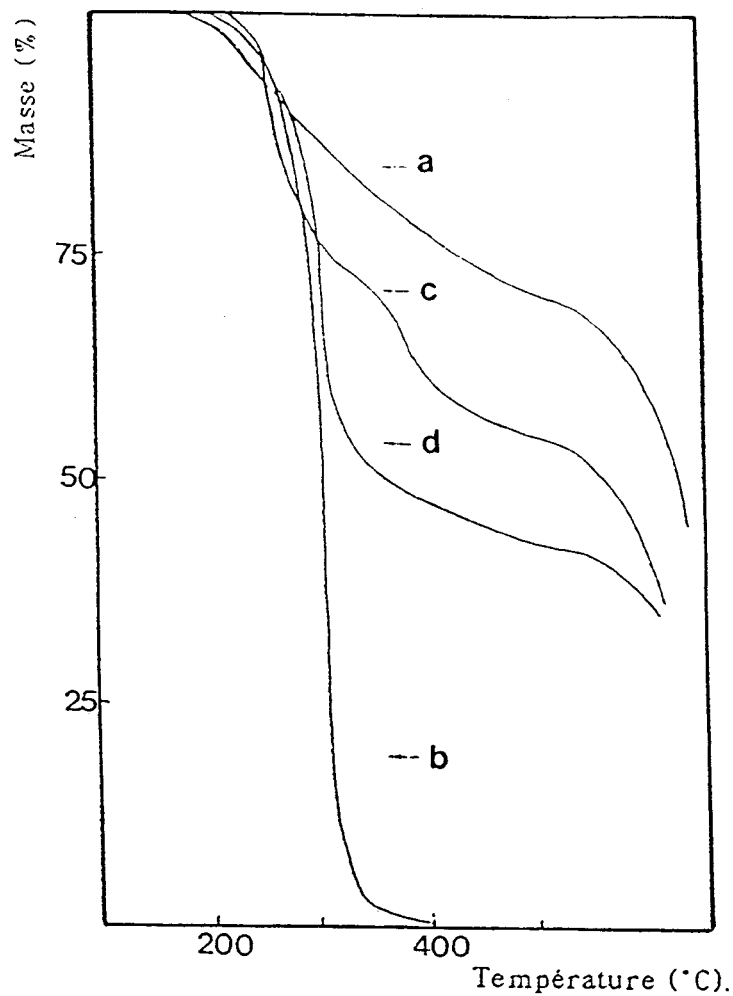


Figure (9) : analyse thermogravimétrique sous air de : (a) PY ; (b) PER
(c) (PY-PER) et (d) courbe calculée pour (PY-PER) selon
l'équation (1).

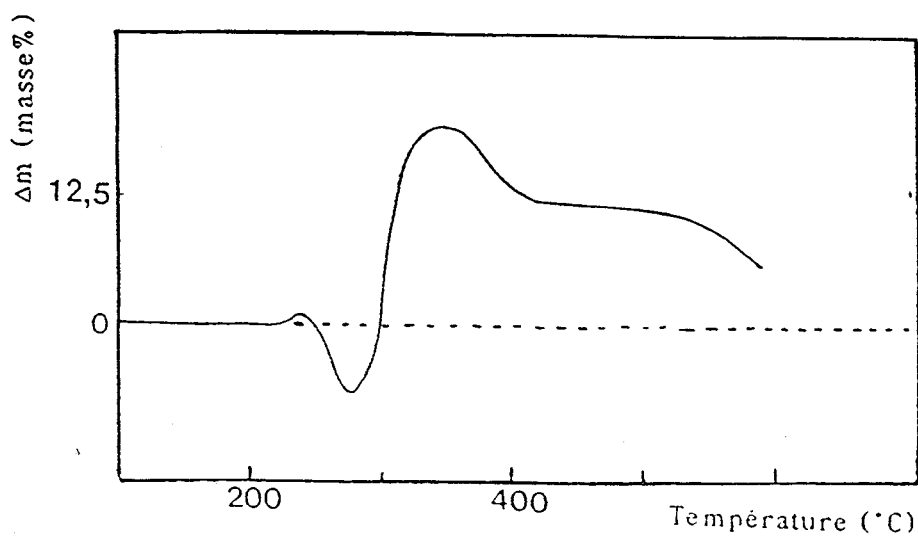


Figure (10) : courbe de différence calculée à partir des analyses thermogravimétriques
de (PY-PER) sous air : $(\Delta M(\text{PY-PER})_E)_T - (\Delta M(\text{PY-PER})_C)_T = f(T)$

- entre 190 et 280°C, une réaction entre les additifs (formation d'ester(s)) avec perte d'eau et d'ammoniac se produit,

- entre 280 et 350°C, le processus d'intumescence se développe. Il doit être admis que le matériau obtenu possède une viscosité suffisante pour pouvoir "encapsuler" les gaz (produits au cours de la réaction d'estérification ou de la dégradation des esters) et, de ce fait, développer le caractère "alvéolaire" lui donnant l'aspect expansé. **Le matériau correspondant sera nommé MATERIAU INTUMESCENT dans la suite de l'étude.**

- aux températures supérieures à 350°C, la décomposition du matériau intumescent conduit à un résidu charbonneux non expansé stable dans la gamme de températures: 420-550°C. **Le matériau correspondant sera nommé RESIDU "HAUTE TEMPERATURE" dans la suite de l'étude.**

La perte du caractère expansé peut être attribuée :

- soit à la disparition des espèces acides qui catalysent la réaction de carbonisation,

- soit aux modifications des propriétés physico-chimiques du matériau intumescent :

- évolution de la viscosité du matériau,

- modification de sa structure (dans l'hypothèse où le matériau intumescent est un mélange contenant des structures polyaromatiques, une augmentation de l'anisotropie du matériau carboné avec la température se produit (22)). Cette modification est responsable du processus de craquage du revêtement expansé qui n'assure plus, dès lors, la protection du matériau.

L'analyse calorimétrique (**figure 11**) précise les températures de certaines des réactions discutées ci-dessus. Elle met en évidence dans le domaine des "basses températures" plusieurs phénomènes successifs :

- la fusion du PY à 180°C ($\Delta H > 0$). Ce résultat implique que les esters proviennent d'une réaction liquide-solide,

- la réaction d'estérification débute à 182°C. Le phénomène observé a un caractère endothermique,

- l'hydrolyse des chaînes P-O-P qui commence à 206°C ($\Delta H > 0$), se produit par réaction avec l'eau issue de la réaction d'estérification.

L'étude montre, par ailleurs, que la séquence des réactions : estérification-développement du matériau intumescent correspond à un phénomène globalement endothermique et donne naissance à un matériau

L'étude montre, par ailleurs, que la séquence des réactions : estérification-développement du matériau intumescent correspond à un phénomène globalement endothermique et donne naissance à un matériau isolant à 280°C. La dégradation thermique de ce matériau qui est ensuite observée entre 346 et 358°C, présente un caractère exothermique. Aux températures supérieures, les valeurs de ΔH positives impliquent l'existence d'un processus de dégradation du résidu "haute température" ou peuvent être expliquées par le caractère isolant de ce matériau qui limite les transferts de chaleur vers les capteurs.

Les analyses thermiques sous atmosphère inerte (**figures 12 et 13**) montrent que les dégradations thermiques de PY (courbe a) et de PER (courbe b) ne sont pas affectées par l'oxygène.

Par ailleurs, elles ne mettent pas en évidence un rôle important de ce gaz lors de la réaction entre les additifs dans le domaine de température : 200-280°C. En effet, les réactions d'estérification et le développement du matériau intumescent sont toujours observées dès 280°C.

Par contre, aux températures supérieures, des différences peuvent être relevées. La masse du matériau intumescent, obtenu à 350°C sous azote, est légèrement inférieure à celle obtenue sous air. Dans l'hypothèse où le matériau est issu d'un processus de carbonisation des produits hydrocarbonés en particulier des esters, la quantité plus importante de matière obtenue sous air peut s'expliquer par :

- la formation parallèle de produits oxydés stables due à une réaction entre l'oxygène et les produits résultant de la dégradation des esters,

- la formation d'espèces (acides carboxyliques, cétones, lactones,...) fixées sur la surface du "carbone" (23,24),

- la stabilisation oxydante de la structure carbonée ("pitch") par développement d'un "effet de peau". Une structure distincte du carbone peut se former sur la surface externe du "carbone" et modifier la morphologie de cette surface par formation d'une texture anisotrope. Une telle modification est susceptible d'assurer l'imperméabilité pour l'oxygène de cette surface et, donc, de limiter la diffusion de l'oxygène dans le matériau et subséquemment la vitesse du processus de la dégradation thermo-oxydante,

- des réactions "d'accrochage" d'espèces volatiles "hydrocarbures oxydés ou ethyléniques", susceptibles de participer à une carbonisation ultérieure, par formation de groupements éthers via une réaction avec les

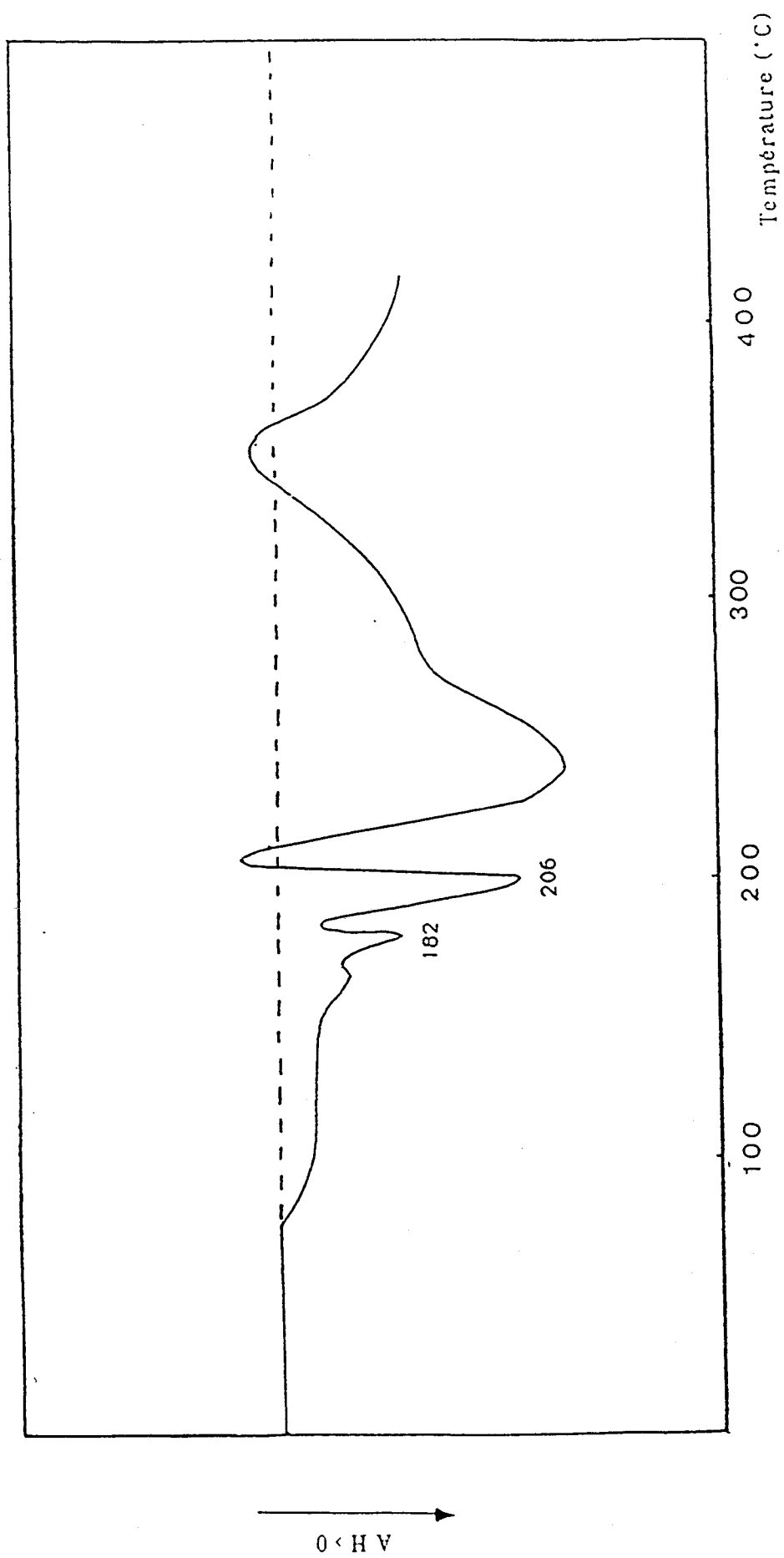


Figure (II) : analyse DSC du mélange (PY-PER).

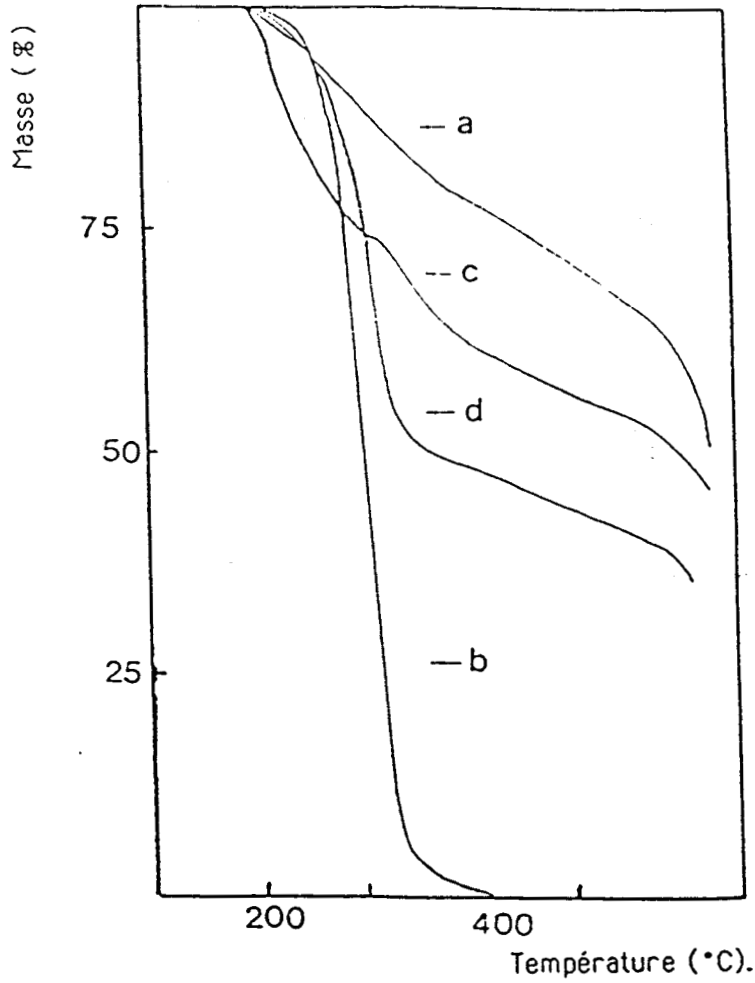


Figure (12) : analyse thermogravimétrique sous azote de : (a) PY ; (b) PER
(c) (PY-PER) et (d) courbe calculée pour (PY-PER) selon
l'équation (1).

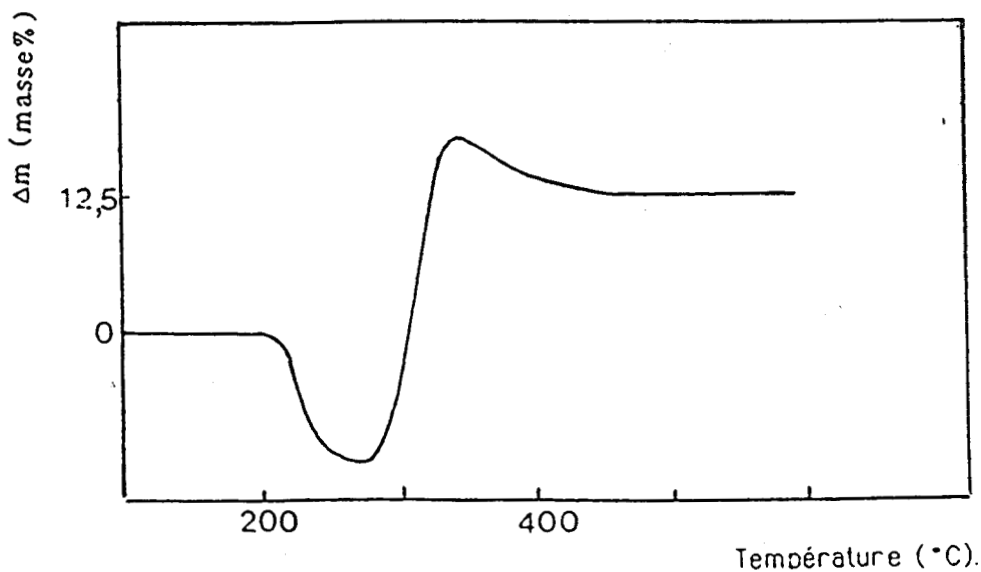


Figure (13) : courbe de différence calculée à partir des analyses thermogravimétriques
de (PY-PER) sous azote : $(\Delta M(\text{PY-PER})_E)_T - (\Delta M(\text{PY-PER})_C)_T = f(T)$

groupements fonctionnels oxygénés (aldéhydes ou cétones) qui se forment lors de l'absorption préalable de l'oxygène par le matériau (25).

Par ailleurs, la dégradation sous inerte conduit à une quantité de résidu "haute température" supérieure à celle du résidu obtenu sous air. Ce résidu est plus stable (il ne se dégrade pas aux températures inférieures à 600°C) que celui obtenu sous air. L'étude met donc en évidence la coexistence des mécanismes de pyrolyse et de dégradation thermo-oxydante dans le processus de transformation du matériau intumescent en résidu sous air. Elle prouve en outre que la dégradation du résidu "haute température", observée sous air à partir de 420°C, implique uniquement un processus de thermo-oxydation.

En résumé, l'étude thermogravimétrique montre que le mélange (PY-PER) donne un matériau intumescent (stable jusqu'à 350°C) via la séquence des réactions : estérification-dégradation des esters. La dégradation thermique du matériau intumescent conduit ensuite à un résidu charbonneux relativement stable jusque 550°C.

Cette étude permet, par ailleurs, de sélectionner les températures de traitement thermique du système (PY-PER) qui permettent d'obtenir des matériaux représentatifs de chacune des étapes discutées ci-dessus. Les températures retenues sous air sont : 190°C (formation d'un (ou des) ester(s)), 240°C (hydrolyse des espèces phosphates), 280°C (carbonisation), 350°C (quantité maximum de matériau intumescent) et 420°C (formation du résidu "haute température").

II-2-2- Etude spectroscopique du comportement thermique de (PY-PER)

processus d'estérification : $T < 280^{\circ}\text{C}$

Les spectres R.M.N. du ^{31}P de (PY-PER) après traitement thermique (tableau 3 et **figure 14**) mettent en évidence une modification de la répartition des espèces phosphates avec la température.

La bande large et asymétrique du matériau traité à 190°C peut être attribuée

- soit à la présence de plusieurs espèces orthophosphates ou pyrophosphates partiellement acides. Un recouvrement des signaux peut, dans ce cas, expliquer la valeur du centre de masse,

- soit à la présence d'espèces phosphates dans lesquelles le phosphore possède un environnement de faible symétrie. Les esters de pyrophosphates impliquent un tel environnement. Les proches voisins du noyau sont en effet des oxygènes contribuant à une double liaison P-O, à une liaison P-O-P, à une ou deux liaisons P-O-R ou éventuellement à une liaison P-O-H. De ce fait, les longueurs des liaisons P-O et les angles O-P-O sont inégaux et les oxygènes proches voisins ne forment plus un tétraèdre parfait.

La présence d'espèces pyrophosphates résiduelles à caractère acide est prouvée par un traitement de la courbe par déconvolution qui met en évidence la présence de groupements terminaux de chaînes polyphosphates .

Le matériau traité à 240°C donne naissance à un signal unique, apparemment isotrope ($\delta = 0.97$ ppm) mais large qui peut être attribué à une ou des espèces orthophosphates dont les signaux sont en recouvrement ou à une espèce orthophosphate dans lequel le noyau est dans un environnement de basse symétrie. Ces attributions permettent de proposer la présence d'un ou de plusieurs esters de l'acide orthophosphorique et confirme l'existence du processus d'hydrolyse avec rupture des chaînes P-O-P.

L'hydrolyse des chaînes polyphosphates a fait l'objet de nombreuses études en solution (26,27,28,29): elle s'effectue par rupture des motifs P-O-P et conduit finalement à l'acide orthophosphorique ou aux orthophosphates. La discussion sur l'influence des différents paramètres (le nombre de sommets partagés par chaque groupement PO_4 tétraédriques engagé dans une structure, la température, la concentration, le pH et le solvant) susceptibles d'affecter la cinétique d'hydrolyse n'est pas conduite lors des études en solution aqueuse.

L'hydrolyse des esters en solution est aussi complexe car elle dépend de la température, du PH, du solvant, de la concentration et de la nature et de la structure des groupements hydrocarbonés (R) liés aux phosphates (26). En effet, le processus conduit toujours à une rupture des liaisons P-O-C, soit par rupture de la liaison phosphore-oxygène, soit par rupture de la liaison carbone-oxygène. Dans le cas où R est une chaîne aliphatique, la vitesse d'hydrolyse est accélérée dans le sens (tri, di et monoesters), par contre lorsque R représente un groupement complexe, la vitesse d'hydrolyse ne varie plus dans le même sens, elle dépend des autres paramètres (T, pH.....).

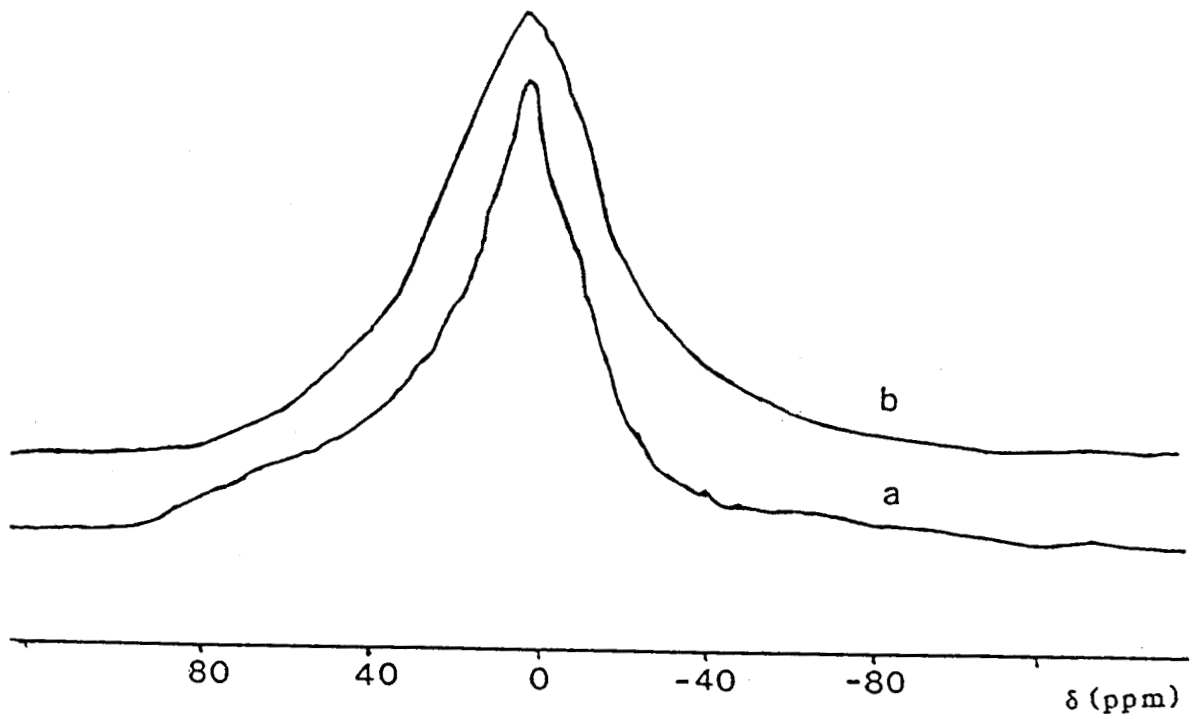


Figure (14) : spectres RMN du ^{31}P de (PY-PER) traité 12h sous air à :
(a) T=190°C et (b) T=240°C.

Le même auteur signale que dans le cas des esters d'aryles et des diesters alkyles, le processus d'hydrolyse conduit respectivement à la rupture des liaisons P-O et C-O, quelque soit le pH. Par contre, l'hydrolyse des monoalkyl esters et des trialkyl esters dépend de l'acidité du milieu, elle conduit à la rupture des liaisons P-O en milieu basique et à celle des liaisons C-O en milieu acide. Bien que ces résultats soient difficilement généralisables à la présente étude, il peut être présumé, par analogie, que la présence d'acide orthophosphorique ou d'espèces orthophosphates acides dans le milieu doit conduire à une rupture préférentielle des motifs C-O quel que soit l'ester concerné.

L'étude des échantillons dans le DMSO-D₆ (solvant fortement hydrophile contenant nécessairement de l'eau dans les conditions standard de dissolution et d'analyse) doit être fortement affectée par le phénomène d'hydrolyse. Les résultats des études antérieures impliquent que, si des espèces esters sont mises en évidence, une corrélation entre les concentrations relatives de chacune des espèces et l'intensité des absorptions ne peut être établie et que, par ailleurs, l'absence des signaux des polyphosphates n'implique pas nécessairement l'absence de ces espèces dans les matériaux analysés.

Les spectres obtenus dans ces conditions (tableau 4 **figures 15 et 16**) présentent des glissements chimiques δ proches de 0 ppm et de -5 ppm qui sont attribués respectivement à des orthophosphates acides et aux groupements terminaux d'espèces polyphosphates non acides. Le glissement chimique δ proche de -11.7 ppm observé à 240°C peut être attribué à des groupements terminaux de chaînes polyphosphates car l'hypothèse d'un signal correspondant à des esters cycliques de l'acide orthophosphorique dont le cycle contient trois carbones ($-7 < \delta < -13$ ppm selon les substituants éventuels (30)) est rejetée du fait de l'absence de couplage P-H. L'absence de glissement chimique attribuable aux phosphores des groupements centraux de telles chaînes implique, dans ce cas, la présence de pyrophosphates.

L'étude par couplage phosphore-proton des matériaux obtenus à 190°C et à 240°C (tableau 4) montre que certains des signaux de δ proches de 0 ppm et de -5 ppm peuvent être attribués à des esters, les valeurs des constantes de couplages, toujours mesurées de l'ordre de 12 Hz, correspondent en effet à $^3J_{P-O-C-H}$ (triplet ou quintuplet) (31,32,33,34).

Les triplets obtenus par couplage pour les signaux dont δ proche de 0 ppm peuvent être attribués à des esters de l'acide orthophosphorique ou de ses sels acides. De même, les quintuplets obtenus également par couplage pour les signaux $\delta = -4,6$ ppm et $-5,55$ ppm peuvent être attribués à des esters de pyrophosphates, par ailleurs, les massifs à $(-5,6 < \delta < -5$ ppm) et $(-6,6 < \delta < -5,9$ ppm) présentant des constantes de couplages difficiles à mesurer sont attribuables aussi à des espèces esters des groupements terminaux de polyphosphates.

En résumé, l'étude R.M.N. du ^{31}P permet de mettre en évidence que la réaction d'estérification a lieu dès 190°C . Cette réaction s'accompagne d'une hydrolyse partielle mais importante des chaînes P-O-P du pyrophosphate conduisant aux orthophosphates. L'étude en solution montre, en outre, que les matériaux résultant des traitements thermiques sont composés, au moins partiellement de plusieurs types d'esters.

L'étude par spectroscopie i.-r. permet de compléter ces résultats car elle permet de s'affranchir, dans nos conditions expérimentales, du processus d'hydrolyse due à la dissolution dans un solvant.

Une étude préalable concerne l'évolution des additifs seuls lors des traitements thermiques.

Le spectre du PER (**figure 17**) reste inchangé quelle que soit la température du traitement. Par ailleurs, un prélèvement (sur les parois froides du tube laboratoire) du produit volatilisé lors du traitement à 240°C , confirme l'existence d'un processus de sublimation du PER sans modification chimique.

Par contre, l'analyse du PY (**figure 18**) met en évidence, dès 240°C , une dégradation du sel caractérisée par:

- une hydrolyse de la chaîne phosphate (diminution des intensités des absorptions attribuables aux motifs P-O-P (ν_{sym} : 720 cm^{-1} , ν_{as} : 920 cm^{-1})),
- une décomposition du sel avec un départ d'ammoniac prouvé par une diminution des intensités des absorptions attribuées à l'ion ammonium (ν caractéristique de l'ion de haute symétrie: 1405 cm^{-1} , ν de l'ion de faible symétrie (tétraèdre formé par les H déformé par l'existence de liaisons hydrogène) proche de 1460 cm^{-1} et $\nu_{\text{N-H}}$ proche de 3200 cm^{-1}) (34,35,36).

Il est intéressant de signaler, par ailleurs, qu'un traitement de PY aux températures supérieures conduit à des produits présentant des spectres

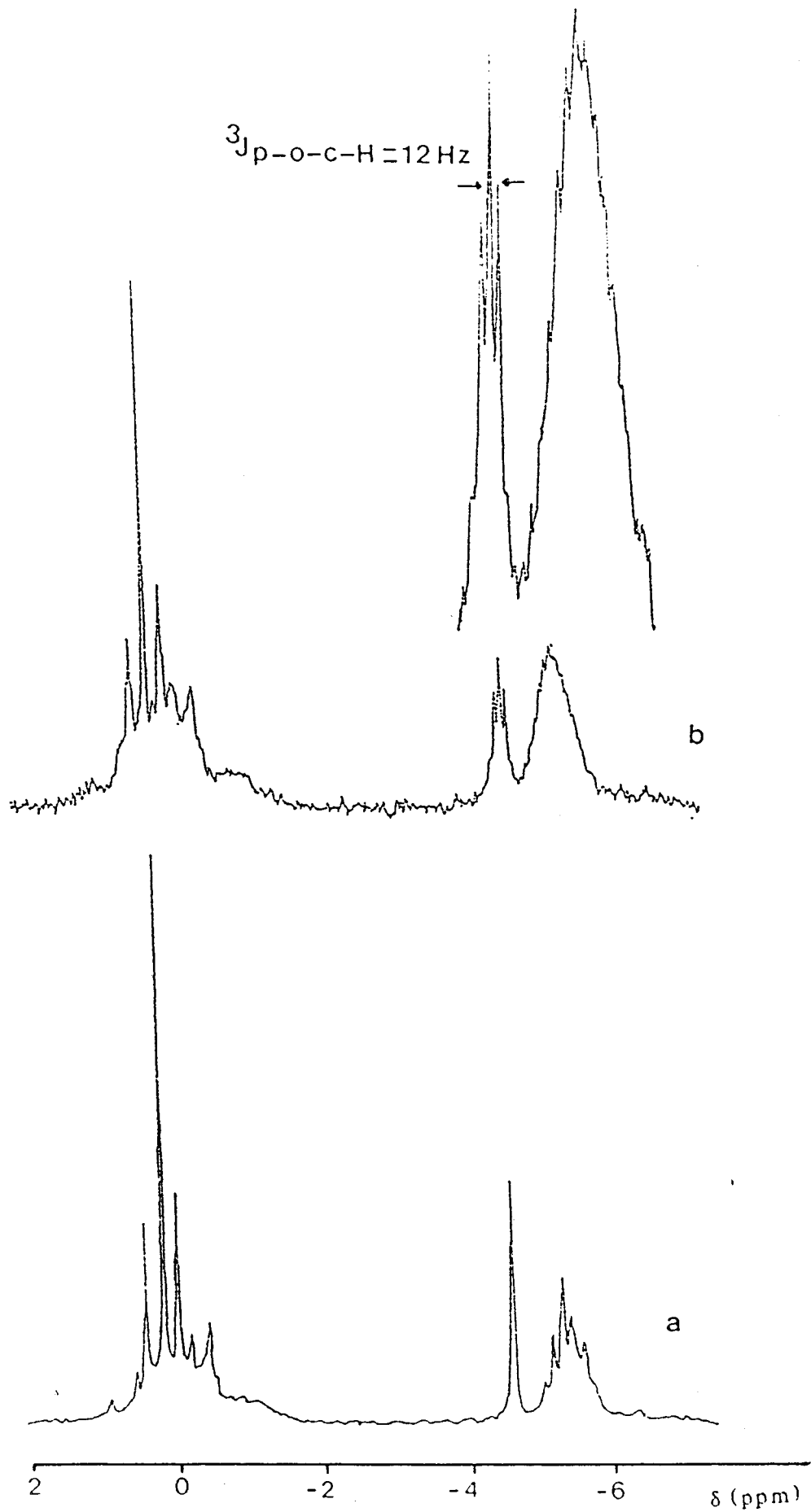


Figure (15) : spectres RMN du ^{31}P (en solution dans le DMSO-D_6) de (PY-PER) traité 12h sous air à 190°C : (a) sans couplage phosphore-proton et (b) avec couplage phosphore-proton.

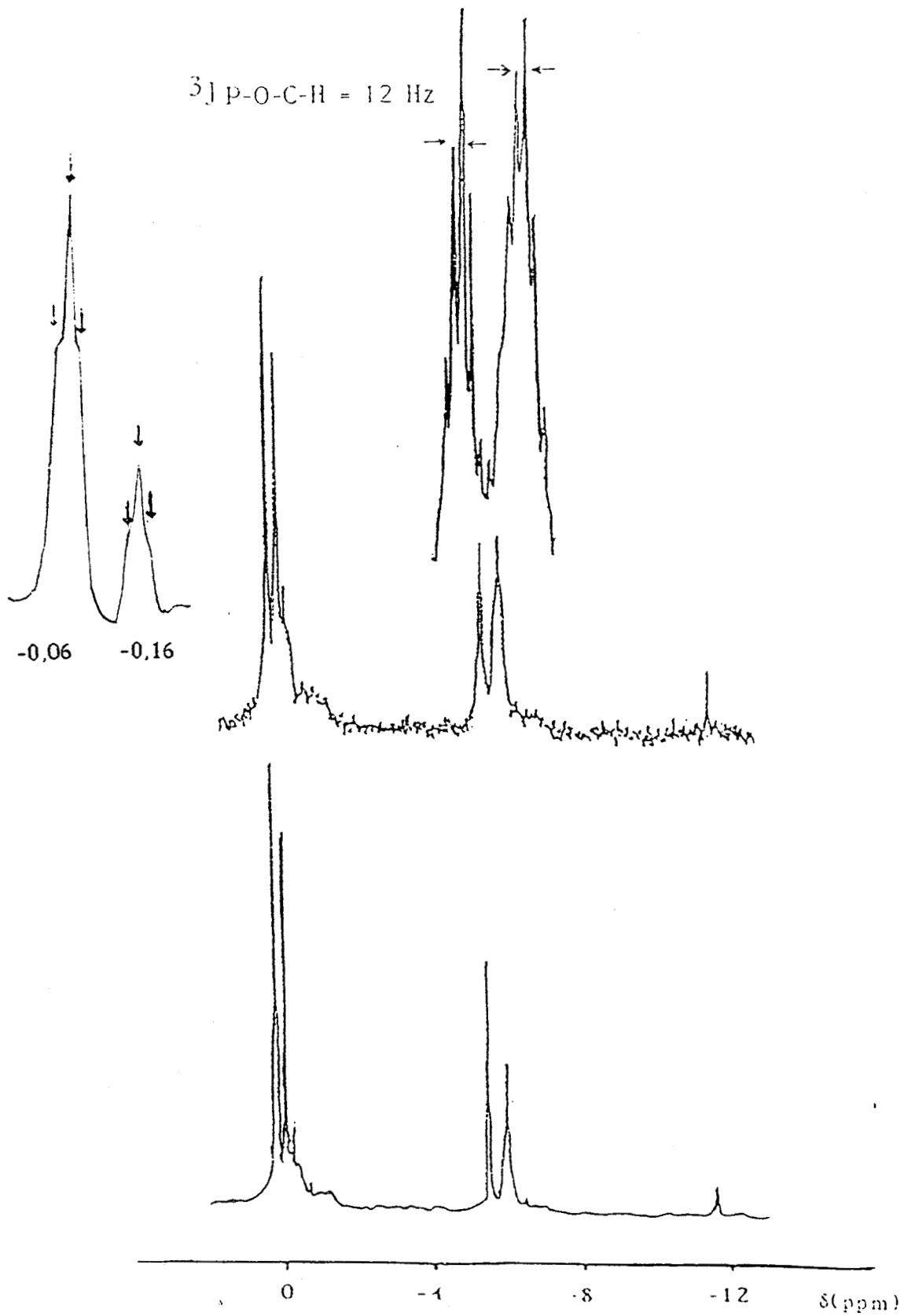


Figure (16) : Spectres RMN du ^{31}P (en solution dans le DMSO-D_6) de (PY-PER) traité 12h sous air à 240°C : (a) sans couplage phosphore-proton et (b) avec couplage phosphore-proton.

Température (°C)	Espèces observées			
	Orthophosphates		Polyphosphates	
	S (ppm)	³ J P-O-C-H (Hz)	Groupements terminaux	groupements terminaux (acides)
190	S (ppm)	³ J P-O-C-H (Hz)	S (ppm)	S (ppm)
	0,94	triplet(12)	³ J P-O-C-H (Hz)	
	0,56			
	0,41	triplet(12)		
	0,17		-4,6	quintuplet(12)
	-0,02			
240	0,16		(-5 / -5,6)	massif
	-0,06	triplet(12)		
	-0,16	triplet(12)		
	-0,26		-5,55	quintuplet(12)
	-0,73		(-5,9 / -6,5)	massif

Tableau (4) : caractéristiques du spectre RMN du ³¹P (solvant: DMSO-D₆) de (PY-PER)

traité 12h sous air à 190°C et 240°C.

voisins de celui de P4010 de structure cage. Cette évolution lente conduisant à l'oxyde, se caractérise par une diminution relative de l'intensité de la bande d'absorption large ($1150 < \nu < 1350 \text{ cm}^{-1}$) attribuée au groupement phosphoryle.

Les spectres des matériaux résultant des traitements thermiques de (PY-PER) (**figure 19**) montrent que tout le PER a réagi avec le phosphate, les absorptions caractéristiques de ce composé n'étant plus retrouvées après traitement à 190°C . De plus, ils mettent en évidence que l'hydrolyse des chaînes P-O-P commence dès cette température. Cette hydrolyse se caractérise en effet par une forte diminution relative de l'intensité des absorptions attribuées aux P-O-P ainsi que par la présence des bandes d'absorptions caractéristiques des liaisons P-O observées respectivement à 1240 (vibration du groupement phosphoryle (37,38,39,40)), 1090 (ν_{sym} de PO_2 (41)), 990 (ν_{sym} de PO_3 (41)) et 500 cm^{-1} (déformation des groupements PO_2 et PO_3 (35,41))

Les spectres mettent en évidence, par ailleurs, l'existence d'esters par la présence des absorptions à 1160 cm^{-1} (caractéristique des liaisons P-O-C (42)), 820 cm^{-1} et 770 cm^{-1} (respectivement ν_{as} et ν_{sym} de la liaison P-O des groupements P-O-C (42)). Une absorption supplémentaire centrée entre 1040 et 1030 cm^{-1} caractéristique des esters est également observée, son attribution est plus délicate (42,43,44,45,46,47) : elle peut être caractéristique soit du groupement P-O-C dans son ensemble, soit du mode ν_{sym} de C-O dans ce groupement. La présence de groupements hydrocarbonés dans les matériaux est, par ailleurs, confirmée par la présence de bandes d'absorption faibles à 2945 , 2970 et 2980 cm^{-1} caractéristiques des méthylènes. Ces bandes se placent en recouvrement avec une raie large comprise entre 3600 et 2500 cm^{-1} caractéristique des groupements acides P-O-H.

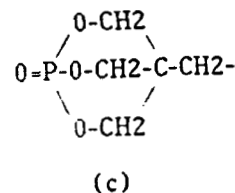
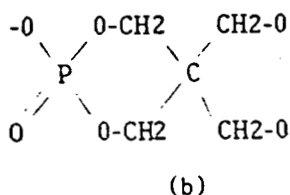
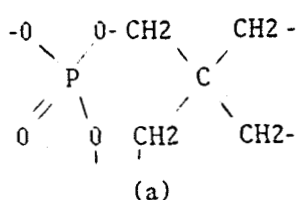
Les spectres vérifient enfin la présence d'ions ammonium résiduels dont la teneur diminue lorsque la température du traitement augmente. Ce résultat implique, en accord avec l'étude thermogravimétrique, que la réaction entre PY et PER n'est pas stoechiométrique ou ne conduit pas uniquement à la structure "spiro".

En résumé, l'étude i.-r. vérifie que le processus d'estérification se produit dès 190°C et met en évidence que l'estérification conduit à un mélange d'esters de l'acide orthophosphorique (ou de ses sels) et d'esters de l'acide pyrophosphorique (ou de ses sels) à 190°C . Ce dernier résultat implique que le processus d'hydrolyse des chaînes P-O-P par l'eau issue du

processus d'estérification se produit parallèlement dès les basses températures.

Les spectres i.-r. présentent, par ailleurs dès 190°C, des bandes d'absorption dans le domaine 950-920 cm^{-1} , à 870 cm^{-1} et dans le domaine 670-650 cm^{-1} . Ces bandes, observées par RATZ (11) dans le produit résultant de la synthèse de l'ester de structure "spiro", n'ont pas été attribuées par l'Auteur. Ces absorptions peuvent toutefois être attribuées aux groupements C-H des noyaux aromatiques de structures polyaromatiques (50,51,52,53). De telles structures sont celles mises en évidence lors des réactions de carbonisation de produits naturels (cellulose(54) ou sucres (55)), de polymères de synthèse (56) et d'hydrocarbures (fuels (57), goudron (58), houille (59), pétrole (60),...). Les signaux observés peuvent donc impliquer l'existence d'une carbonisation du PER ou d'un (des) ester(s) à basse température par un processus vraisemblablement catalytique. La présence de traces de produits de carbonisation dans les matériaux permet d'ailleurs d'expliquer leur coloration.

L'étude R.M.N du ^{13}C doit permettre de vérifier cette hypothèse et de caractériser les chaînes hydrocarbonées fixées au phosphore dans les esters. Le tableau 5 attribue les différentes valeurs des glissements chimiques observées lors de l'étude R.M.N. des solides obtenus à 190 et 240°C. L'étude confirme que la totalité du PER (spectre présenté dans la figure 20) a réagi dès 190°C, en effet le glissement chimique attribué à son carbone quaternaire ($\delta = 55$ ppm) n'est plus observé. Les spectres (figure 21) confirment que la réaction d'estérification se produit dès 190°C, ils présentent quatre signaux attribués respectivement à un carbone relié à quatre carbones (carbone quaternaire dans un(des) ester(s) : $\delta = 39$ ppm) et à trois types de carbones ($\delta = 61, 67$ et 77 ppm) des méthylènes participant aux liaisons C-O-P dans les structures présentées ci-dessous :



Les dénominations (a), (b) et (c) sont celles reprises pour les attributions des signaux dans le Tableau 5.

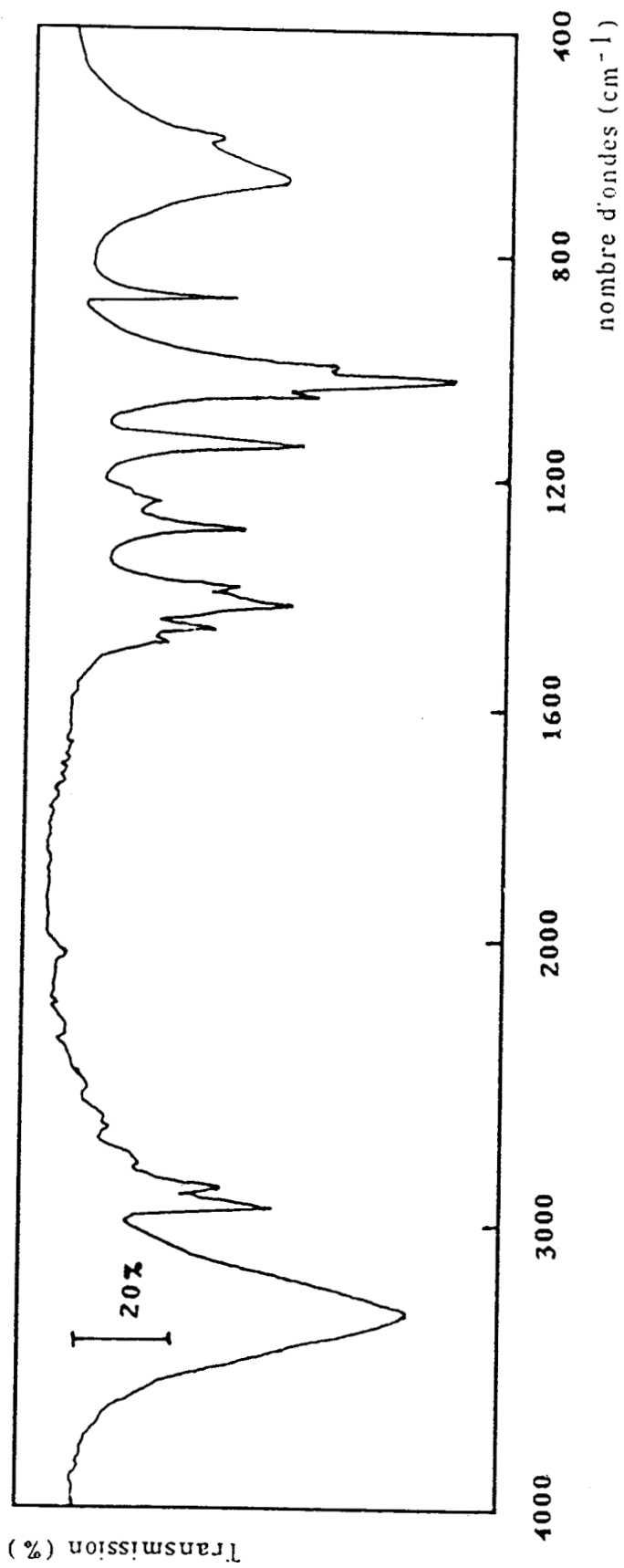


Figure (17) : spectre i.-r. du PER.

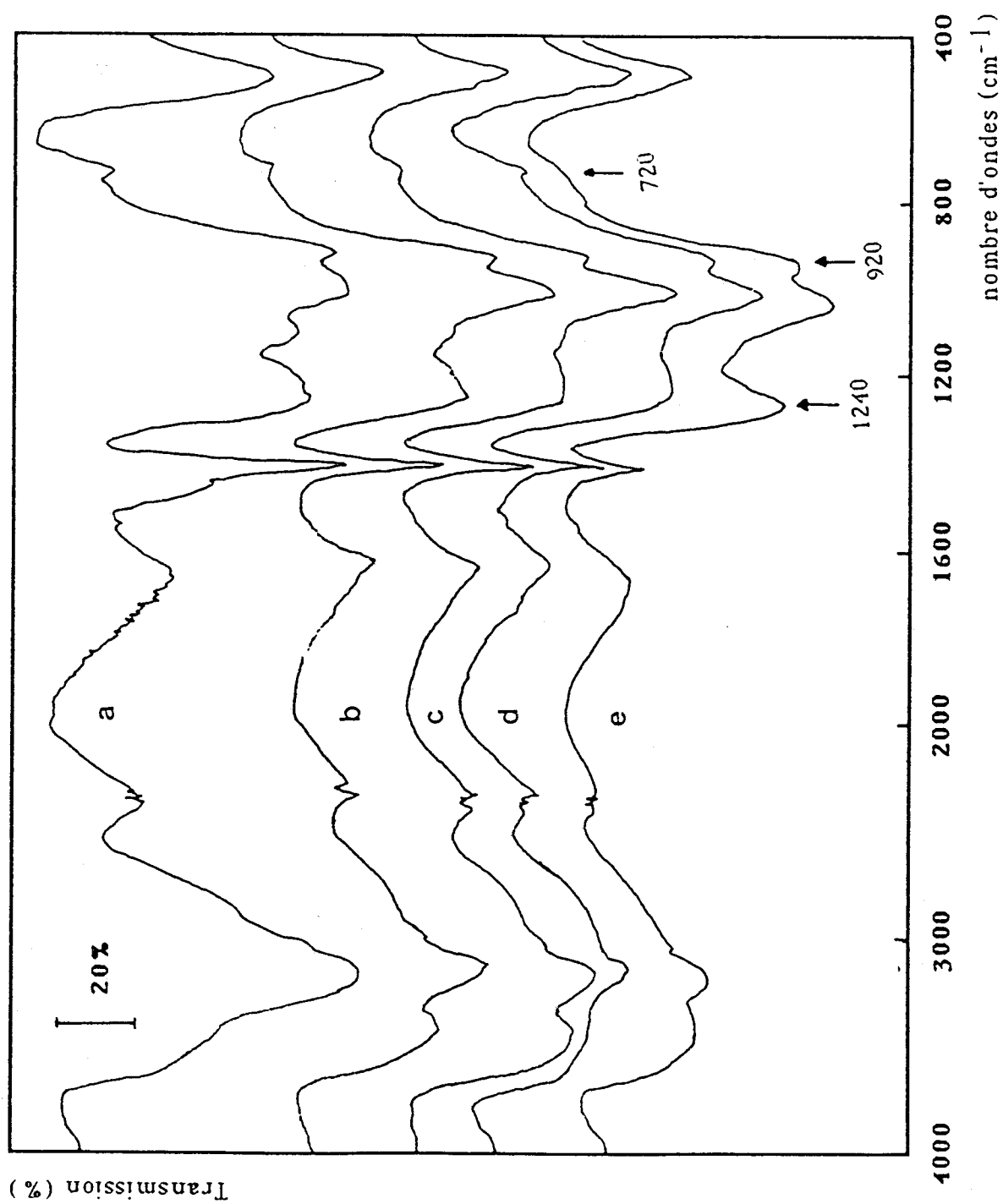


Figure (18) : spectres i.-r. du PY traité 12h sous air à : (a) T=190°C ; (b) T=240°C ; (c) T=280°C ; (d) T=350°C et (e) T=420°C

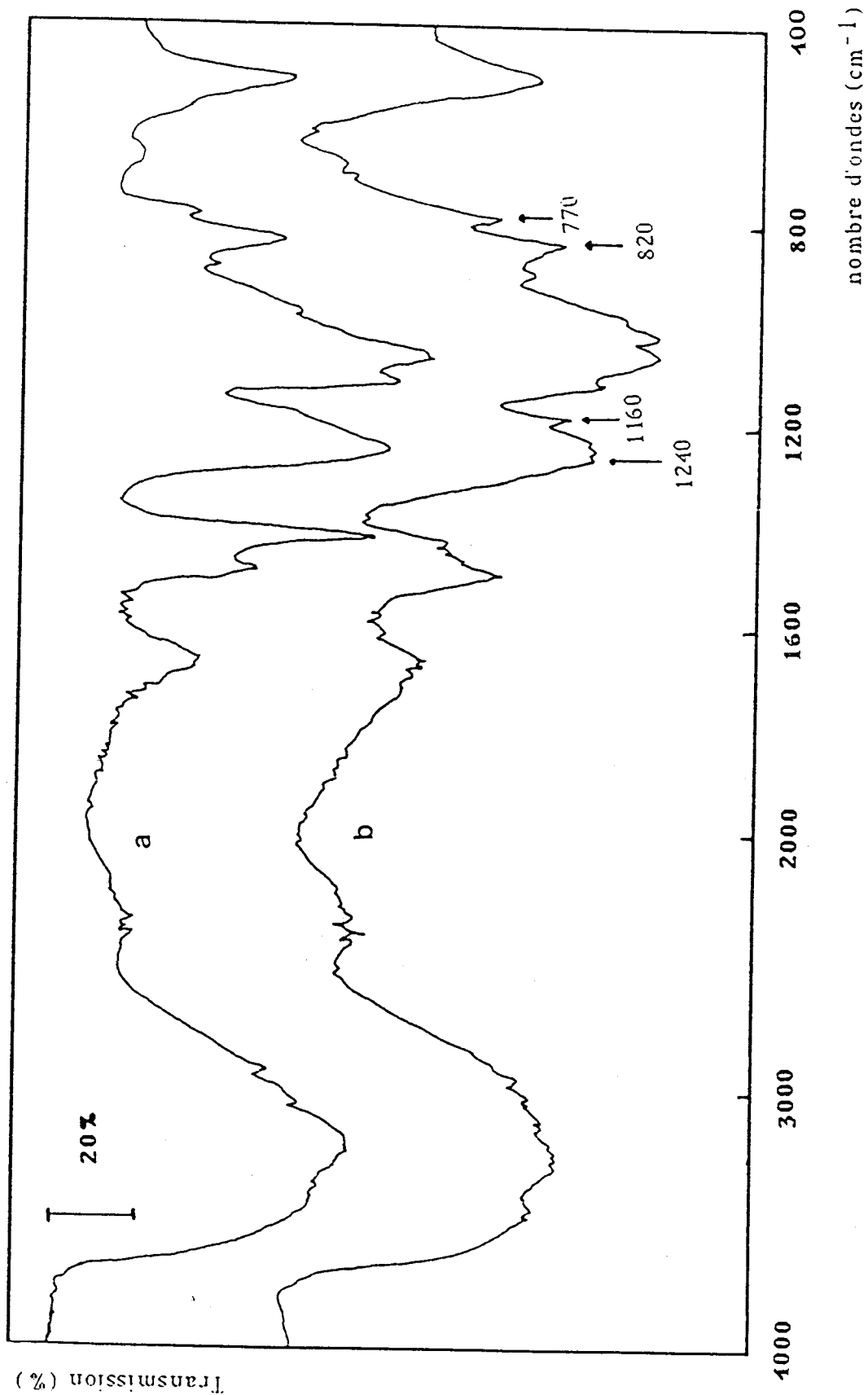


Figure (19) : spectres i.-r. du (PY-PER) traité 12h sous air à : (a) $T=190^\circ\text{C}$; (b) $T=240^\circ\text{C}$.

Par ailleurs, l'étude met en évidence une dégradation d'un ou de ces esters à 240°C. En effet, le spectre présente un nouveau signal (centre de masse à environ 16 ppm) qui peut être attribué soit à un alkyl phosphate (61) résultant de la rupture de l'ester avec transfert de proton) ou à des hydrocarbures présentant des groupements alkyles branchés (62).

Les propriétés physiques du matériau, plus particulièrement sa viscosité, rendent difficile une caractérisation plus précise par R.M.N. à l'angle magique. La présence de structures carbonées condensées à 240°C est néanmoins prouvée par l'étude R.M.N. du ^{13}C du produit solubilisé dans le DMSO-D6: le spectre (**figure 22**) montre une bande à 19 ppm et un signal très large entre 140 et 160 ppm (centre de masse à environ 145 ppm). Le premier signal peut être attribué à des groupements alkyles liés à une structure hydrocarbonée condensée possédant des doubles liaisons délocalisées. Le second signal large correspond à ce (ou ces) produits condensés. Par ailleurs ce spectre confirme la présence des structures esters précédemment mises en évidence. En effet, le spectre présente plusieurs bandes entre 35 et 45 ppm (carbones quaternaires) et entre 60 et 80 ppm (méthylènes dans une structure P-O-C). Un processus d'hydrolyse étant susceptible de se produire lors de la solubilisation, la position ainsi que la multiplicité de ces raies ne peuvent faire l'objet d'une discussion supplémentaire. Par ailleurs, l'analyse ne permet pas de préciser la nature de l'espèce (ou des espèces) condensée(s) et, en particulier, de conclure quant à la présence de structures aromatiques ou diènes conjuguées dans le matériau.

La spectroscopie R.P.E. se révèle une technique analytique complémentaire pour mettre en évidence et caractériser un produit de carbonisation intermédiaire dans la formation d'un "carbone". En effet, les "carbones basse température" obtenus par un processus de carbonisation de produits naturels ou synthétiques, présentent un paramagnétisme de spin g proche de 2 (63) (la valeur donnée dans la Littérature est généralement $g = 2,0023$) qui est généralement expliqué par la présence de radicaux libres stables "piégés" dans la structure polyaromatique. Ces radicaux peuvent être créés lors de la formation de la structure polyaromatique ou être associés à la formation de "complexes" tels que, par exemple, des espèces oxydées superficielles (63,64) qui se forment dans le cadre de réactions entre le polyaromatique et l'oxygène du milieu. Le nombre de centres.

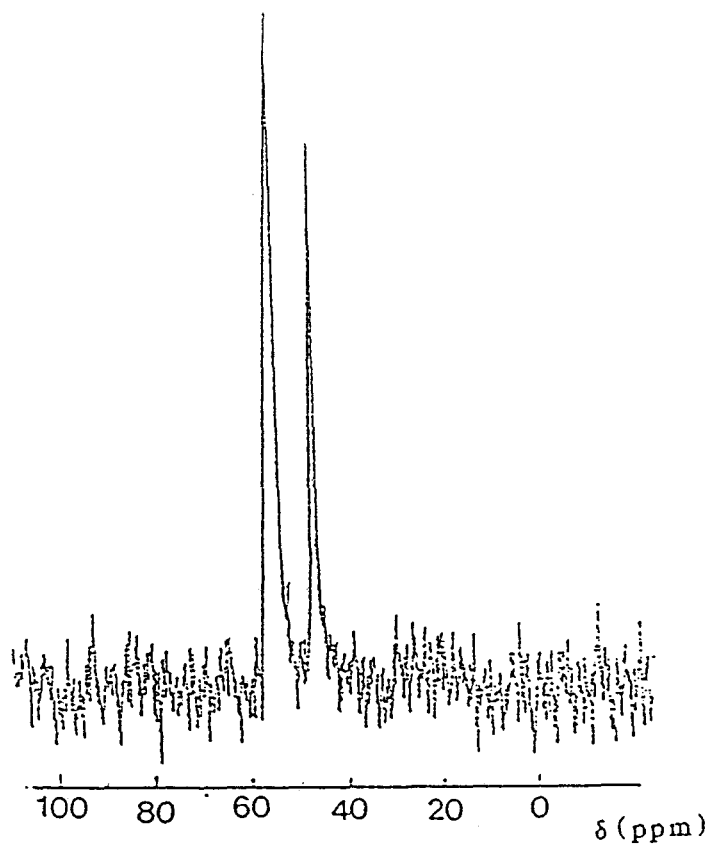


Figure (20) : spectre RMN du ^{13}C du PER.

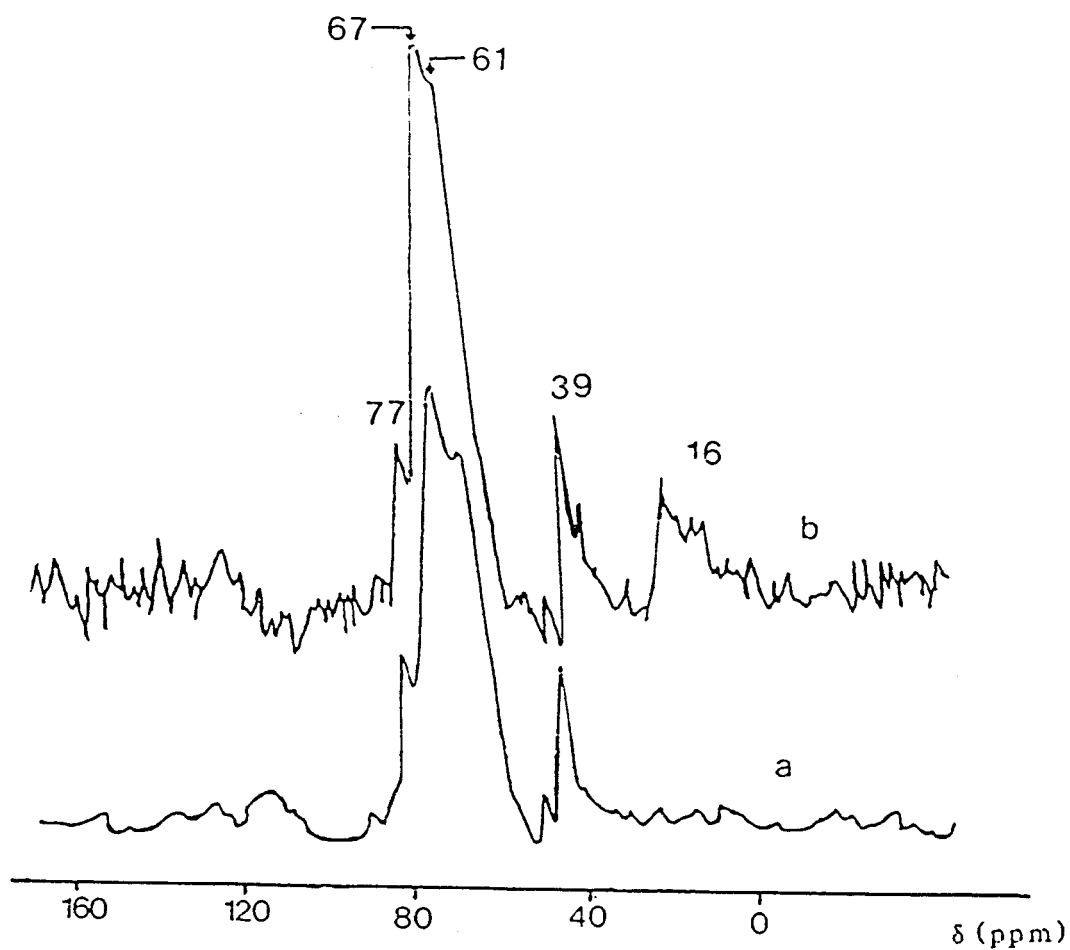


Figure (21) : spectres RMN du ^{13}C de (PY-PER) traité 12h sous air à :
 (a) $T=190^\circ\text{C}$ et (b) $T=240^\circ\text{C}$.

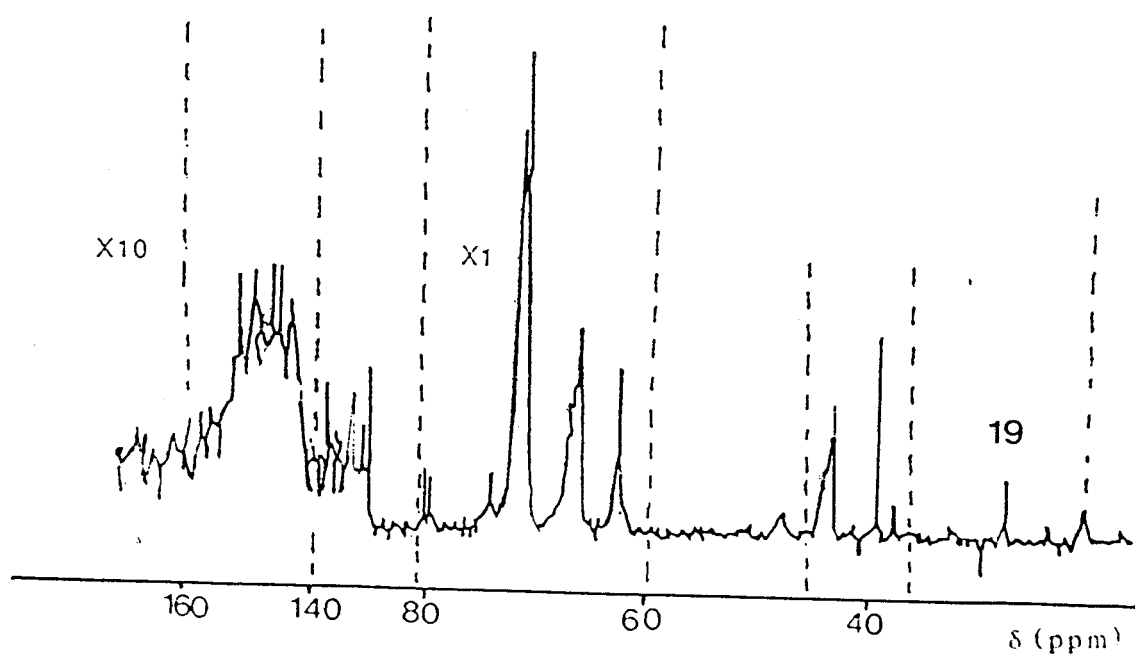


Figure (22) : spectre RMN du ^{13}C (en solution dans le DMSO-D_6)
 de (PY-PER) traité 12h sous air à $T=240^\circ\text{C}$.

δ (ppm)		Attributions	Structures proposées
Solution 19 ^m	Solide 16 ^m	Groupements alkyls	
36-45 ^m	39 ^{n,m}	Carbones quaternaires	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$
60-80 ^m	61 ^{n,m}	Groupements méthylènes de pontage	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O-CH}_2 \quad \text{CH}_2- \\ \parallel \quad \diagdown \quad / \\ \text{P} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array}$
	67 ^{n,m}	Groupements méthylènes cycliques	$\begin{array}{c} \quad \text{O-CH}_2 \quad \text{CH}_2- \\ \quad \diagdown \quad / \\ \text{-O-P} \quad \text{C} \\ \quad \parallel \quad \backslash \\ \quad \text{O} \quad \text{O-CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array}$
	77 ^{n,m}	Groupements méthylènes cycliques	$\begin{array}{c} \quad \text{O-CH}_2 \quad \text{CH}_2- \\ \quad \diagdown \quad / \\ \text{O=P-O-CH}_2 - \text{C-CH}_2- \\ \quad \diagup \quad \backslash \\ \quad \text{O-CH}_2 \end{array}$
140-160 ^m		C = C oléfiniques et (ou) aromatiques	

Tableau (5) : caractéristiques du spectre RMN du ^{13}C de (PY-PER) traité 12h sous air.
(spectres du solide et de l'échantillon solubilisé dans le DMSO- D_6)

(n) : espèces observées à 190°C, (b) : espèces observées à 240°C
(n,m) : espèces observées à 190°C et 240°C

paramagnétiques est une fonction des températures auxquelles se produit la carbonisation. Il est généralement calculé entre 10^{17} et 10^{20} spin \times g^{-1} . La raie de résonance paramagnétique associée, gaussienne à basse température, tend à devenir lorentzienne lorsque "la plus haute température de traitement" (H.T.T.) du matériau croît. La largeur de cette raie (définie par la largeur entre points de pentes maximales: ΔH_{pp}) peut varier, selon le précurseur du "carbone" et la température de traitement, entre 5×10^{-5} et 5×10^{-3} T.

L'analyse R.P.E. ne permet pas de mettre en évidence de telles espèces paramagnétiques dans (PY-PER) traité à 190°C , le pouvoir de résolution du spectrophotomètre dans nos conditions d'analyse (limite de détection inférieure estimée de l'ordre de 10^{10} spins \times g^{-1}). Par contre, lorsque le mélange est traité à 240°C , un signal ($g = 2,00$) est observé (**figure 23**). Les caractéristiques du signal sont présentées dans **la figure 24** et le Tableau 6. La teneur calculée en espèces paramagnétiques est faible (de l'ordre de 10^{11} spins \times g^{-1}), elle implique que le processus de carbonisation se produit bien à cette température mais qu'il ne concerne qu'une faible partie du polyol ou des esters. La largeur de la raie relativement importante et sa répartition proche d'une répartition gaussienne peuvent impliquer :

- soit un mécanisme de relaxation non homogène, le signal gaussien est en fait l'enveloppe de plusieurs signaux lorentziens correspondant chacun à des structures polyaromatiques à trois ou quatre cycles benzéniques (65).

- soit une teneur élevée en protons liée à une faible délocalisation électronique dans les structures polyaromatiques qui possèdent, de ce fait, un faible caractère aromatique (H/C élevé). La largeur du signal provient, dans ce cas, de nombreuses interactions hyperfines électron-proton, ces interactions hyperfines étant les principales responsables de l'élargissement des signaux (65).

Température ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{pp} (T)	B/A
190	-	-
240	8.10^{-4}	2,7
280	9.10^{-4}	2,3
350	$4.4.10^{-4}$	3
420	4.10^{-4}	3

Tableau (6) : caractéristiques des signaux RPE de (PY-PER) traité sous air à différentes températures.

En résumé, l'étude couplée par R.M.N. du ^{13}C et par R.P.E. permet, dans un premier temps, de vérifier que la réaction du PY et du PER conduit à un mélange d'esters possédant des structures différentes. Par ailleurs, l'étude montre que, dès 240°C , un processus parallèle de carbonisation se produit et conduit à des précurseurs de "carbone" de type aromatique dont le caractère faiblement polyaromatique est prouvé et sur lesquelles se branchent des fonctions alkyles. L'étude confirme donc l'attribution de certaines des absorptions observées dans l'infra-rouge à des liaisons C-H dans les polyaromatiques.

Cet ensemble de résultats montre que le processus de carbonisation se produit aux basses températures ($T < 190^\circ\text{C}$). Sur la base des travaux de CAMINO (16) et ceux des études récentes réalisées au laboratoire (66,67), il peut être proposé que le mécanisme de formation de structures aromatiques à partir des structures spiro (à basse température), fait intervenir plusieurs étapes :

- formation de carbocations subissant des réarrangements de type WAGNER-MERWEIN,

- élimination d'un proton avec formation de liaisons oléfiniques,

- formation de structures cycliques par une réaction de type DIELS-ALDER,

- formation des aromatiques par déshydrogénation (via la formation de carbocations) ou de structures polyaromatiques (séquence : condensation formation de carbocations et aromatisation).

L'étude spectroscopique montre que le processus d'estérification se produit avec ou sans rupture des chaînes P-O-P. Les produits résultants de ces deux processus ainsi que les réactifs formés "in situ" sont rassemblés dans le Tableau 7. Par ailleurs, la formation de nouveaux esters issus, soit d'un processus d'hydrolyse, soit d'un processus de condensation peut être envisagée.

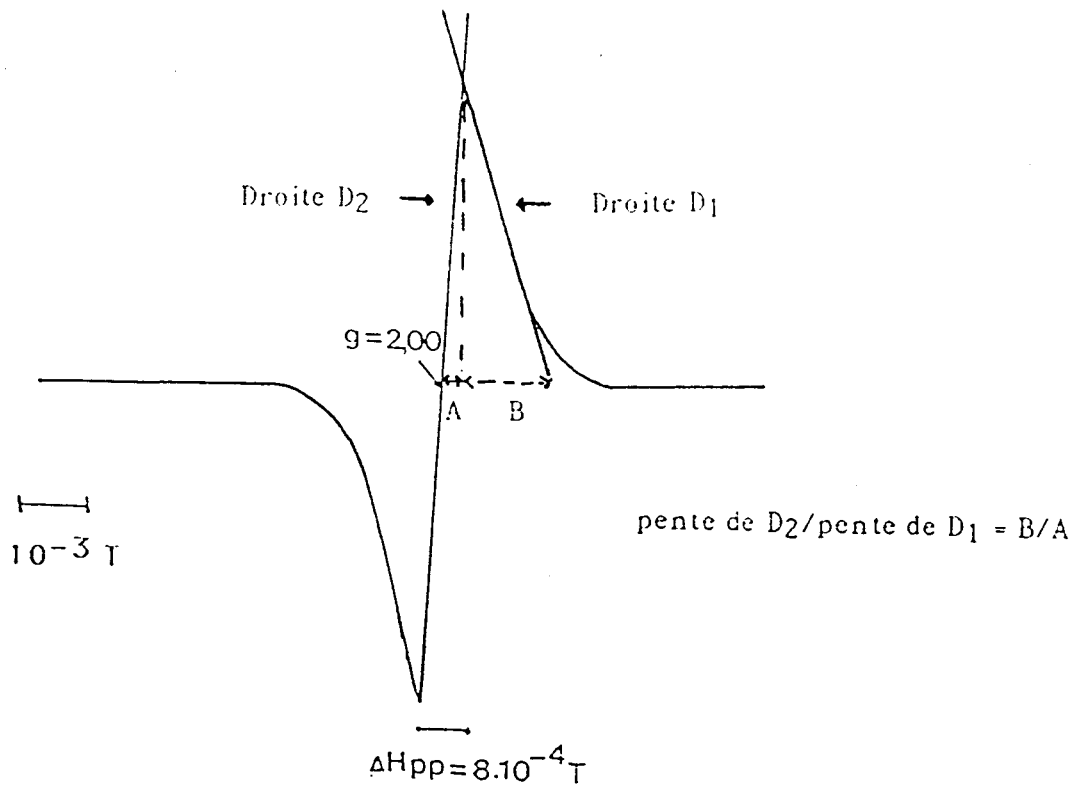


Figure (23) : spectre RPE de (PY-PER) traité 12h sous air à $T=240^{\circ}\text{C}$

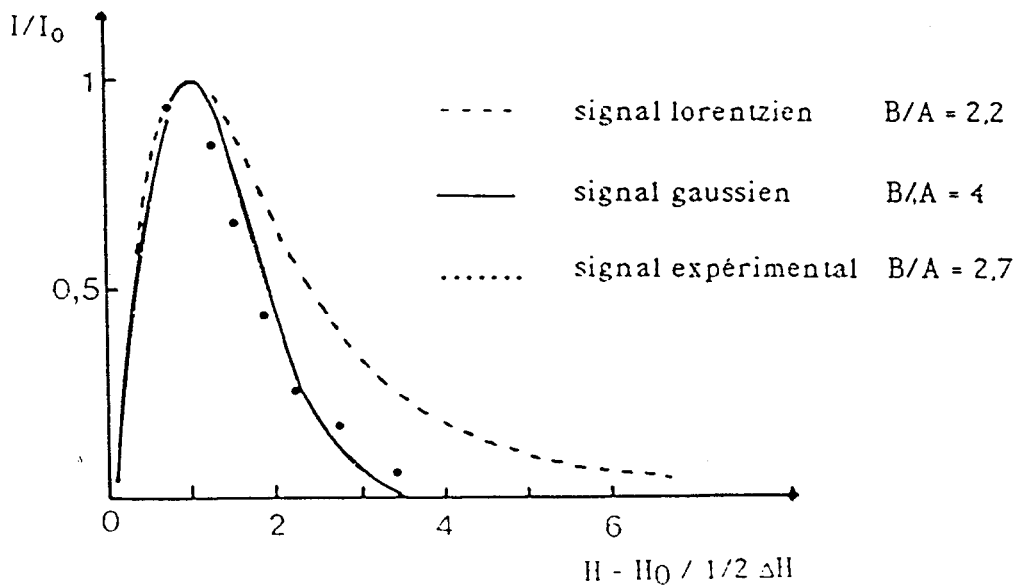


Figure (24) Caractéristique du signal RPE de (PY-PER) traité 12h sous air à $T=240^{\circ}\text{C}$

Reactions	Reactifs	Produits
Esterification	PY, PER	$ \begin{array}{c} \text{HOCH}_2 \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-O} \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \quad \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{-O-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \quad \text{O-CH}_2 \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array} \\ \text{HOCH}_2 \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-O} \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \quad \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{-O-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \quad \text{O-CH}_2 \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array} \end{array} \quad (I) $
	PY, PER	$ \begin{array}{c} \text{HOCH}_2 \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-O} \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \quad \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{-O-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \quad \text{ONH}_4 \\ \text{HOCH}_2 \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-O} \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \quad \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{-O-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \quad \text{OH} \end{array} \quad (II) $
	PO ₄ H ₂ NH ₄ , PER	$ \begin{array}{c} \text{HOCH}_2 \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-O} \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \quad \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{-O-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \quad \text{ONH}_4 \\ \text{HOCH}_2 \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-O} \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \quad \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{-O-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \quad \text{OH} \end{array} \quad (III) $
	PO ₄ H ₂ NH ₄ , PER	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O} \\ \text{HO-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-O} \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \text{-P} = \text{O} \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \quad (IV) $
	PY (ou) PO ₄ H ₂ NH ₄ , PER	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \text{ONH}_4 \end{array} \quad (V) $
Hydrolyse	PY, H ₂ O	PO ₄ H ₂ NH ₄
	(I), H ₂ O	$ \begin{array}{c} \text{HOCH}_2 \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-O} \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \quad \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{-O-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \quad \text{OH} \\ \text{HOCH}_2 \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-O} \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \quad \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{-O-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \quad \text{OH} \end{array} \quad (VI) $
	(II) + H ₂ O	(VI) + PO ₄ H ₂ NH ₄
Condensation	I, II, III OU VI	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-O} \quad \text{O} \\ \text{O}=\text{P} \quad \text{O-CH}_2 \quad \text{C} \quad \text{CH}_2\text{-O} \quad \text{P}=\text{O} \\ \text{O-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \quad (VII) $
	IV	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2\text{-O} \\ \text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-O} \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \text{-P} = \text{O} \\ \text{O} \end{array} \quad (VIII) $
	V	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-P-} \\ \text{O-P-O-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-O-P-} \\ \text{CH}_2\text{-O-P-} \end{array} \\ \text{CH}_2\text{-O-P-} \end{array} \quad (IX) $

Tableau (7) produits de réaction obtenus apres traitement thermique
de (PY-PER) 12h sous air a 190°C

Formation du matériau intumescent et du résidu "haute température (280°C < T < 550 °C)

L'étude, par spectroscopie R.M.N. du ^{31}P des solides, met en évidence une évolution de la forme des signaux ainsi que de leurs intensités relatives avec la température du traitement (**figure 25**, tableau 3).

Une déconvolution des signaux larges ($-30 < \delta < 30$ ppm) et non isotropes obtenus avec les matériaux intumescents (échantillons traités à 280°C et à 350°C) permet de mettre en évidence au moins deux signaux en recouvrement :

- les signaux larges de centres de masse c.m. = 2,18 ppm et 2,72 ppm, obtenus respectivement avec les échantillons traités à 280 et 350°C, peuvent être attribués soit à un mélange de plusieurs espèces orthophosphates acides, soit à une espèce orthophosphate acide dans laquelle le phosphore possède un environnement de faible symétrie,

- les signaux dont les valeurs du glissement chimique sont respectivement proches de -6 et de -8 ppm peuvent être attribués aux groupements terminaux de chaînes polyphosphates. L'absence de signal dans le domaine $-25 < \delta < -18$ ppm (groupements centraux des polyphosphates) permet de proposer que ces espèces sont des pyrophosphates. L'évolution de la valeur du glissement chimique implique une augmentation de leurs caractères acides avec la température. Par ailleurs, l'augmentation de l'intensité de leur signal avec la température montre qu'un processus de condensation des espèces orthophosphates se produit lorsque le revêtement intumescent se développe.

Les fractions solubles des matériaux (obtenus aux deux températures) dans le $\text{D}_2\text{O}-\text{D}_2$ présentent des spectres similaires. Le spectre obtenu à 280°C sans couplage phosphore-proton (**figure 26 a**) met en évidence la présence d'esters résiduels à $\delta = -2,05$ et $-2,2$ ppm (dont les teneurs relatives dans le matériau analysé sont nécessairement faibles puisqu'elles ne sont pas mises en évidence lors de l'étude du solide) d'orthophosphates ($\delta = 0,8$ ppm) et de chaînes polyphosphates ($\delta = -10,3$ et $-22,8$ ppm). Le spectre obtenu par couplage P-H (**figure 26 b**) confirme la présence des esters résiduels. En effet, les constantes de couplage mesurées des signaux à $-2,05$ et $-2,2$ ppm de l'ordre de 12 Hz sont caractéristiques de $^{31}\text{P}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$ (31,32,33,34).

Par ailleurs le spectre obtenu dans le DMSO-D6 (**figure 27**) présente un signal à $\delta = (15,9 \text{ ppm})$ qui peut être attribué à un acide hypophosphoreux ou à ses sels (68). La présence de ce(s) produit(s) à l'état de traces peut être expliquée par l'oxydation d'espèces réduites ($P(0)$, PH_3 , PR_3 ,...) (68) lors de la mise en solution ou lors du traitement thermique. Ce spectre apporte des informations supplémentaires sur les espèces condensées présentes dans les matériaux :

- le doublet ($\delta = -10,7 \text{ ppm}$) et le triplet ($\delta = -24 \text{ ppm}$) possédant une même constante de couplage $^2J_{p-o-p}$ de 18,6 Hz sont caractéristiques respectivement des groupements terminaux et des groupements centraux de polyphosphates linéaires dont les chaînes comprennent plus de trois motifs,

- le signal de glissement chimique $\delta = -25,3 \text{ ppm}$ prouve l'existence d'au moins une espèce polyphosphate différente (12,69).

- le signal à $-11,7 \text{ ppm}$ est caractéristique d'un pyrophosphate à caractère acide.

L'étude en solution vérifie donc le processus de condensation des espèces phosphates lors de la formation du matériau intumescent et, de plus, montre que ce processus ne conduit pas sélectivement aux espèces pyrophosphates mais permet d'obtenir un mélange de ces espèces avec des phosphates plus condensés dont les teneurs restent néanmoins faibles dans les conditions expérimentales choisies.

Le spectre R.M.N. du ^{31}P du solide dans le résidu "haute température" obtenu à $420^\circ C$ (**figure 25**, Tableau 3) présente trois signaux relativement bien résolus et facilement intégrables. Il montre que les trois types d'espèces: orthophosphates, pyrophosphates et polyphosphates, coexistent dans le matériau. Les proportions relatives de ces différents composés indiquent que le traitement thermique conduit à un taux de condensation des phosphates important et à une sélectivité élevée pour la formation d'espèces pyrophosphates (au moins 46% des noyaux P appartiennent aux espèces pyrophosphates qui représentent 99 % des phosphates condensés) tout en préservant le caractère acide de l'ensemble des phosphates.

L'étude met donc en évidence le processus de condensation des espèces orthophosphates, issues principalement de la réaction d'estérification, en espèces pyrophosphates lors des processus de carbonisation. Un tel processus a d'ailleurs été observé par CAMINO (16) lors de la dégradation d'un ester de structure "spiro" à $300^\circ C$.

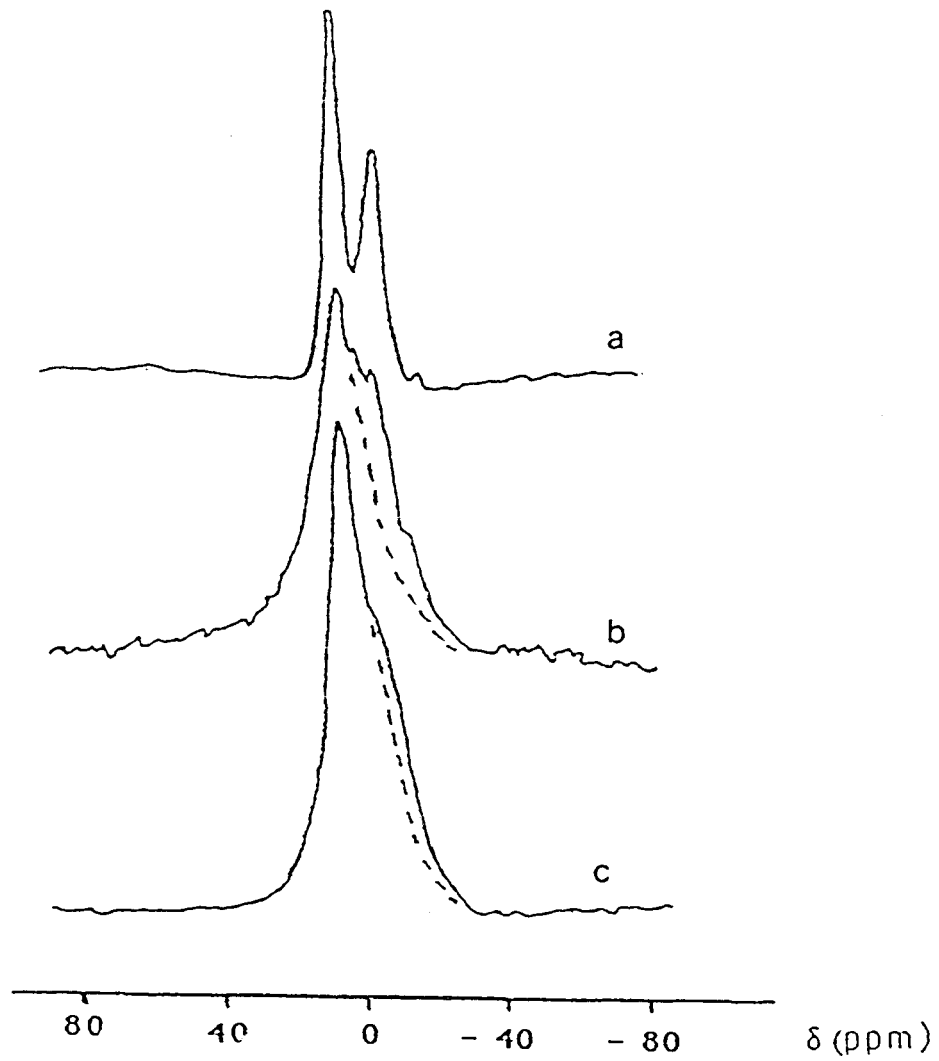


Figure (25) : spectres RMN du ^{31}P de (PY-PER) traité 12h sous air à :
(a) $T=280^\circ\text{C}$; (b) $T=350^\circ\text{C}$ et (c) $T=420^\circ\text{C}$.

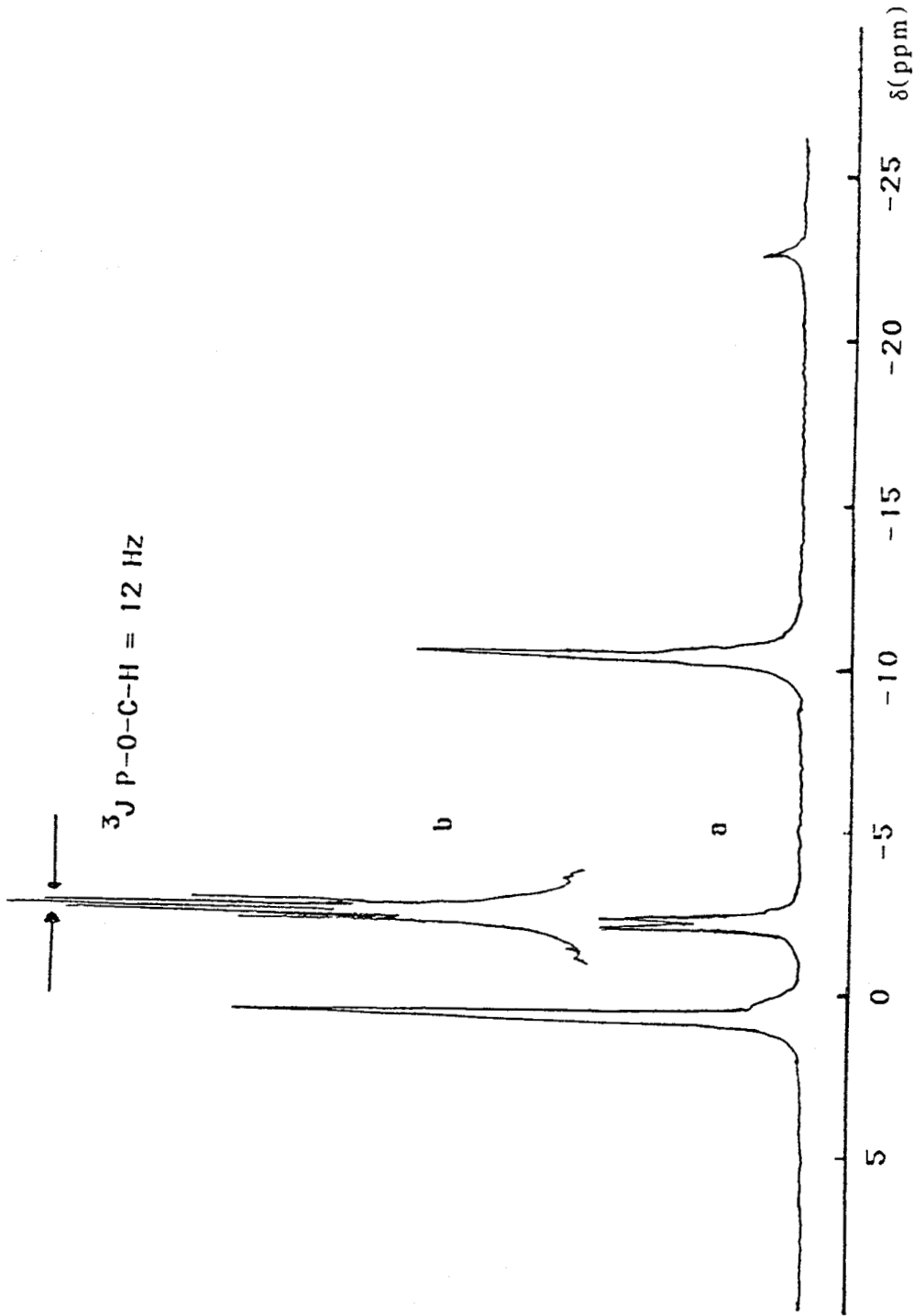


Figure (26) : spectre RMN du ^{31}P (solution dans D_2O) de (PY-PER) traité 12h sous air à 280°C

(a) : sans couplage phosphore-proton , (b) : avec couplage phosphore proton .

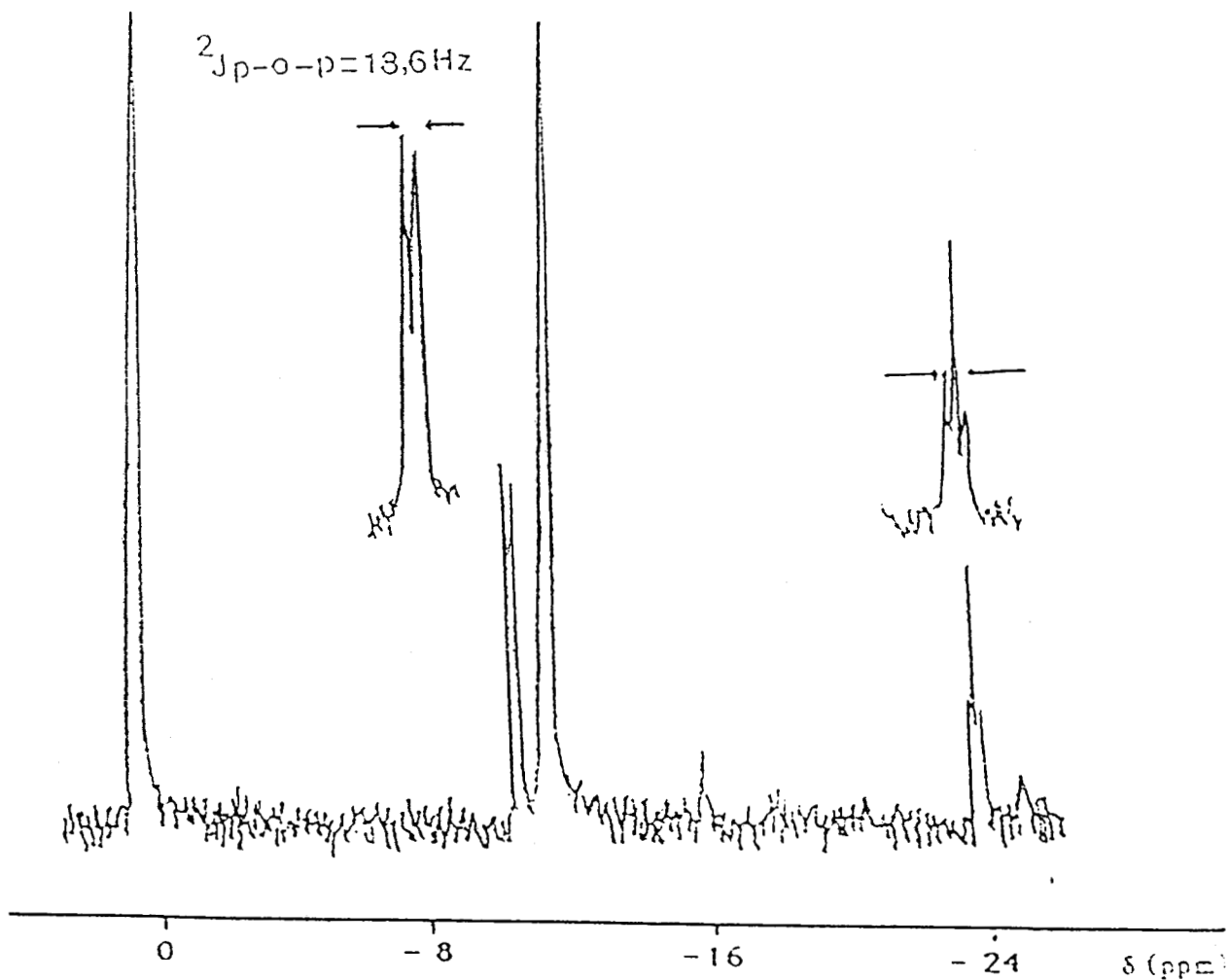


Figure (27) : spectre RMN du ^{31}P (solution dans le DMSO-D_6) de (PY-PER) traité 12 h sous air à $T = 280^\circ\text{C}$.

Les résultats montrent que des taux de condensation des orthophosphates en polyphosphates relativement importants peuvent être atteints, la sélectivité pour la formation d'espèces pyrophosphates restant élevées, et que les espèces phosphates obtenues présentent toujours un caractère acide quelle que soit la température du traitement.

La forme des signaux du ^{31}P avec les matériaux intumescents (signaux larges, mal résolus et anisotropes) peut impliquer l'existence de noyaux possédant des environnements de basse symétrie. De tels environnements existent bien évidemment dans les espèces esters de l'acide orthophosphorique ou dans des phosphines. La présente étude prouve que ces produits ne sont présents qu'à l'état de traces dans les matériaux carbonés étudiés et que, de ce fait, leur contribution au spectre des solides est nécessairement faible. Il peut donc être proposé qu'une partie importante des espèces phosphates acides observées sont des groupements fixés au carbones des structures carbonées. Une étude antérieure concernant le traitement thermique entre 300 et 600°C sous air de graphite préalablement imprégné par des esters des phosphates ou des phosphites (70), a montré que la dégradation des espèces phosphorées lors du traitement conduit à la formation d'un résidu phosphoré fortement absorbé sur les carbones de la structure. Ce résultat implique que les espèces phosphates (formées lors de la dégradation des esters) sont susceptibles d'être fixées par liaisons chimiques sur les structures "carbone" qui se forment parallèlement lors de la dégradation des esters. Les liaisons P-O-C résultantes peuvent dans cette hypothèse être responsables de la faible symétrie des phosphores.

La présence d'espèces acides peu condensées (ortho- ou pyrophosphates) dans le résidu "haute température" est surprenante. En effet, une étude similaire de la dégradation thermique du PY montre qu'à cette température, le résidu obtenu est une substance vitrifiée composée d'oxydes de phosphore. Son spectre R.M.N. du ^{31}P en solide consiste en un signal large et anisotrope ($-60 < \delta < 30$ ppm, c.m. entre 40 et 30 ppm) caractéristique d'une structure dérivée de la structure cage de P_4O_{10} . Les observations permettent de proposer que la structure carbonée sert de support aux espèces phosphates peu condensées provenant de la dégradation des esters. Une complexation de ces espèces avec la structure carbonée stabilise les espèces peu condensées et provoque l'hydrolyse des espèces

condensées. (le caractère fortement hydrophile étant une propriété bien connue de tels complexes (71)). La stabilité des structures formées permet de conserver à des températures relativement élevées le caractère acide (vraisemblablement acide de BRONSTED) de ces espèces.

L'étude par spectroscopie i.-r. du système (PY-PER) après traitement aux trois températures semble confirmer l'hypothèse de la fixation des espèces phosphates sur le carbone. En effet, les spectres (**figure 28**) mettent en évidence:

- la disparition des absorptions attribuables aux modes de vibration ν_{sym} de PO_2 et de PO_3 au profit d'une bande d'absorption intense centrée à 1000 cm^{-1} , caractéristique selon Mac KEE et al. (70) du mode d'étirement des liaisons P-O dans les complexes phosphate-carbone,

- l'apparition d'une bande large entre 1100 et 1300°C (en recouvrement avec celle attribuée aux groupements phosphoryle ($\nu = 1210 \text{ cm}^{-1}$)) qui selon les mêmes Auteurs peut être attribuée aux chaînes P-O-C (mode d'étirement) dans ces complexes.

Par ailleurs, la présence d'espèces condensées (pyro- ou polyphosphates) est confirmée par la présence des bandes d'absorption correspondant aux modes de vibration symétrique ($\nu_{\text{sym}} = 720 \text{ cm}^{-1}$, observée dans l'échantillon obtenu à 280°C) et antisymétrique ($\nu_{\text{as}} = 930 \text{ cm}^{-1}$, en recouvrement avec l'absorption attribuable aux groupements P-O) des P-O-P.

L'analyse confirme l'existence de groupements ammonium dans les matériaux traités à 280 et 350°C (présence d'une bande résolue à 1400 cm^{-1} et d'une bande large dans la gamme spectrale $3100\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$) et vérifie donc que l'estérification n'est pas stoechiométrique pour la formation des structures de type "spiro".

Finalement, les espèces carbonées ou hydrocarbonées sont mises en évidence par des absorptions dans les gammes $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ et $700\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$. Les intensités de ces absorptions, faibles par comparaison à celles des groupements contenant le phosphore, et leurs recouvrements avec ces dernières, en particulier dans le dernier domaine spectral, rend leurs attributions délicates.

Pour faciliter la caractérisation des espèces hydrocarbonées, l'étude a été réalisée sur les fractions insolubles dans l'eau du matériau intumescent. Les spectres (**figure 29**) confirment la présence des espèces phosphates liées au "carbone" (absorptions à 1000 cm^{-1} et dans le domaine $1100\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$) et

leur caractère acide (absorption des P-O-H large entre 3600 et 2500 cm^{-1}). Les signaux attribuables à ces espèces ne sont plus observés dans le résidu obtenu à 420°C. Il peut être proposé que, dans ce cas, la quasi totalité des espèces phosphates contenues dans ce résidu passent en solution aqueuse. Ce résultat peut être expliqué en considérant qu'il y a formation d'espèces acides peu condensées non liées au carbone lors du traitement thermique ou lors de l'exposition à l'air humide du Laboratoire après retour à l'ambiante. Le caractère hydrophile des espèces phosphates liées peut, dans ce cas, expliquer la rupture par hydrolyse des liaisons P-O-C.

Les spectres d'absorption des matériaux intumescents mettent en évidence la présence de bandes caractéristiques de groupements hydrocarbonés :

- de chaînes aliphatiques : modes de vibration symétriques et antisymétriques des C-H dans le domaine 3000-2800 cm^{-1} et modes de déformation symétriques (1380-1370 cm^{-1}) et antisymétriques (vers 1450 cm^{-1}) des groupements alkyles CH, CH₂ et CH₃ éventuellement liés à des cycles aromatiques (16,40),

- de cycles aromatiques : modes de déformation hors du plan des C-H: (trois bandes bien définies dans le domaine 900-700 cm^{-1} (50,51,52,53)) et modes de déformation des C-H dans le plan : bandes dans le domaine (1085-1050 cm^{-1} (40)).

De plus, une comparaison des spectres des matériaux intumescents obtenus à 280 et 350°C montre une augmentation des intensités des signaux correspondant aux aromatiques par rapport à ceux des groupements alkyles. Cette augmentation s'explique par l'augmentation du taux d'aromatisation. Elle est confirmée par l'observation de nouvelles absorptions entre 3100 et 3000 cm^{-1} attribuables aux modes de vibrations de groupements C-H aromatiques avec le matériau obtenu à 350°C. Par ailleurs, ce matériau présente un signal entre 1000 et 900 cm^{-1} en recouvrement avec celui des phosphates, ce nouveau signal peut être expliqué par la présence d'espèces oléfiniques dans le matériau.

Le spectre i.-r. du résidu obtenu à 420°C présente des absorptions larges dont les attributions sont malaisées. La présence d'espèces hydrocarbonées dans ce matériau est néanmoins prouvée par des absorptions attribuables aux modes de vibration des C-H dans des groupements alkyles et aromatiques (dans la gamme spectrale 3100-2800 cm^{-1}) alors que la présence d'espèces

polyaromatiques peut expliquer la bande d'absorption large observée dans le domaine 850-600 cm^{-1} .

En résumé, l'étude par spectrométrie infra-rouge montre que les espèces phosphates présentes dans les matériaux carbonés issus de la dégradation thermique de (PY-PER) sont liées aux carbones des structures carbonées ou hydrocarbonées vraisemblablement sous forme de complexes. Dans cette hypothèse, la stabilité des complexes formés par fixation des espèces phosphates peu condensées (orthophosphates et pyrophosphates (70)) explique la présence de ces espèces aux hautes températures. En outre, l'étude met en évidence des groupements alkyles liés à des structures aromatiques et polyaromatiques dans le matériau intumescent et dans le résidu "haute température". Néanmoins, elle ne permet ni de quantifier le caractère aromatiques des structures hydrocarbonées, ni de quantifier le taux de polymérisation des structures aromatiques dans chacun des matériaux.

Les résultats de l'étude par R.M.N. du ^{13}C des solides semblent contradictoires avec ceux de l'étude par absorption dans l'infra-rouge. En effet, l'étude par R.M.N. ne permet pas de mettre en évidence les liaisons entre les carbones des structures hydrocarbonées et les espèces phosphorées préalablement caractérisées. Ce résultat expérimental s'explique par la difficulté d'obtention des signaux attribuables aux ^{13}C (espèce rare) des espèces correspondantes. En fait, des liaisons avec des espèces phosphates différentes sont possibles (70) et les carbones participant aux liaisons P-O-C ou P-C possèdent de ce fait, outre des environnements de faible symétrie, des environnements différents. Les signaux correspondants seront donc naturellement larges et, de ce fait, difficilement résolus. Il est, par ailleurs, évident que si les carbones participant aux espèces phosphocarbonées appartiennent à des structures aromatiques, ils ne sont pas liés à un proton et que la polarisation croisée ne peut pas améliorer la résolution des signaux.

Cependant, l'étude par R.M.N. du ^{13}C des solides vérifie que le matériau intumescent est obtenu par dégradation des esters de phosphate. En effet les spectres des matériaux obtenus à 280°C et 350°C sont identiques. A 350°C, le spectre (**figure 30 a**) montre que les signaux attribués aux carbones quaternaires ($35 < \delta < 45$ ppm) et aux groupements méthylènes liés aux groupements phosphates ($60 < \delta < 80$ ppm), détectés à 240°C, disparaissent complètement des spectres lorsque la température du traitement thermique augmente. Dans le domaine de température 280-350°C, le spectre présentent toujours :

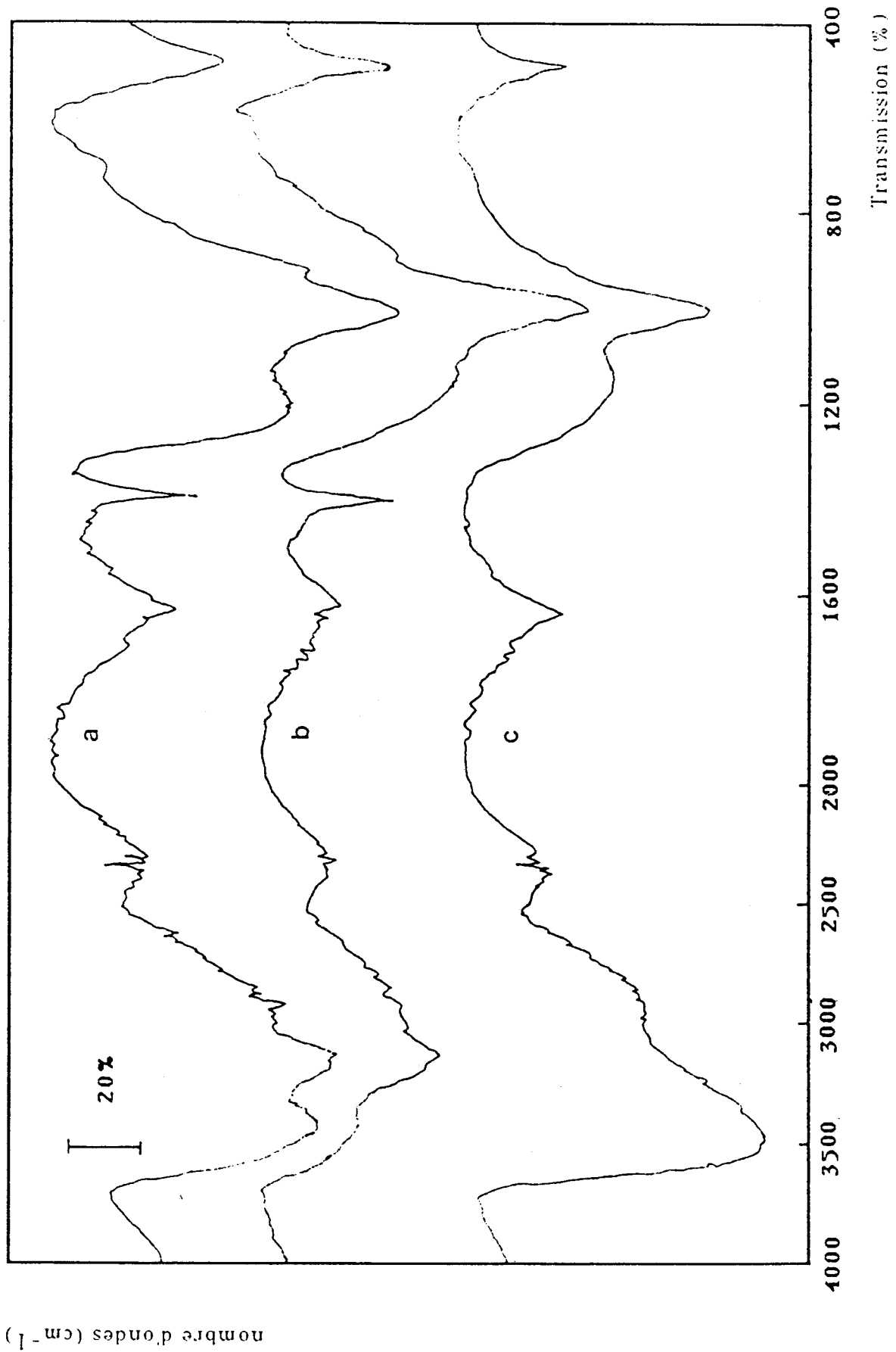


Figure (28) : spectres i.-r. de (PY-PER) traite 12h sous air à : (a) $T=280^\circ\text{C}$; (b) $T=350^\circ\text{C}$ et (c) $T=420^\circ\text{C}$

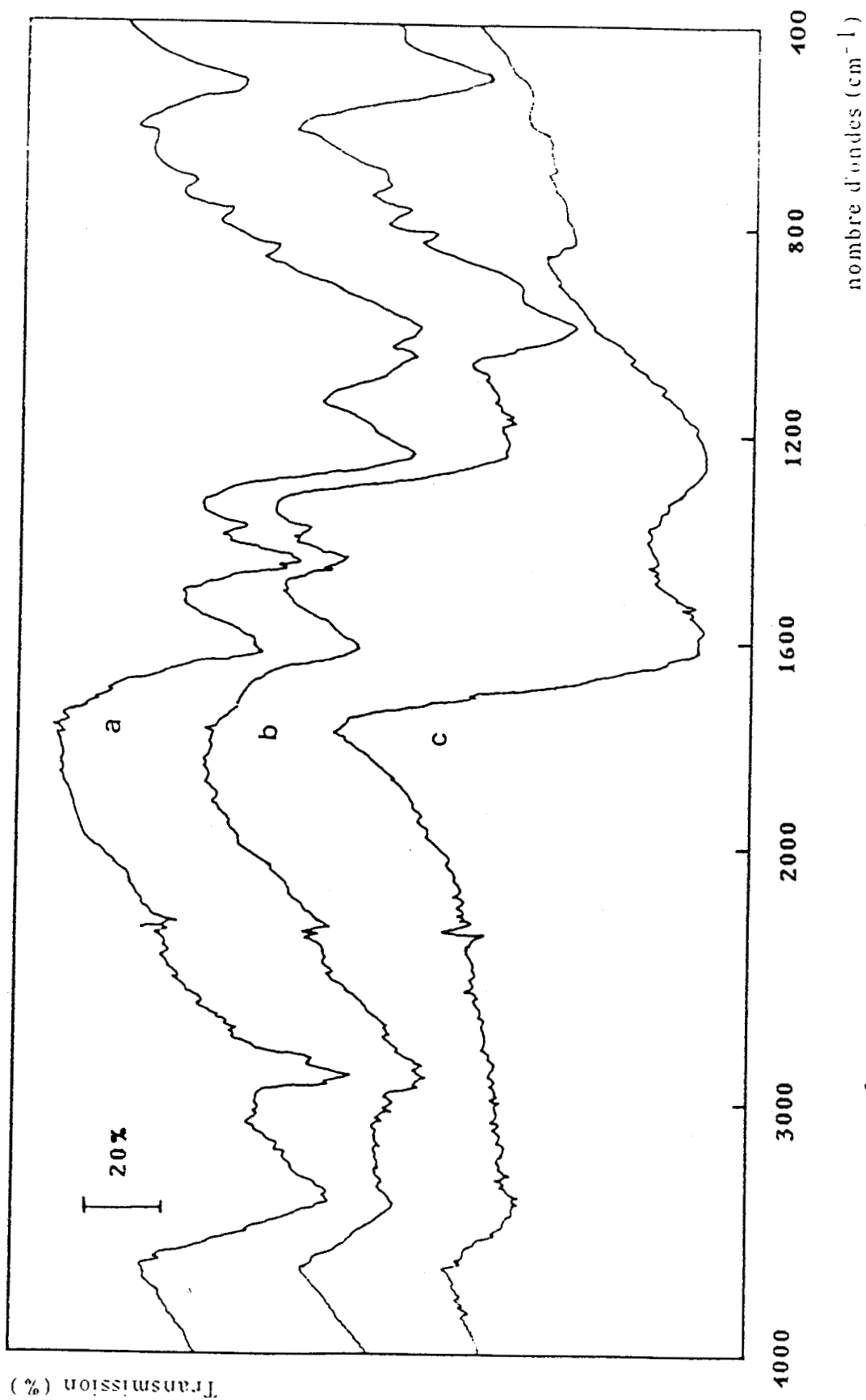


Figure (29) : spectres i.-r. (partie insoluble dans l'eau) de (PY-PER) traité 12h sous air a : (a) T=280°C ; (b) T=350°C et (c) T=420°C

- un signal à 19 ppm qui peut être attribué à des groupements alkyles ramifiés (72), ou liés à des structures hydrocarbonées condensées présentant une ou plusieurs double liaisons carbone-carbone délocalisées (structures condensées possédant des groupements diènes conjugués ou aromatiques) (73),

- un signal large entre 100 et 160 ppm attribuable à ces structures condensées dont la valeur du centre de masse (c.m.=145 ppm) ne permet pas de préciser le caractère oléfinique ou aromatique.

Une étude comparative avec et sans polarisation croisée proton-carbone montre que bien évidemment l'intensité du signal attribué aux groupements alkyle est comparativement affectée par la polarisation alors que celle du signal attribuable aux espèces condensées reste sensiblement inchangée.

La faible influence de la polarisation croisée sur ce dernier signal implique que les carbones des espèces condensées ne possèdent pas (ou possèdent peu) de protons voisins. Ce résultat permet de réfuter l'hypothèse de structures hydrocarbonées contenant des doubles liaisons oléfiniques conjuguées et permet de déduire que les matériaux sont, au moins partiellement, constitués de structures polyaromatiques caractérisées par des rapports H/C faibles .

L'analyse R.M.N. du résidu "haute température" confirme l'augmentation du caractère aromatique des matériaux avec la température. En effet, le spectre obtenu (**figure 30 b**) ne présente plus de signal pour des valeurs des glissements chimiques $\delta < 20$ ppm. La disparition du signal attribué aux groupements alkyles peut s'expliquer soit par un processus de désalkylation des aromatiques, soit par la participation des groupements alkyles (probablement liés aux structures aromatiques du matériau intumescent) dans un processus de formation de nouvelles structures condensées. L'analyse thermogravimétrique qui montre que la formation du résidu correspond à une perte de masse, permet de proposer l'existence d'un processus au moins partiel de désalkylation. Cette perte de masse peut, en effet, être expliquée par la décomposition partielle de la structure hydrocarbonée composant le matériau intumescent avec transformation subséquente d'au moins une partie des structures aliphatiques en composés volatils.

L'étude de R.P.E. confirme l'existence des structures polyaromatiques. Les trois matériaux charbonneux présente un signal (avec une même valeur du facteur spectroscopique de résonance: $g = 2,00$) qui met en évidence la présence de radicaux libres stables ("piégés" dans une structure polyaromatique) dont la concentration reste sensiblement constante lorsque la température de traitement croît (**figure 31**). Les caractéristiques des signaux enregistrés sont rapportées dans **les figures (32-33-34)** et dans le tableau 6. Le signal relativement large de forme gaussienne obtenu avec le matériau traité à 280°C est, aux valeurs des intensités près, comparables à celui obtenu à 240°C. La comparaison de ces signaux montre que les structures carbonées obtenues aux deux températures sont semblables et se caractérisent par des structures peu condensées constituées de quelques cycles aromatiques et possédant un faible taux d'aromatisation (H/C élevé). Aux températures supérieures, le processus de condensation des espèces polyaromatiques est confirmé. Les signaux comparativement fins, présentant des répartitions intermédiaires entre celles des répartitions lorentzienne et gaussienne, peuvent être attribués à des structures polyaromatiques possédant un nombre important de cycles pour lesquels les rapports proton/carbone sont bien évidemment faibles.

En résumé, les études par spectroscopies R.M.N du ^{13}C et R.P.E. montrent que les échantillons charbonneux sont constitués entre 280 et 350 °C de structures polyaromatiques relativement peu condensées sur lesquelles sont ramifiées des chaînes alkyles. Aux températures supérieures, des processus conjoints de désalkylation et de condensation conduisent à des matériaux au caractère aromatique marqué.

Le mode de formation des structures aromatiques à partir des esters doit être discuté. Dans le domaine de température 240°C-280°C, il peut être admis que la formation des espèces aromatiques implique, comme proposé précédemment, la formation de carbocations avec des réarrangements de type WAGNER-MERWEIN, élimination d'un proton avec formation de liaisons oléfiniques et enfin des réactions de type DIELS-ADLER diène-oléfine ou diène-diène. Ce mécanisme cationique implique l'intervention des espèces catalytiques phosphates acides peu condensées (acidité de type BRONSTED).

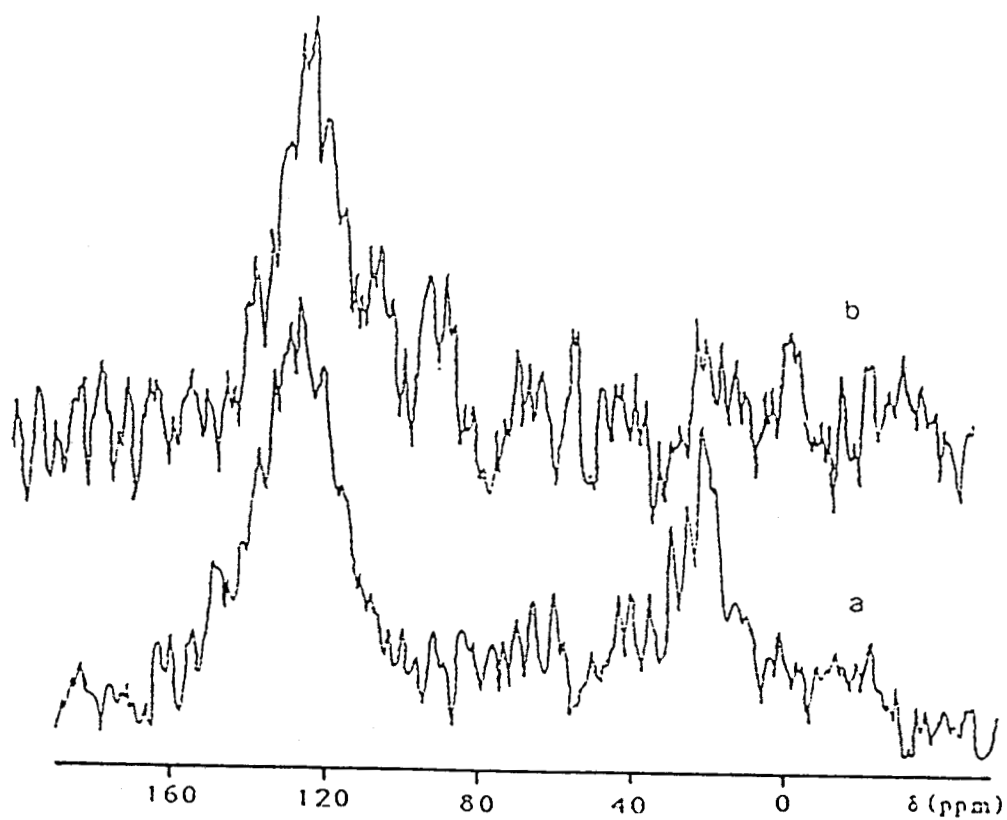


Figure (30) : spectres RMN du ^{13}C de (PY-PER) traité 12 h sous air à : (a) $T=350^\circ\text{C}$ et (b) $T=420^\circ\text{C}$.

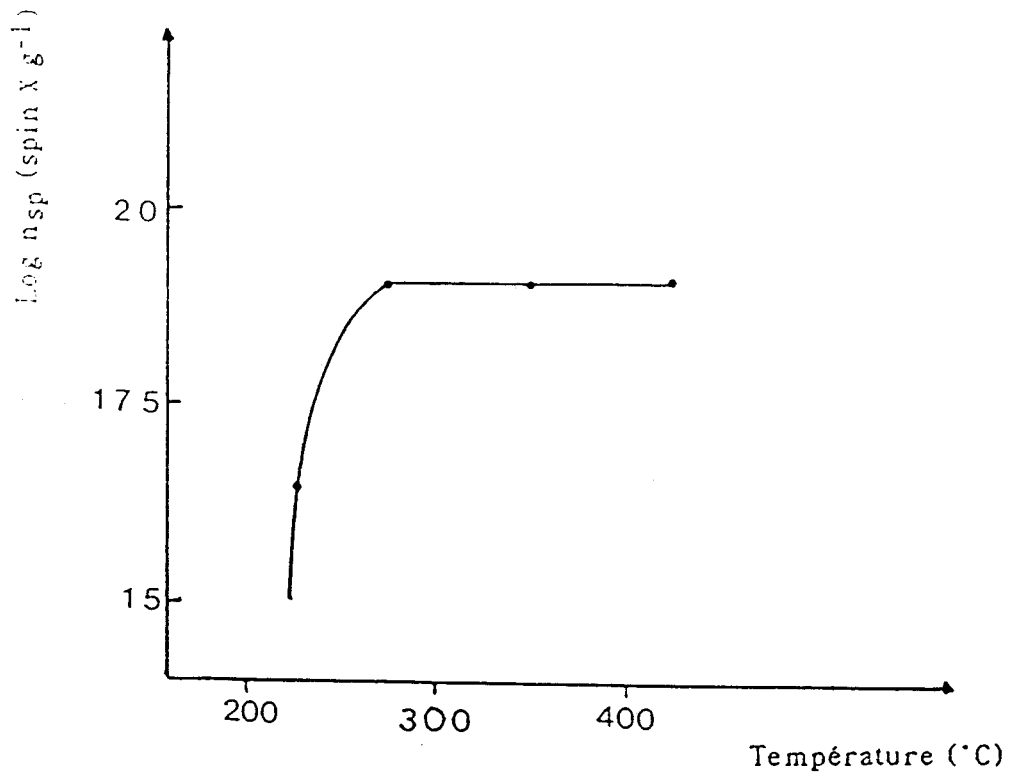


Figure (31) : variation de la concentration des espèces paramagnétiques lors du traitement thermique de (PY-PER) sous air, fonction de la température.

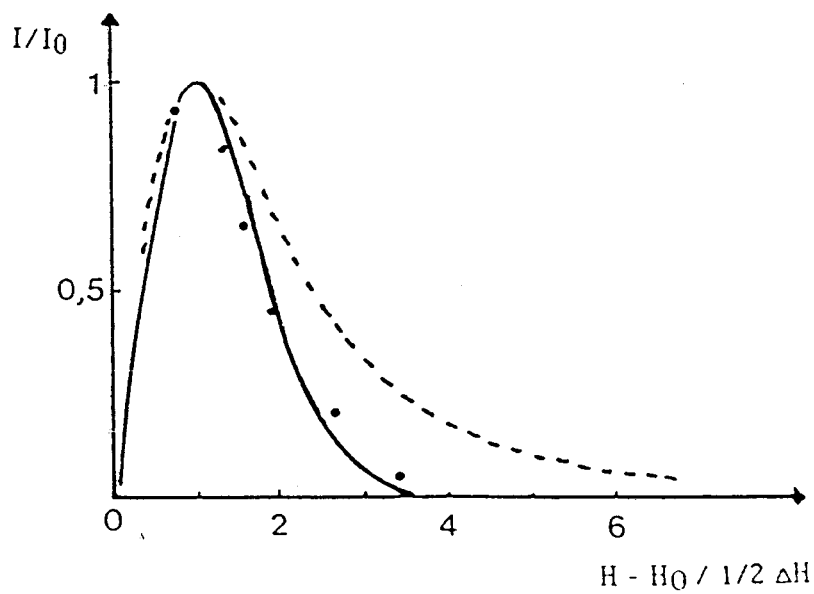


Figure (32) : caractéristique du signal RPE de (PY-PER) traité 12h sous air à $T = 280^\circ\text{C}$.

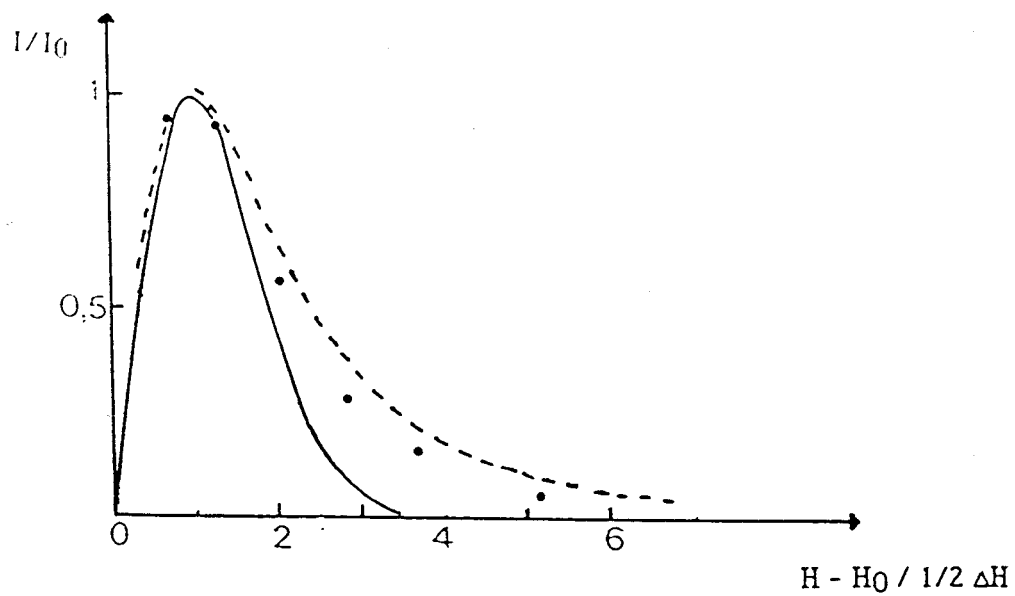


Figure (33) : caractéristique du signal RPE de (PY-PER) traité 12h sous air à $T = 420^{\circ}\text{C}$.

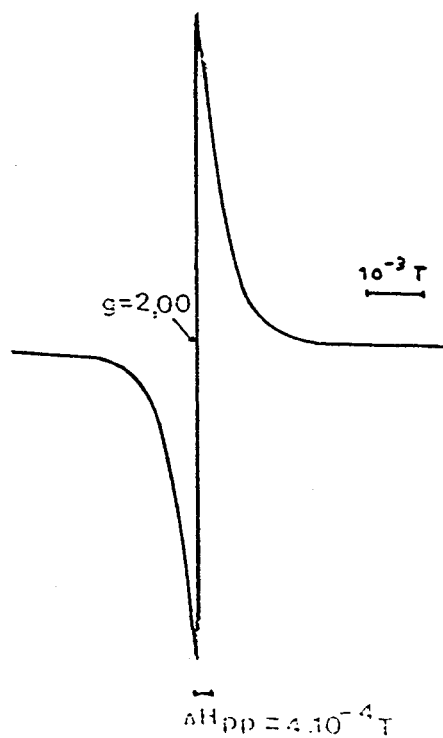


Figure (34) : spectre RPE de (PY-PER) traité 12h sous air à $T = 420^{\circ}\text{C}$.

En fait, ce mécanisme de formation d'espèces aromatiques via la formation d'ions carboniums ne peut être envisagé qu'aux basses températures. En effet, l'étude R.P.E. montre une élévation brutale de la concentration en espèces paramagnétiques lorsque la température croît entre 240 et 280°C. Cette augmentation suggère qu'un mécanisme de formation des structures polyaromatiques par voie radicalaire entre en compétition avec le mécanisme cationique dans ce domaine de température. A environ 280°C, il peut être admis que la température est suffisante pour activer de manière significative le processus radicalaire et que sa cinétique de réaction devient prépondérante devant celle du mécanisme cationique.

Aux températures supérieures, la concentration en radicaux libres piégés dans la structure carbonée lors du retour à l'ambiante reste dans un même ordre de magnitude. Un tel comportement, préalablement observé lors du traitement thermique de (PPA-PER), a été expliqué par DELOBEL et al. (67) par un processus de déshydrogénation-condensation des espèces aromatiques. Dans ce cas, le processus est susceptible d'imposer une concentration en radicaux libres constante (74). Le radical formé avec départ d'un hydrogène d'une structure aromatique réagit avec un autre radical, le produit résultant étant une structure polyaromatique. Le processus radicalaire permet d'ailleurs d'expliquer le phénomène de désalkylation des structures hydrocarbonées qui implique un taux d'aromatisation élevé de ces structures. Le mécanisme conduit à un processus de condensation-déshydrogénation dans lequel les chaînes alkyles participent à la formation de nouveaux motifs aromatiques ou à la formation de produits volatils.

Nous pouvons donc considérer, dans une première hypothèse, que la protection de la formulation (PP-PY-PER) est assurée jusque 400°C par le matériau intumescent, considéré comme un bouclier thermique ne réagissant pas avec le polymère.

DISCUSSION DU CARACTERE PROTECTEUR
DES MATERIAUX CARBONES

L'étude montre que, dans l'hypothèse où les matériaux carbonés issus du mélange des additifs participent seuls à la protection de la formulation, leurs caractères protecteurs semblent dépendants de leurs compositions chimiques. En effet, les analyses permettent de corréler le caractère protecteur :

- à la présence de structures polyaromatiques possédant des chaînes alkyles branchées qui prouvent le faible taux de graphitisation de ces structures,

- à la présence d'espèces orthophosphates acides dans le matériaux après retour à l'ambiante qui semblent impliquer la fixation sur la structure carbonée d'espèces phosphates hydrophiles, facilement hydrolysables.

Ces corrélations conduisent à discuter le caractère protecteur du matériau en fonction, dans un premier temps, des changements structuraux du carbone et, dans un deuxième temps, des propriétés des espèces phosphates fixées à ce carbone.

La caractérisation de la structure des produits carbonés n'a pas été conduite dans le cadre du présent travail. Cependant, une étude récente couplant la spectroscopie de diffusion Raman et la diffraction des Rayons X conduite au Laboratoire (75), a montré que les matériaux, obtenus lors d'un traitement thermique à basse température ($280 < T < 350^{\circ}\text{C}$) des systèmes polyphosphate-PER, consistent en une phase isotrope du carbone contenant des précurseurs de graphitisation, c'est à dire des sphérules de mésophase (sphérules constituées de couches parallèles de molécules aromatiques (75,76)). Aux températures supérieures, l'accroissement du nombre de sphérules de mésophase qui précipitent dans la phase isotrope permet un processus de coalescence (77, 79), et donc à une augmentation de la taille des sphérules conduisant à un état de prégraphitisation de la structure carbonée. Cette étude a permis de proposer l'existence d'une relation entre la propriété protectrice des matériaux carbonés et leurs propriétés "dynamiques", liées à leur structure.

Si une telle relation ne peut être déduite du présent travail, la formation de la structure intumescence implique néanmoins que la viscosité du matériau constitué de structures polyaromatiques soit telle que les gaz (provenant de la décomposition des esters et de la formation des polyaromatiques) soient "encapsulés" et assurent le caractère expansé du

matériau. Aux températures supérieures à 350°C, la perte du caractère expansé peut s'expliquer :

- par une modification de la viscosité du matériau,
- par la formation de chemin de propagation de fissures à travers les sphérules de mésophase (67),

- ou par la formation de particules correspondant à un carbone caractérisé par une température de transition vitreuse élevée ou très différente de celle des autres phases carbone (cette température correspond à la frontière entre les états vitreux et caoutchouteux) incompatibles pour former un "alliage" avec ces autres phases. De telles particules enrobées dans le matériau provoqueraient la fragilisation des parois de l'"encapsulant" et leur rupture sous l'effet de la pression des gaz "encapsulés".

La perte de masse, observée entre 350 et 420°C, peut correspondre à une dégradation partielle de la structure carbonée via une réaction avec l'oxygène de l'air parallèle au processus de désalkylation. Il est en effet bien connu que l'emploi de matériaux de type carbone comme bouclier thermique est sévèrement limité par son oxydation à l'air (70,79). La présente étude i.-r. ne met pas en évidence des groupements fonctionnels contenant de l'oxygène (carboxyles, phénols, lactones, aldéhydes, quinones ou étheroxydes) caractéristiques de complexes oxydés fixés au matériau et précurseurs généralement d'une dégradation oxydante, alors qu'il est bien connu que de telles espèces se créent à la surface du carbone lors d'un traitement à l'air aux basses températures ($20 < T < 600^\circ\text{C}$) (23). L'absence de ces complexes peut être expliquée par la présence d'agents inhibiteurs de l'oxydation. Parmi les quelques additifs ou adsorbats susceptibles de réduire la réactivité du carbone pour l'oxygène, les composés organophosphorés (80) et plus particulièrement certains esters d'alkyle ou d'aryle de l'acide orthophosphorique (70) se sont révélés performants pour la protection de matériaux graphitiques. Les études de Mac KEE et al(70) relient le caractère protecteur des traitements (imprégnation du carbone-décomposition des organophosphorés par calcination sous air) à la "neutralisation" des complexes oxydés superficiels (molécule d'oxygène fixée sur un site insaturé du matériau carboné (81,82) précurseurs de l'oxydation du carbone en CO_2 (63)) par leur réaction avec les espèces phosphates ou oxydes de phosphore issues de la dégradation du produit organophosphoré. La présente étude permet de mettre en évidence de telles espèces phosphates liées à la structure carbonée intumescence. Leur

(molécule d'oxygène fixée sur un site insaturé du matériau carboné (81,82) précurseurs de l'oxydation du carbone en CO_2 (63)) par leur réaction avec les espèces phosphates ou oxydes de phosphore issues de la dégradation du produit organophosphoré. La présente étude permet de mettre en évidence de telles espèces phosphates liées à la structure carbonée intumescence. Leur caractère inhibiteur pour l'oxydation des structures polyaromatiques peut, par analogie, être proposé et expliquer l'absence de complexes oxydés superficiels qui du fait de leur réaction avec le phosphate ne participent pas à la destruction du matériau.

Dans un deuxième temps, dans le cadre de la protection du polymère par les additifs, le caractère protecteur des matériaux issus de (PY-PER) peut être discuté en prenant en compte leurs réactivités éventuelles avec la polyoléfine ou ses produits de dégradation.

La dégradation thermo-oxydante du PP ne conduit naturellement pas à la formation d'un résidu carboné et, de ce fait, ses produits de dégradation volatils sont susceptibles de participer en tant que combustible au processus d'inflammation. Les matériaux formés lors du traitement thermique de (PY-PER) pour être performants, devraient donc :

- réduire la quantité de volatils par réaction :
 - avec les défauts oxydés (espèces peroxydes ou hydroperoxydes) qui se forment lors de la mise en forme du matériau (réaction directe PY-défauts sans intervention des esters qui se forment pendant cette opération),
 - ou avec les produits oxydés qui se forment lors de la dégradation thermo-oxydante du polymère,
- piéger les volatils en les fixant sur la structure solide, ou les transformer en produits non volatils par un processus catalytique.

Les complexes phosphates fixés au carbone doivent, du fait de leur caractère hydrophile, présenter un caractère acide de BRONSTED et être réactifs avec les produits d'oxydation du polymère (alcools ou aldols éventuels). Ils peuvent aussi favoriser la formation de carbocations capables de participer à un processus de condensation des produits volatils par l'intermédiaire des carboniums.

Par ailleurs, ces complexes peuvent être considérés comme des espèces catalytiques fixées à un support carbone. La participation des volatils à la

observé dans le procédé d'oligomérisation des éthyléniques légers avec des systèmes catalytiques à base d'acides phosphoriques (U.O.P. Solid Phosphoric Acid) en présence d'oxygène (83).

II-3- CONCLUSION

L'étude montre qu'un matériau intumescent (structure charbonneuse expansée) est obtenu par traitement thermique du mélange des additifs (PY-PER) et précise la limite de stabilité de ce matériau ($T < 350^{\circ}\text{C}$). Aux températures supérieures, sa dégradation conduit à un résidu charbonneux non expansé.

Notre étude prouve que le matériau intumescent résulte de la dégradation d'un mélange d'esters. Ce matériau se forme par une réaction entre les additifs suivant un schéma réactionnel qui fait intervenir simultanément ou consécutivement des réactions :

- d'estérification : réactions entre PY ou l'acide orthophosphorique (issu du processus d'hydrolyse) avec le PER,
- d'hydrolyse de PY ou de ses esters avec rupture des chaînes P-O-P ou P-O-C conduisant à des espèces orthophosphates,
- de condensation des esters.

Il est montré par ailleurs que, dans le domaine de température correspondant à la stabilité des espèces esters ($T < 280^{\circ}\text{C}$), des structures aromatiques précurseurs du processus de carbonisation se forment selon la séquence réactionnelle : formation d'ions carbonium, réarrangement de type WAGNER-MERWEIN, réaction de type DIELS-ADLER et déshydrogénation.

Ces structures aromatiques, piégeant des radicaux libres, permettent dès 280°C le développement d'un processus radicalaire qui entre en compétition avec le processus de décomposition des esters (mécanisme par carbocation). Le mécanisme radicalaire conduit à la formation d'une structure isotrope de type "pitch" (motifs polyaromatiques avec des groupements alkyles branchés.) A ce stade, l'étude met en évidence une liaison stable entre les espèces orthophosphates (produits de la dégradation des esters) et ces structures hydrocarbonées.

La décomposition de la structure intumescente conduit à un résidu non expansé, stable jusque 550°C. Ce matériau, constitué de motifs polyaromatiques résultant d'un processus de désalkylation du matériau hydrocarboné, présente un taux d'aromatisation élevé. Sur ses motifs se fixent des espèces orthophosphates ou phosphates condensés (polyphosphates et pyrophosphates). La liaison P-O-C est, dans ce cas, moins forte que celles de complexes phosphocarbonés dans la structure intumescente.

Le caractère hydrophile des complexes espèces phosphates liées aux carbones des deux types de matériaux charbonneux est discuté par rapport aux données de la Littérature. Ces données confirment le caractère acide de BRONSTED des complexes, assuré par une réaction avec l'eau sans rupture du motif P-O-C (cas du matériau intumescent) ou par un processus d'hydrolyse avec rupture de ce motif qui conduit aux acides phosphoriques (cas du résidu "haute température")

Le caractère protecteur des matériaux en tant que bouclier thermique, est donc discuté en liaison avec les propriétés structurales des polyaromatiques. En effet, l'étude montre que la perte significative du caractère protecteur ne peut être liée à une dégradation thermo-oxydante du matériau.

REFERENCES

- 1) H. L. VANDERSALL, *J. Fire & Flammability*, **2**, 1971, 97-140.
- 2) K. KISHORE et K. MOHANDAS, *Combustion & Flame*, **43**, 1981, 145-153.
- 3) G. MONTAUDO, E. SCAMPORINO et D. VITALINI, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **21**, 1983, 3361-3371.
- 4) G. CAMINO, Actes du "1^{er} Colloque Francophone sur l'Ignifugation des Polymères", Saint-Denis (1985), B.MARTEL ed., Saint-Denis, 1985, 36-41.
- 5) N. OUASSOU, R. DELOBEL et M. LE BRAS, Actes du "2^{ème} Colloque sur l'Ignifugation des Polymères", Lille (1987), L.DELFOSSE ed., U.S.T.L.F.A. pub., 1987, 1-5.
- 6) G. MONTAUDO, G. SCAMPORINO, C. PUGLISI et D. VITALINI, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1985, 1449-1460.
- 7) G. CAMINO, L. COSTA et L. TROSSARELLI, *Polym. Deg. & Stab.*, **7**, 1984, 25-31.
- 8) G. CAMINO, L. COSTA et L. TROSSARELLI, *Polym. Deg. & Stab.*, **6**, 1984, 243-251.
- 9) E. D. WEIL, *Plastics Compounding*, (1-2), 1987, 31-40.
- 10) D. YALPERN, D. M. MOTT et R. H. NISWANDER, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **23**, 1984, 233-238.
- 11) R. RÄTZ et O. J. SWEETING, *J. Org. Chem.*, **28**, 1963, 109.
- 12) M. M. CRUTCHFIELD, C. F. CALLIS, R. IRANIS et G. C. ROTH, *Inorg. Chem.*, **1**, 1963, 813.
- 13) M. M. CRUTCHFIELD et R. IRANIS, *J. Am. Chem. Soc.*, **87(13)**, 1965, 2815.

- 14) J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SCHOOLERY et R. C. JONES, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1956, 5715.
- 15) J. R. VAN WAZER et S. NORVEL, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1966, 4415.
- 16) G. CAMINO, G. MARTINASSO, L. COSTA et R. GOBETTO, *Polym. Deg. & Stab.*, **28**, 1990, 24.
- 17) R. S. ALGER, "Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications", Wiley Intersci., New-York, 1974, 416.
- 18) L. S. SINGER et I. C. LEWIS, *Appl. Spectrosc.*, **36(1)**, 1982, 52.
- 19) A. P. LE GRAND, *Actualité Chim Fr.*, 1985, 2737.
- 20) T. M. DUNCAN, *Surface Sci. Reports.*, **1**, 1981, 157-250.
- 21) R. DELOBEL, N. OUASSOU, M. LE BRAS et J-M. LEROY, *Polym. Deg. & Stab.*, **23**, 1989, 349.
- 22) R. A. GREINKE et L. S. SINGER, *Carbon*, **5**, 1988, 665.
- 23) H. P. BOEHM, "Surface Properties of Carbons", C. MORTERRA, A. ZECHINA et G. COSTA ed., Elsevier Sci., Amsterdam, 1989, 145-157.
- 24) B. P. PURI, "Chemistry and Physics of Carbon" (Volume 6), P. L. WALKER et P. A. THROWER ed., M. DEKKER pub., New-York, 1970, 191-282.
- 25) P. PATTABIRMAN, N. M. RODRIGUEZ et B. Z. JANG, *Carbon*, **28(6)**, 1990, 867-878.
- 26) "Studies in Inorganic Chemistry, 6- Phosphorus an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology", D. E. C. CORBRIDGE ed., Elsevier Sci., New-York, 1985, 157-221.
- 27) M. WATANABE, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **47(8)**, 1974, 2049.
- 28) M. WATANABE, S. SATO et H. SAITO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **48(9)**, 1975, 897.

- 29) J. R. VAN WAZER, "Phosphorus and its Compounds" (Volume 2), J. R. VAN WAZER ed., Intersci., New-York, 1961, 452.
- 30) J. R. VAN WAZER, V. MARK, M. M. CRUTCHFIELD et C. H. DUNGAN, "Topics in Phosphorus Chemistry" (Volume 5), J. R. VAN WAZER ed., Wiley Intersci., New-York, 1967.
- 31) J. EMSLEY et D. HALL, "The Chemistry of Phosphorus Environnement, Organic, Inorganic, Biochemical and Spectroscopy Aspects", J. EMSLEY et D. HALL ed., Harper & Row pub., New-York, 1975, 96.
- 32) G. CAMINO, L. TROSSARELLI et L. COSTA, *Polym. Deg. & Stab.*, **8**, 1984, 22.
- 33) P. C. HAAKE et F. W. WANSTHEIMER, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1961, 1102.
- 34) "Infrared Spectroscopy - Its Use in the Coatings Industry", Chicago Soc. for Paint Technology ed., Federation of Societies for Paint Technology pub., Philadelphia, 1969, 40.
- 35) T. FLORA, *Thermochim. Acta.*, **76**, 1984, 21.
- 36) D. E. C. CORBRIDGE et J. LOWE, *J. Chem. Soc.*, 1954, 493.
- 37) D. HOUALLA, Thèse Toulouse, 1968, 71-76.
- 38) C. HETZER, Thèse Paris., 1964., 46.
- 39) L. S. MAYANTZ, E. M. POPOV et M. KABACHNIK, *Optics & Spectrosc.*, **7**, 1959, 2999.
- 40) R. A. NYQUIST et C. D. CRAVER, "The Coblenz Society Desk Book of Infrared Spectra", CLARA D. CRAVER ed, The Coblenz Society .pub., Kirwood , 1977, 408.
- 41) M. DRAOUI, Thèse Lille, 1985, 59.
- 42) C. LAFFITE, Thèse Montpellier, 1965, 53.
- 43) J. A. A. KETLAAR et H. R. GERSMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **78**, 1959, 192.

- 44) L. W. DAASCH et D. C. SMITH, *Anal. Chem.*, **23**, 1951, 853.
- 45) L. C. THOMAS, "Interpretation of the Infrared Spectra of Organic Phosphorus Compounds", Heyden pub., London, 1974.
- 46) J. K. KAILISIS, *Eur. Polym. J.*, **22(3)**, 1986, 260.
- 47) F. S. MORTIMER, *Spectrochim. Acta*, **9**, 1957, 270.
- 48) L. J. BELLAMY et L. BEECHER, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1701.
- 49) L. J. BELLAMY et L. BEECHER, *J. Chem. Soc.*, 1953, 730.
- 50) M. J. D. LOW et C. MORTERRA, "Structure and Reactivity of surface", C. MORTERRA, A. ZECCHINA and G. COSTA ed., Elsevier Sci., Amsterdam., 1989, 607.
- 51) D. E. S. ENBACH et E. G. OLLEI, *J. Catal.*, **56**, 1979, 386.
- 52) G. MORTERRA et M. D. LOW, *Carbon*, **21(3)**, 1983, 286.
- 53) E. E. WOLF et F. ALFANI, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24(3)**, 1982, 339-340.
- 54) C. MORTERRA et M. D. LOW, *Carbon*, **21(3)**, 1983, 288.
- 55) O. HOLA, *Acta Phys. Slovaca*, **24**, 1974, 94.
- 56) J. AYACHE et A. D. BERLINI, *Carbon*, **28(213)**, 1990, 337-351.
- 57) A. S. POLIROU, M. MORTERRA et M. J. D. LOW, *Carbon*, **28(4)**, 1990, 529-538
- 58) R. A. GREINKE et I. C. LEWIS, *Carbon*, **22(3)**, 1984, 305-314.
- 59) T. G. FOWTER et D. BARTLE, *Carbon*, **27(2)**, 1989, 197-208.
- 60) E. M. DICKINSON, *Fuel*, **59**, 1980, 59.

- 61) J. B. STOTHERS, "Carbon-13 NMR Spectroscopy, "Organic Chemistry" (Volume 24), A. T. BOLMQUIST et H. WASSERMAN ed., Academic Press, New-York, 1972, 159.
- 62) E. BREITMAIER, G. HAAS et W. VOELTER, "Atlas of Carbon-13 NMR Data", Heyden & Son, London, 1975, 249.
- 63) I. C. LEWIS et L. S. SINGER, J. Phys. Chem., **85**, 1981, 354-360.
- 64) A. PACAULT et J. UEBERSFEELD, "Les Carbones" (Tome I), A. PACAULT ed., Masson, Paris, 1975, 306.
- 65) I. C. LEWIS et L. S. SINGER, J. Phys. Chem., **91**, 1987, 2408-2415.
- 66) M. LE BRAS, R. DELOBEL, R. DESCRESSAIN et J.-M. LEROY, Bull. Soc. Chim. Belg., **98(9-10)**, 1989, 735.
- 67) R. DELOBEL, S. BOURBIGOT, M. LE BRAS et J. M. LEROY, "Polimerni materijali Grorivositi", Z. JANOVIC ed., Drustova Plasticara I Gumaraca pub., Zagreb, 1990, 8, 1-4.
- 68) A. D. F. TOY, "Comprehensive inorganic Chemistry", J. C. Bailar ed., Urbana pub., New-York, 1973, 425-522.
- 69) C. F. CALLIS, J. R. VAN WAZER, J. N. SHOOLERY et W. A. ANDERSON, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1957, 2719.
- 70) D.W. Mc KEE, Carbon, **22(3)**, 1984, 285-290.
- 71) F. A. COTTON, "Advanced Inorganic Chemistry", Wiley Intersci., New-York, 1972, 381.
- 72) R. DELOBEL, M. LE BRAS, N. OUASSOU et R. DESCRESSAIN, Polym. Deg. & Stab., **30**, 1990, 45.
- 73) T. M. DUNCAN, J. Phys. Chem. Ref. Data, **16(1)**, 1987, 125-151.
- 74) I. C. LEWIS et L. S. SINGER, "Chemistry and Physics of Carbon" (Volume 17), P. L. WATHER et P. P. THROWER ed. Marcel Dekker, New-York, 1984, 1-88.

- 75) R. DELOBEL, M. LE BRAS, Y. SCHMIDT et S. BOURBIGOT, "MOFFIS 91 - Mineral and Organic Functional Fillers in Polymers", Le Mans, 1991.
- 76) J. M. GUET et D. TCHOUBAR, *Carbon*, **23(3)**, 1985, 273.
- 77) I. C. LEWIS et L. S. SINGER, *Polynucl. Arom. Comp.*, 1987, 269.
- 78) I. C. LEWIS et L. S. SINGER, *Appl. Spectrosc.*, **36(1)**, 1982, 52.
- 79) D. W. Mc KEE, "Chemistry and Physics of Carbon" (Volume 16), P.L. WALKER Jr et P.A. THROWER ed., Marcel Dekker, New-York., 1981, 1.
- 80) N. J. JOHNSON et J. D. NICKERSON, *Brevet U.S.*, 1959, 2.672.868.
- 81) B. R. PURI, G. K.SHARMA et S. K.SHARMA, *J. Ind. Chem. Soc.*, **44**, 1967, 64.
- 82) B. R. PURI, "Proceed. of the 5th Conference on Carbon" (Volume 1), Penu State (1961), Pergamon Press, New-York, 1962, 65.
- 83) E. K. JONES, *Adv. Catal.*, **8**, 1956, 219.

CHAPITRE III

ETUDE DU MECANISME DE LA PROTECTION
DE LA FORMULATION "RETARD AU FEU" (PP-PY-PER)

La protection d'une formulation "retard au feu" par développement d'un phénomène d'intumescence peut être corrélée, dans un premier temps, à la conductibilité thermique du bouclier protecteur qui se forme sur la surface du matériau. En effet, la théorie de l'ignition thermique (1) propose que le délai d'induction pour l'ignition est proportionnel à cette conductibilité. Par ailleurs, la relation de KUMAR (2) permet de proposer que la vitesse pondérale de combustion est une fonction de la racine carrée de la conductibilité.

La valeur exacte de la conductibilité thermique d'un revêtement protecteur dépend de nombreux facteurs, en particulier du degré d'avancement du processus intumescent et de la composition du revêtement. Elle ne peut pas, bien sur, être connue précisément dans les conditions de la combustion. En première approximation, il pourrait être admis que cette valeur est, dans le cas particulier de (PP-PY-PER), celle du matériau formé au cours de la dégradation du système (PY-PER).

Cependant, la composition du revêtement protecteur peut être très différente de celle du matériau obtenu à partir des additifs seuls. L'étude du mécanisme retardant de flamme des phosphates d'ammonium dans des polyoléfines, en particulier le polystyrène (3), montre que la protection du matériau fait intervenir le polymère. Le mécanisme se produit en plusieurs étapes qui se résument par les séquences :

- formation initiale de peroxydes au sein du polymère,
- décomposition en alcools et aldéhydes,

- formation d'esters d'alkyle de l'acide orthophosphorique par réaction entre ces produits oxygénés et l'acide résultant de la décomposition des phosphates,

- déshydratation et formation subséquente d'un matériau charbonneux.

Cette étude montre que les produits de dégradation du polymère sont donc susceptibles de participer à la formation du revêtement et vont contribuer à la protection de la matrice polymère.

La question de l'intervention de la matrice PP dans le processus retardant de flamme de (PP-PY-PER) est donc posée. Le PP isotactique est un polymère qui ne présente pas un phénomène de carbonisation naturelle lors de sa pyrolyse dans les conditions standard. Une compilation des données de la Littérature, résumée dans l'Annexe I, permet de montrer que sa dégradation thermo-oxydante s'effectue par l'intermédiaire d'espèces peroxydes et hydroperoxydes. Elle conduit à un large éventail de produits parmi lesquels les produits oxydés peuvent être majoritaires selon les conditions du traitement thermique. L'hypothèse d'une réaction entre ces produits et les espèces phosphates acides (caractérisées dans le produit de la dégradation de (PY-PER)) peut donc être à priori envisagée.

Dans cette hypothèse, l'épaisseur, la composition chimique et, en conséquence, les propriétés physiques (conductibilité thermique, viscosité, propriétés électriques,...) du revêtement sont différentes de celles des matériaux issus de (PY-PER) et dépendent de la température à laquelle s'effectue la dégradation, car les produits résultant de la dégradation du polymère sous air sont majoritairement des produits oxydés, différents selon la température .

La composition du mélange inflammable issu de la dégradation du polymère (H_2O , hydrocarbures oxydés) et de la dégradation du mélange des additifs (H_2O , NH_3 , hydrocarbures et oxydes de carbone) peut être modifiée par la réaction de ces produits avec les phosphates. En particulier, la teneur en combustibles peut devenir basse. Dans le cas où la teneur en comburant du mélange gazeux provenant de la décomposition de (PP-PY-PER) n'est plus suffisante pour entretenir la flamme, un phénomène non stationnaire d'étouffement ou, en cas limite, d'extinction de la flamme se produit. Ce dernier processus peut expliquer les valeurs élevées des L.O.I. observées avec les formulations "retard au feu".

Les travaux présentés dans ce Chapitre concernent les interactions de la matrice polypropylène (ou de ses produits de dégradation) avec les additifs (ou les espèces provenant de la réaction entre ces additifs).

L'étude comparative du comportement thermique sous air et sous inerte permettra de préciser l'influence de l'oxygène dans le processus retardant de flamme. L'étude du comportement du matériau pulvérulent ou après mise en forme permettra, par ailleurs, de préciser l'influence de cette opération. Cette étude préalable permettra de définir les domaines de température caractéristiques des diverses étapes de la dégradation de la formulation. La caractérisation des produits obtenus dans chacun de ces domaines et plus particulièrement de ceux formés à la surface du matériau permettra de préciser les réactions mises en jeu et la part jouée par les interactions polymère-additifs dans la protection de ce matériau.

Une étude comparative des systèmes (PP-PY-PER) et (PP-PPA-PER) sera finalement abordée. Elle résulte d'un travail commun conduit par le Laboratoire (5). La comparaison permettra une discussion de la réactivité des différentes espèces phosphates (qui se forment dans les conditions du feu pour chacun des deux systèmes) et du rôle joué par ces espèces actives lors de la formation du bouclier intumescent .

III-1- PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Préparation des échantillons PP-PY-PER

Les conditions d'obtention des échantillons pulvérulents (PP-PY-PER) et (PP-PPA-PER) et les conditions de leurs mises en forme sont celles décrites dans les Chapitres I et II.

Analyses thermiques

Le protocole expérimental d'obtention des thermogrammes est décrit dans les Chapitres précédents. Les courbes expérimentales des mélanges pulvérulents ou des échantillons mis en forme seront systématiquement comparées avec les courbes calculées en utilisant les relations:

$$(\Delta M(\text{PY-PER})_T)_C = (x \cdot (\Delta M(\text{PY})_T)_E) + (y \cdot (\Delta M(\text{PER})_T)_E) \quad (1)$$

$$(\Delta M(\text{PPA-PER})_T)_C = (x \cdot (\Delta M(\text{PPA})_T)_E) + (y \cdot (\Delta M(\text{PER})_T)_E) \quad (2)$$

$$(\Delta M(\text{PP-PY-PER})_T)_C = ((80 \cdot (\Delta M(\text{PP})_T)_E) + (20 \cdot (\Delta M(\text{PY-PER})_T)_E)) \quad (3)$$

$$(\Delta M(\text{PP-PPA-PER})_T)_C = ((80 \cdot (\Delta M(\text{PP})_T)_E) + (20 \cdot (\Delta M(\text{PPA-PER})_T)_E)) \quad (4)$$

dans laquelle $(\Delta M(A)_T)_E$ et $(\Delta M(A)_T)_C$ sont respectivement les pertes de masse expérimentales et calculées d'un composé ou d'un mélange A à la température T, et x et y sont respectivement les teneurs massiques en PY (ou en PPA) et en PER du mélange. La différence entre les courbes expérimentales et les courbes calculées est ensuite obtenue par une simple soustraction point par point.

Analyses spectroscopiques

L'étude spectroscopique a été conduite dans un premier temps sur des échantillons obtenus après un traitement isotherme dans les conditions opératoires rapportées au Chapitre II.

Dans un second temps, elle concerne les échantillons obtenus après inflammation des formulations dans un mélange gazeux dont la teneur en O₂ correspond à (LOI + 1 (%)) et "trempe" par extinction par ajustement de cette teneur à une valeur correspondant à celle du LOI. Les revêtements carbonés sont ensuite prélevés par un "décollement" du matériau, en évitant l'emport de fragments de matériau non décomposé.

Les conditions d'analyses décrites au Chapitre II sont conservées pour la présente étude.

III-2- RESULTATS ET DISCUSSION

III-2-1- Etude de (PP-PY-PER)

2-1-1- Comportement thermique de (PP-PY-PER)

Dans un premier temps, l'étude est limitée à la formulation après mise en forme. **La Figure 36** présente la différence entre les pertes de masse expérimentales et calculées (respectivement représentées par les courbes a et b de **la figure 35**) de la formulation (PP-PY-PER), en fonction de la température, sous air. Elle permet de distinguer trois domaines :

- dans le domaine de température : 180-315°C, une dégradation du matériau polyoléfinique supérieure à celle attendue par le calcul est observée (elle est représentée par la surface hachurée **de la Figure 35**). Cette évolution caractéristique sera discutée dans la suite de l'étude,

- dans le domaine de température: 315-400°C, la protection du système est observée. Elle commence aux températures pour lesquelles la vitesse de la dégradation thermo-oxydante du PP devient importante. Dans ce domaine de température, un matériau charbonneux expansé et volumineux est observé sur la "surface" de l'échantillon traité. **Le matériau correspondant sera nommé MATERIAU INTUMESCENT dans la suite de l'étude.** En première hypothèse, la protection de la formulation peut être reliée au caractère isolant thermique de ce bouclier et(ou) à son imperméabilité pour les gaz issus de la dégradation du polymère ou pour l'oxygène. Son rôle peut donc être multiple :

- il agit comme une barrière thermique limitant les transferts de chaleurs du système vers le matériau,

- il limite l'apport de carburant dans la flamme,

- il réduit la diffusion de l'oxygène moléculaire dans la formulation et, de ce fait, diminue la vitesse du processus thermo-oxydant.

- aux températures supérieures, l'effet protecteur décroît brutalement entre 400 et 480°C. Il reste néanmoins une certaine quantité de résidu stable entre 480°C et 600°C, de l'ordre de 7% en pourcentage massique, (**nommé RESIDU "HAUTE TEMPERATURE" dans la suite de l'étude**) qui ne

correspond pas uniquement à des produits de dégradation des additifs. Cette observation implique nécessairement une réaction entre la matrice polyoléfinique (ou de ses produits de dégradation) et les additifs (ou les produits de leur réaction).

L'étude de (PP-PY-PER) sous inerte complète ces résultats. Dans un premier temps, la comparaison de la courbe expérimentale et de la courbe calculée (**Figure 37**) confirme, comme proposé précédemment, que le résidu "haute température" formé à partir de (PY-PER) est incapable d'inhiber le processus de pyrolyse bien que sa présence modifie la cinétique du processus. Elle montre, par ailleurs, que la dégradation conduit à un résidu charbonneux stable entre 500 et 600°C. Le bilan matière implique que ce résidu est uniquement, dans ces conditions, le résultat de la réaction entre les additifs. Cette dernière conclusion est importante car elle permet de déduire que les produits de la pyrolyse du PP ne sont pas fixés dans le revêtement carboné.

L'étude montre donc que la présence d'espèces carbonées provenant du PP dans le revêtement protecteur ou dans le résidu "haute température" correspond aux produits résultant du processus de dégradation thermo-oxydante du polymère. Les produits oxydés sont, dans ce cas, seuls susceptibles de participer à la formation d'un matériau stable, en accord avec les travaux antérieurs de MARTEL (6) et OSVALDO (7), l'étude met donc en évidence la participation de l'oxygène moléculaire dans le processus de "carbonisation non naturelle" du PP. Sa réaction avec le polymère permet d'obtenir des intermédiaires réactifs avec les additifs, ces résultats impliquent que la fixation des produits oxydés résultant de la dégradation thermo-oxydante du PP va modifier la teneur en combustible de la flamme et, de ce fait la quantité de chaleur transférée de la flamme vers le matériau.

Dans le but de préciser l'influence de l'opération de mise en forme sur le comportement du matériau, l'étude compare ensuite les comportements thermiques sous air de PP et de (PP-PY-PER) avant (échantillons pulvérulents) et après mise en forme. Elle montre que la dégradation thermo-oxydante du PP seul (**figure 38**) est relativement peu affectée par la mise en forme. En effet, les vitesses de dégradation sont semblables entre 340 et 380°C. Les différences aux basses températures (dégradation de

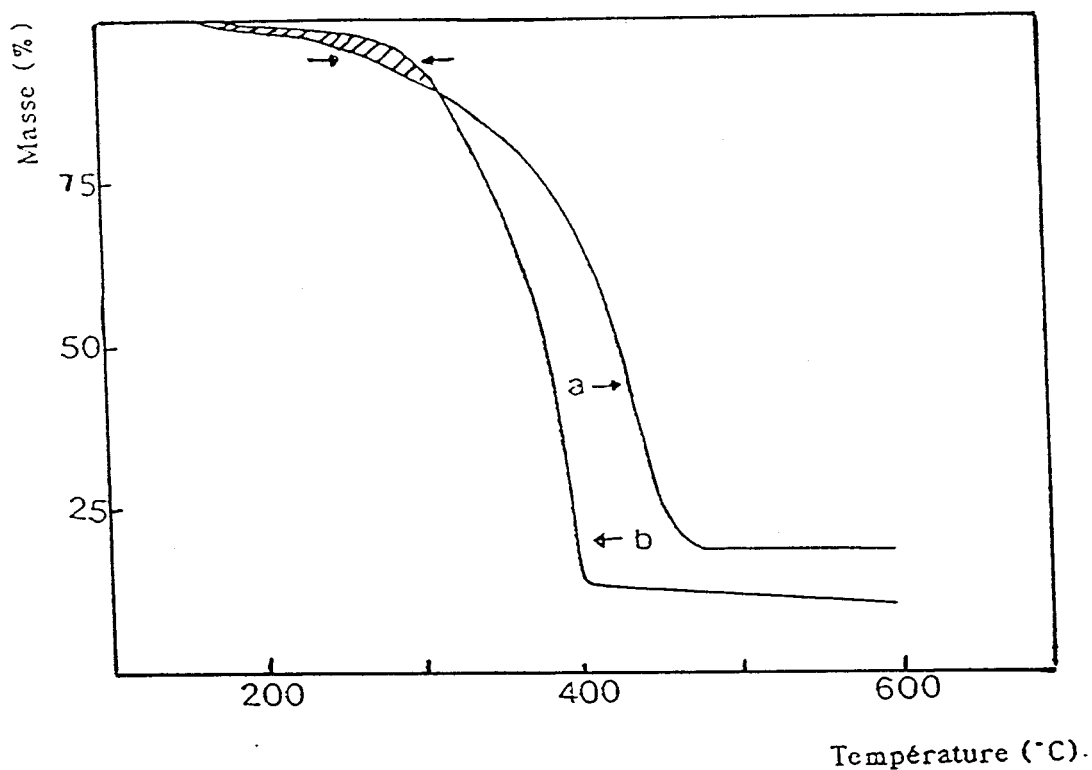


Figure (35) : analyse thermogravimétrique sous air de (PP-PY-PER) :
 (a) courbe expérimentale et (b) courbe calculée selon l'équation (3).

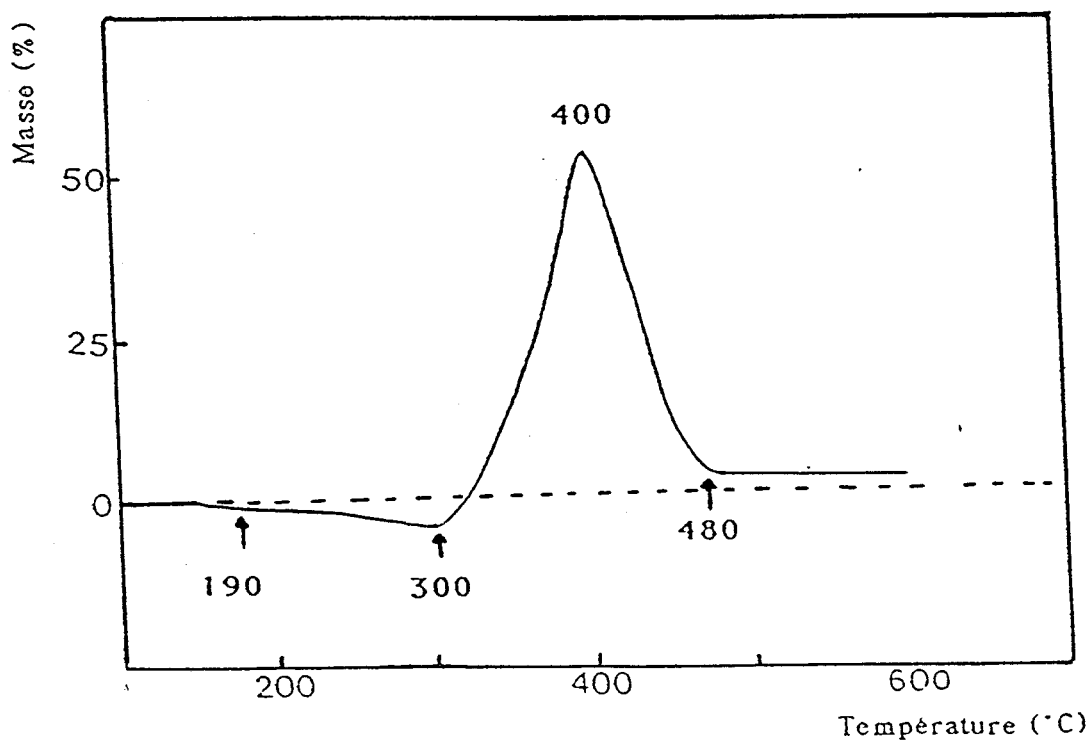


Figure (36) : courbe de différence calculée à partir des analyses thermogravimétriques

$$\text{sous air } (\Delta M((\text{PP-PY-PER})\text{T})\text{E} - \Delta M((\text{PP-PY-PER})\text{T})\text{C} = f(T))$$

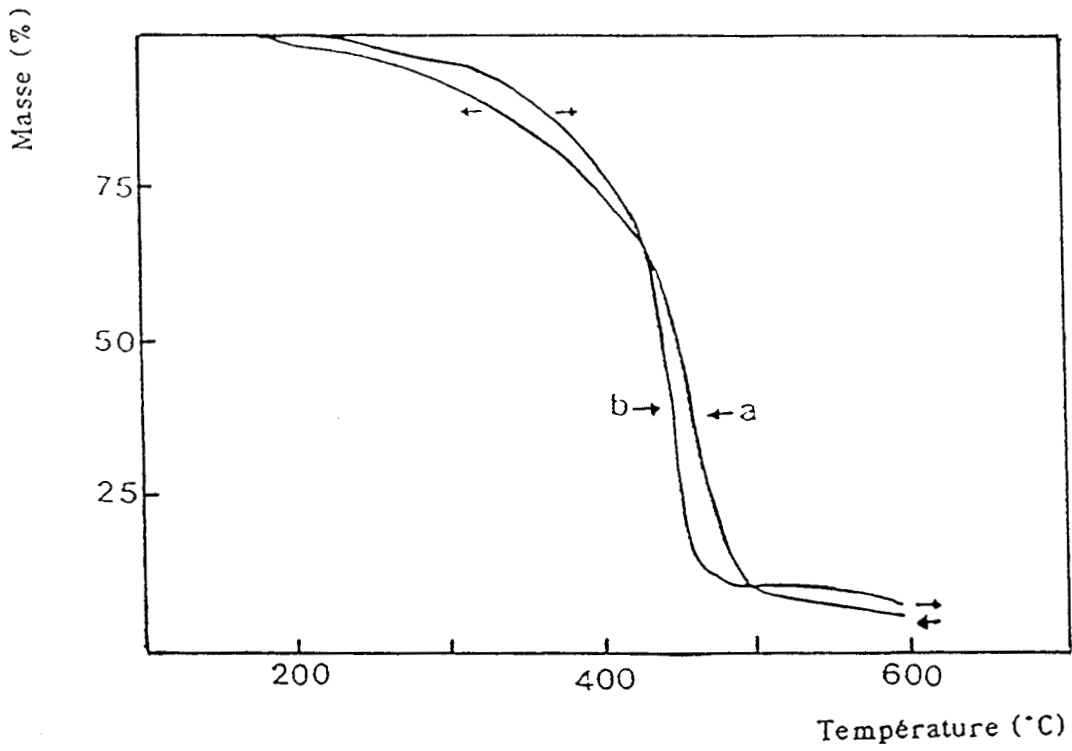


Figure (37) : analyse thermogravimétrique sous azote de (PP-PY-PER):
 (a) courbe expérimentale et (b) courbe calculée selon l'équation (3).

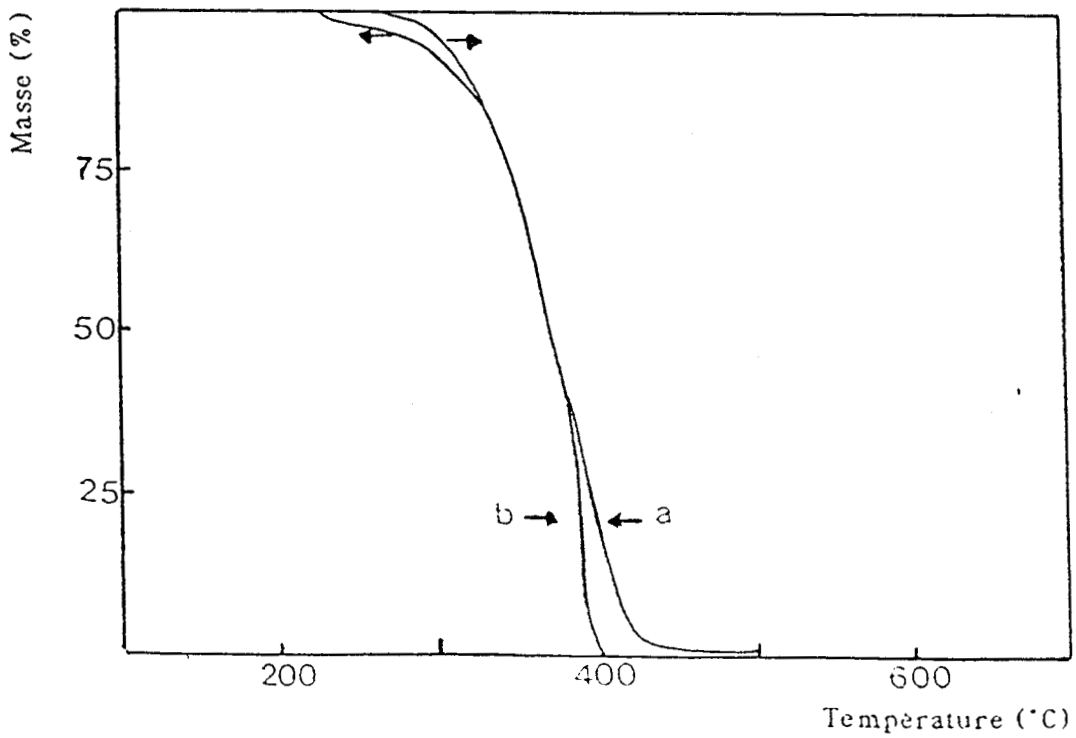


Figure (38) : analyse thermogravimétrique sous air du PP
 (a) pulvérulent et (b) après mise en forme.

l'échantillon pulvérulent observée dès 230°C) peuvent être expliquées par le départ de produits fixés initialement dans le matériau (eau, air, monomère éventuel) éliminés par dégazage lors de la mise en forme.

Par contre, les comportements de (PP-PY-PER) pulvérulent ou formulé en plaques sont différents (**figure 39**). Le matériau mis en forme est moins stable dans le domaine de température 180-480°C. Ce dernier résultat confirme la création des "défauts" dans les chaînes polymères, en concentration importante, au cours de l'opération de mise en forme des formulations. Cette création de défauts peut être discutée sur la base de plusieurs hypothèses :

- la présence des additifs dans la matrice affecte la stabilité thermique du polymère en favorisant la création de "défauts" (peroxydes ou radicaux libres, précurseurs des chaînes des décompositions radicalaires thermo-oxydante ou pyrolytique du PP) (8). L'hypothèse du développement de processus radicalaires dans la chaîne du polymère à partir de précurseurs (radicaux libres liés à la formation de polyaromatiques par réaction entre les additifs) peut être proposée bien que l'étude préalable par R.P.E. de (PY-PER) après traitement à 190°C a montré que la teneur en radicaux libres à cette température est faible (moins de 10^{+10} espèces paramagnétiques par gramme de matériau).

- l'opération de mise en forme peut induire une modification de la cristallinité du PP "à l'interface polymère-additifs" (9) qui affecte la diffusion de l'oxygène moléculaire dans le polymère. De telles considérations structurales n'ont pas été abordées dans le présent travail,

- les comportements thermiques du mélange des additifs dans les deux échantillons peuvent être différents. Dans cette hypothèse, il peut être proposé que le phénomène exothermique qui a été préalablement mis en évidence lors de l'étude D.S.C. de (PY-PER) entre 190 et 230°C (**Figure 11**), se produit lors de la mise en forme et est susceptible de conduire à une augmentation, au moins momentanée, de la température de l'échantillon. A cette augmentation de température peut correspondre une augmentation de la concentration en espèces radicalaires ou peroxy piégées dans la formulation.

Finalement, l'étude comparative montre qu'un résidu stable moins abondant est obtenu à partir du mélange pulvérulent aux températures

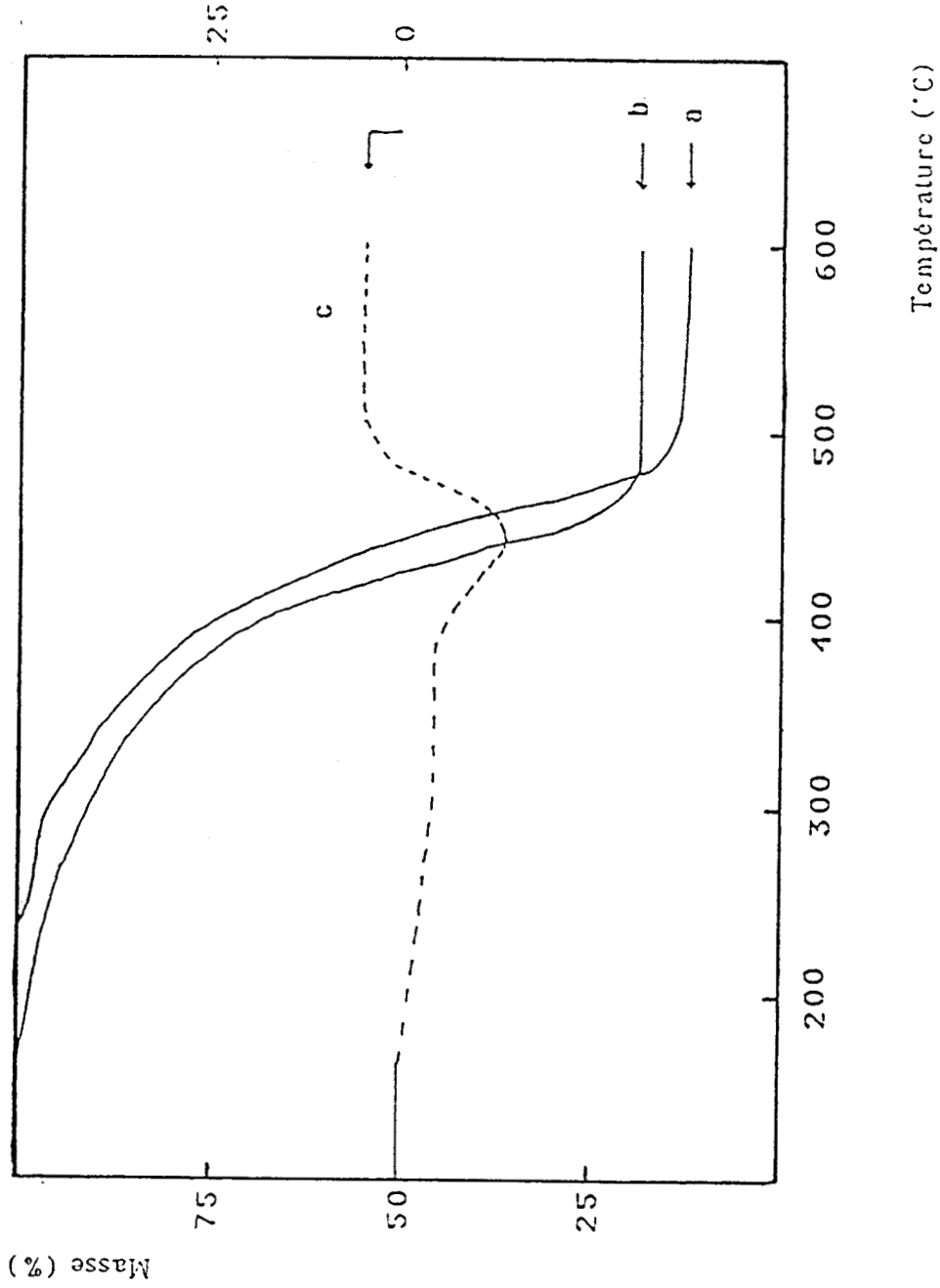


Figure (39) : analyse thermogravimétrique sous air du mélange PP-PY-PER:
 (a) pulvérulent ; (b) après mise en forme et (c) courbe de différence

supérieures à 480°C. Ce comportement différent, quelque peu surprenant, peut s'expliquer par une mauvaise homogénéité de la répartition des additifs dans le mélange pulvérulent. Cette inhomogénéité limite la formation des produits de la réaction entre le PY et le PER et, consécutivement, la formation d'une structure carbonée, produit final de cette réaction, et(ou) éventuellement celles d'espèces actives capables de réagir avec le polymère et(ou) ses produits de dégradation.

Les différences observées montrent que l'étude du comportement thermique d'une formulation polymère-additifs ne peut pas faire abstraction de l'opération de mise en forme et que le protocole de préparation de la formulation est capable de modifier le comportement thermique du matériau et, en conséquence, sa propriété "retard au feu".

En conclusion, l'étude confirme dans un premier temps que l'introduction de (PY-PER) dans le PP confère au matériau une résistance à la chaleur dans le domaine: 300-400°C. Elle montre, par ailleurs, que la propriété "retard au feu" de (PP-PY-PER) est obtenue par la formation d'un revêtement intumescent isolant à la surface du matériau et, éventuellement, par une modification du flux de gaz combustibles dans la flamme, ces produits gazeux lorsqu'ils sont oxydés sont susceptibles de participer à la formation de la structure carbonée superficielle.

Dans une seconde étape, l'étude montre l'importance du processus de mise en forme sur le comportement thermique de la formulation. Les modifications du polymère lors de la mise en forme devront être précisées.

2-1-2 Etude spectroscopique de (PP-PY-PER) après mise en forme

L'étude par R.M.N. du ^{13}C du solide ne met pas en évidence de modifications de la répartition et de l'environnement des carbones du polymère avant et après l'opération. (**La figure 40** présente le spectre du PP et l'attribution des signaux).

La spectroscopie d'absorption dans l'infra-rouge met en évidence une modification du matériau. **Les figures 41 et 42** permettent de comparer les

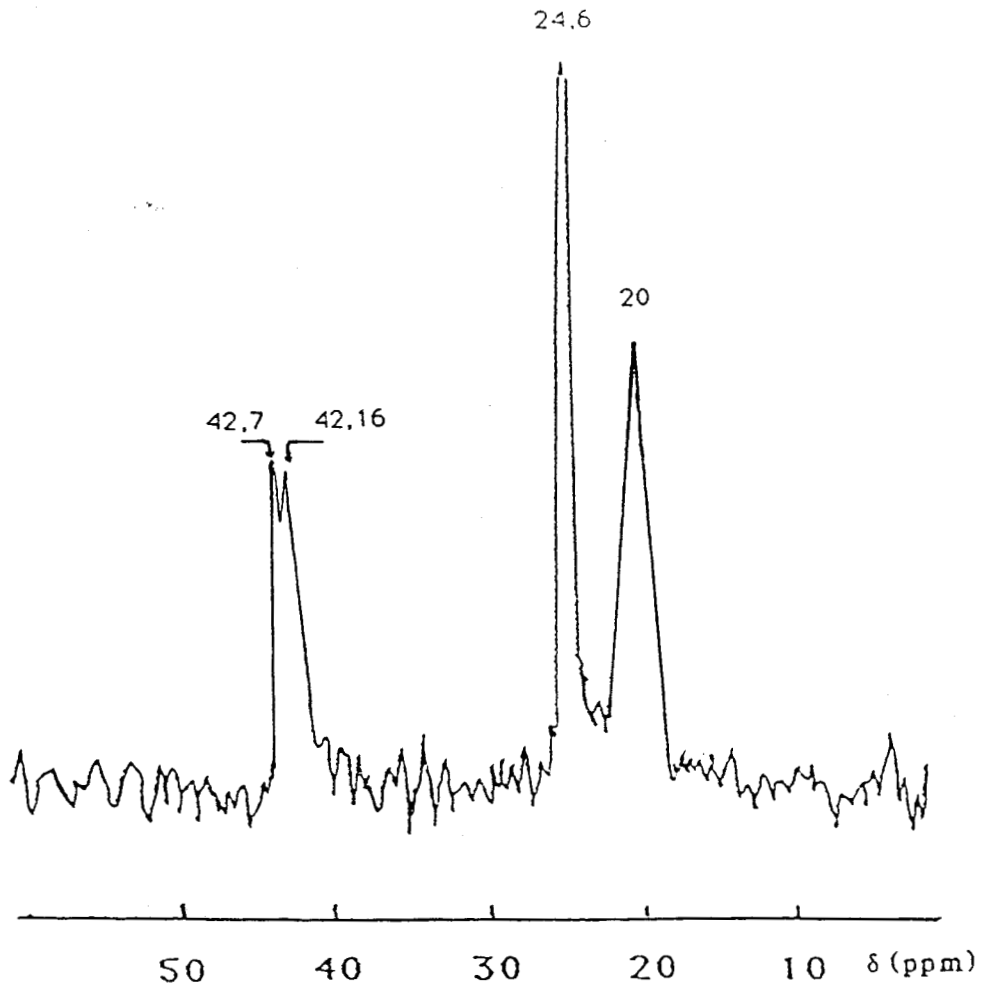


Figure (40) : spectre RMN du ^{13}C du PP après mise en forme.

spectres du PP et de (PP-PY-PER) respectivement avant et après la mise en forme). L'opération entraîne un certain nombre de modifications du spectre de PP (les attributions des absorptions dans l'i.-r. du PP isotactique sont données par référence à la Littérature (10,11,12,13)).

- les absorptions caractéristiques des modes de vibration des groupements aliphatiques dans le domaine: $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ sont moins bien définies. Il est généralement admis que cette modification correspond à la présence de nouveaux produits qui possèdent toujours ces groupements aliphatiques et qui résultent de la dégradation du polymère,

- les largeurs des absorptions correspondant aux modes de déformation des groupements aliphatiques (observées à 1370 cm^{-1} et dans la gamme spectrale : $1460-1470\text{ cm}^{-1}$) augmentent. Cette modification admet une explication semblable,

- apparition d'un signal attribuable à des groupements carbonyles conjugués ou liés à une oléfine (signal relativement large de maximum situé entre 1680 et 1700 cm^{-1}),

- apparition de plusieurs raies d'absorption dans les gammes spectrales $2500-2700$ et $3100-3200\text{ cm}^{-1}$ dont l'attribution est plus délicate.

Les spectres de (PP-PY-PER) présentent d'autres modifications (en particulier dans les domaines : $1000-1010$ et $1100-1500\text{ cm}^{-1}$). Leur interprétation est complexe. En effet, elles peuvent impliquer, outre la dégradation isolée de chacun des constituants, la réaction entre les additifs, le polymère et les additifs ou le polymère avec le produit de la réaction des additifs.

L'étude i.-r. vérifie donc que la mise en forme de la formulation conduit à une dégradation partielle de la matrice polymère, vraisemblablement par un processus thermo-oxydant. L'existence d'un tel processus implique la propagation du mécanisme radicalaire et, subséquemment, une concentration importante en radicaux libres. Cette concentration peut rester importante dans le matériau mis en forme après la trempe et donc être, comme proposé précédemment, responsable de la "fragilité" initiale du matériau lors d'un traitement thermique (préalablement mis en évidence par l'analyse thermogravimétrique).



Figure (41) : spectre i.-r. du PP : (a) pulvérulent et (b) après mise en forme.

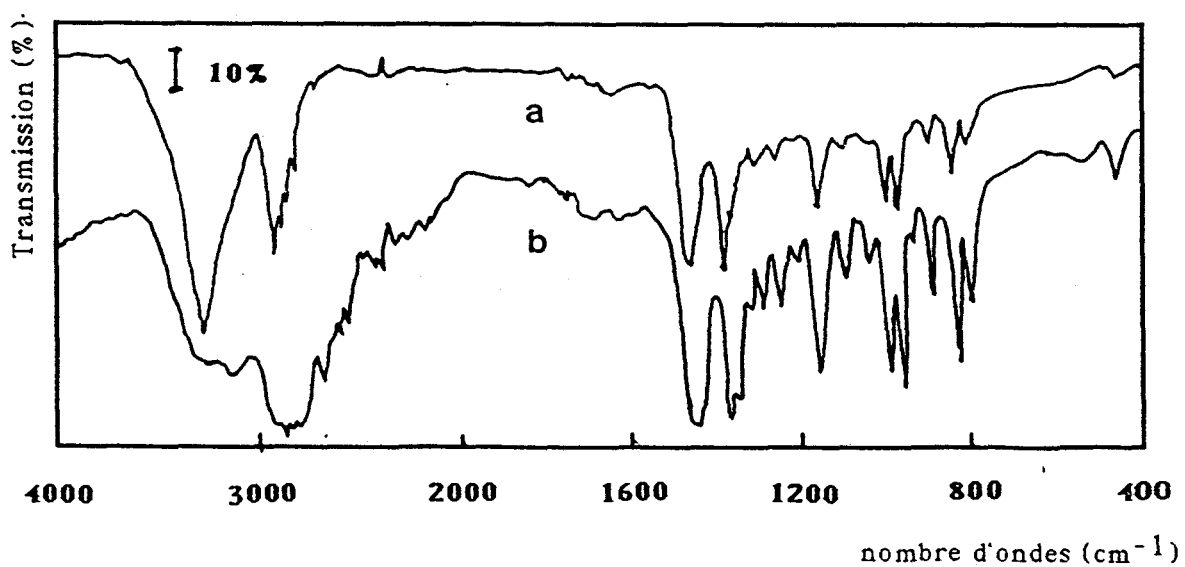


Figure (42) : spectre i.-r. du mélange PP-PY-PER : (a) pulvérulent et (b) après mise en forme.

Une étude complémentaire par R.P.E. confirme d'ailleurs l'apparition d'espèces radicalaires piégées dans le matériau lors de la mise en forme. Le spectre de PP présente alors un signal ($g = 2,02$ $\Delta H_{pp} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ T) peu intense correspondant à une concentration en espèces paramagnétiques de l'ordre de 10^{10} spin \times g⁻¹ (**Figure 43**).

En conclusion, cette étude confirme que la mise en forme du matériau va conditionner son comportement lors d'une élévation de température et, en conséquence, son comportement en présence du feu.

2-1-3- caractérisation spectroscopique de (PP-PY-PER) après traitement thermique isotherme

L'étude concerne les échantillons obtenus à 190, 300, 350 et 400°C, températures choisies car elles correspondent respectivement à la réaction entre les additifs, au début de la carbonisation de la formulation, au développement du processus d'intumescence et à la production du résidu "haute température" stable.

Les spectres de R.M.M. du ³¹P des solides sont présentés dans la (**Figure 44**), les signaux et leurs attributions sont reportés dans le Tableau 8

Le signal large et asymétrique présenté par l'échantillon traité à 190°C peut s'expliquer par la présence du phosphore dans un environnement de basse symétrie. Une comparaison avec le signal obtenu dans les mêmes conditions avec (PY-PER) montre qu'au signal attribué aux esters issus de la réaction entre les additifs se superpose un nouveau signal large dont la valeur du glissement chimique est centrée entre 40 et 80 ppm.

La formation d'une espèce phosphorée particulière autre qu'un ester est peu probable à la température du traitement. La modification du signal peut être attribuée à la présence de différents esters dont les spectres en solide présentent des constantes d'anisotropie différentes.

Le spectre RMN du ³¹P obtenu à 300°C montre l'existence d'un phénomène de condensation des espèces orthophosphates en polyphosphates (en majorité des pyrophosphates), par ailleurs observé lors du développement du matériau intumescent à partir de (PY-PER). Ces espèces pyrophosphates présentent un caractère acide marqué.

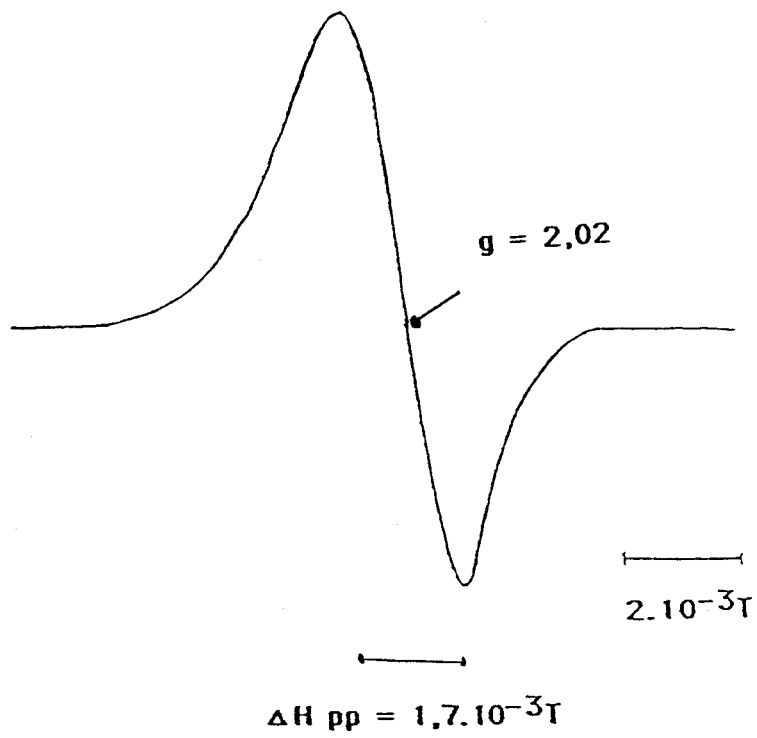


Figure (43) : spectre RPE du PP après mise en forme

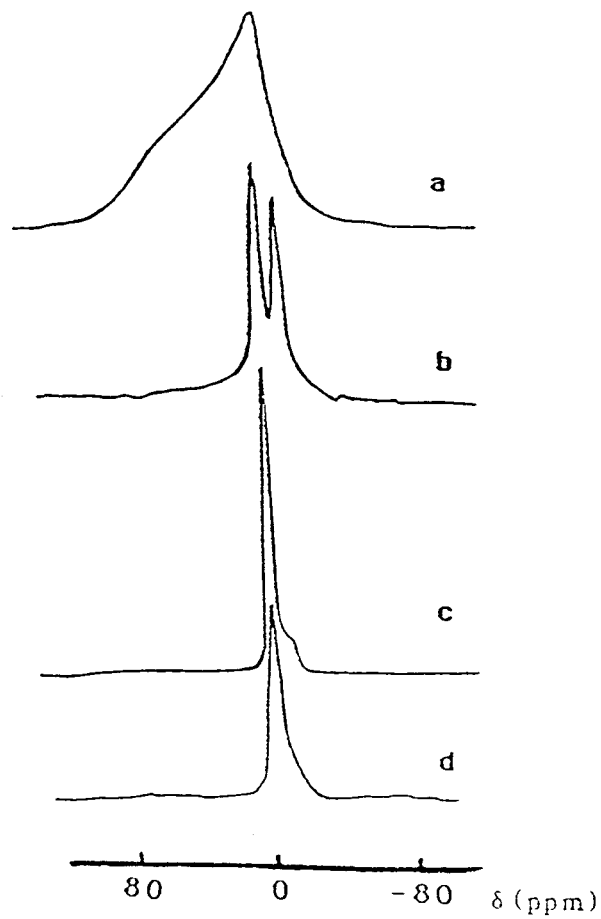


Figure (44) : spectres RMN du ^{31}P de (PP-PY-PER) traité 12h sous air à :
 (a) $T=190^{\circ}C$; (b) $T=300^{\circ}C$ et (c) $T=350^{\circ}C$ et (d) $T=400^{\circ}C$

Température (°C)	Espèces observées									
	Orthophosphates				Polyphosphates groupements terminaux			Polyphosphates groupements centraux		
	δ (ppm)	c.m (ppm)	F.W.H.M (Hz)	C(P) (%)	δ (ppm)	F.W.H.M (Hz)	C(P) (%)	δ (ppm)	F.W.H.M (Hz)	C(P) (%)
190		30	10330	100						
300	2,66		833	48	-8,8	1000	52			
350	2,32		667	80	-8,4 ⁱ	1333	20			
400	3		1200	100						
PP-PY-PER (L.O.I)	2,5		666	54,1	-9,26	650	34,2	-22,16	910	11,7

Tableau (8) : caractéristiques des spectres RMN du ³¹P de(PP-PY-PER), fonction de la température et après la séquence inflammation forcée-extinction,

(c.m) : centre de masse ; (δ) : déplacement chimique ; (F.W.H.M) : largeur à mi-hauteur
(C(P)) : pourcentage relatif du phosphore ; (i) déduit après traitement du spectre
dans l'hypothèse d'un signal lorentzien.

Par contre, les espèces phosphates présentes dans le matériau intumescent obtenu à partir de (PP-PY-PER) à $T=350^{\circ}\text{C}$, sont en majorité des orthophosphates acides. Il peut être proposé qu'un processus d'hydrolyse des espèces phosphates condensées, est favorisé par la présence d'eau dans le matériau. La formation d'eau résulte principalement de la dégradation thermo-oxydante du polymère.

A 400°C , les espèces phosphates condensées ne sont plus observées (100% des espèces sont des orthophosphates).

L'étude par spectroscopie i.-r. complète les informations sur le comportement du matériau aux températures caractéristiques. Les spectres correspondants sont présentés dans la (**figure 45**). Ils comportent des absorptions attribuées aux produits résultant de la réaction entre le PY et le PER, aux produits de la dégradation thermique de ces esters et au polymère après mise en forme. L'existence de ces signaux, préalablement commentés, ne sera pas discutée dans cette partie de l'étude.

La formulation traitée à 190°C ne présente pas l'ensemble des absorptions caractéristiques du polymère (en particulier, les signaux à 810 , 940 et 1300 cm^{-1} ne sont pas observés). Cette disparition s'explique bien plus par un recouvrement par les absorptions correspondant au mélange des additifs (et les produits de leur réaction) que par une éventuelle destruction ou modification du polymère. A cette température, le spectre montre une raie large centrée à 1720 cm^{-1} à laquelle se superpose une raie à 1760 cm^{-1} . La raie large peut être attribuée à des groupements carbonyles appartenant aux produits de la dégradation thermo-oxydante du PP (aldéhydes et cétones saturées). Le second signal est particulièrement intéressant: il peut être attribué aux groupements carbonyles de composés R-C(O)-O-R' ou R-C(O)-OOR' pour lesquels R et R' sont respectivement un groupement aryle et un motif hydrocarboné contenant un noyau aromatique (14). La présence de composés aromatiques parmi les produits résultant du traitement de (PY-PER) à 190°C a été préalablement proposée. L'introduction des additifs dans le polymère et la séquence mise en forme-traitement thermique favorisent donc la formation de ces précurseurs de carbonisation. Il est probable que les produits de dégradation du PP (éthyléniques, produits oxydés) participent à cette formation via un mécanisme par carbocation, l'acide de BRONSTED nécessaire étant un phosphate acide provenant de (PY-PER).

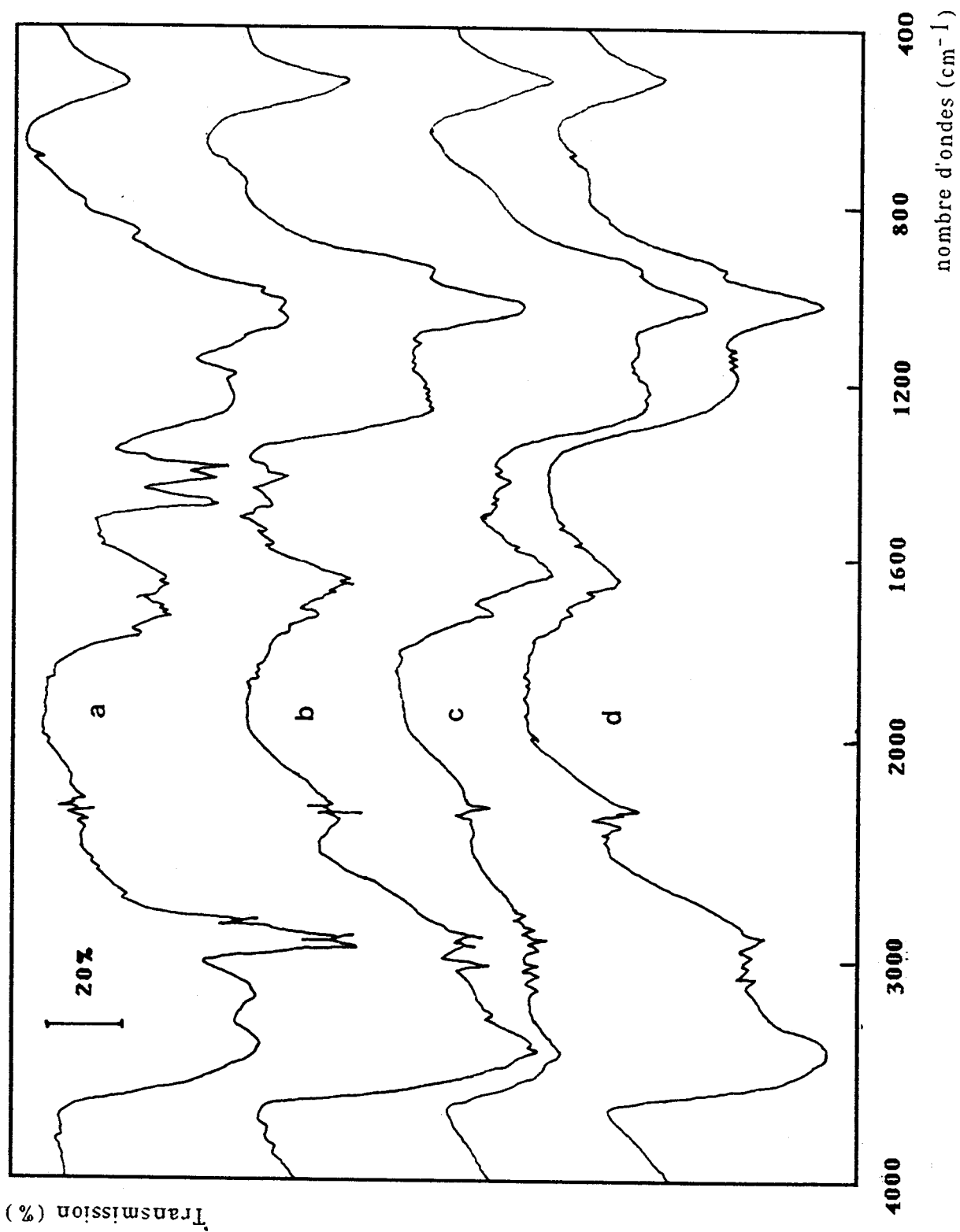


Figure (45) : spectres i.-r. du (PP-PY-PER) traité 12h sous air à : (a) T=190°C ; (b) T=300°C ; (c) T=400°C et (d) T= 480°C.

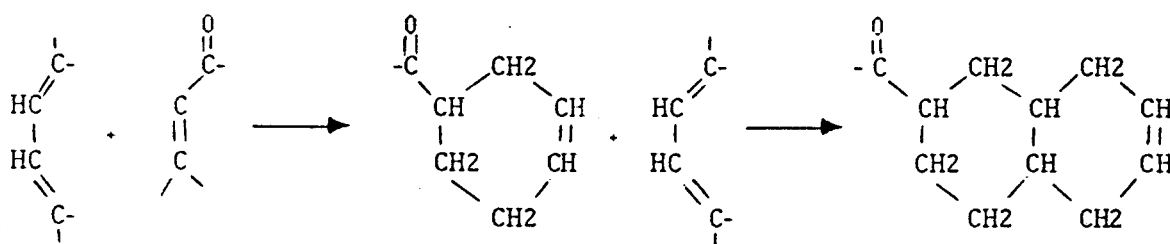
A 300°C, l'évolution du PP est vérifiée par l'atténuation des raies d'absorption des chaînes aliphatiques dans les gammes spectrales 2800-3000 cm^{-1} et 1450-1460 cm^{-1} .

Ces spectres ne laissent pas apparaître d'une manière nette les raies caractéristiques des différentes espèces aromatiques (700-900 cm^{-1} et 1100-1300 cm^{-1}). Néanmoins, nous ne pouvons rejeter leur présence. Ces dernières peuvent être, soit masquées par des bandes larges situées dans ces domaines de fréquence caractéristiques des espèces phosphates, soit en recouvrement avec des absorptions des espèces aromatiques différentes.

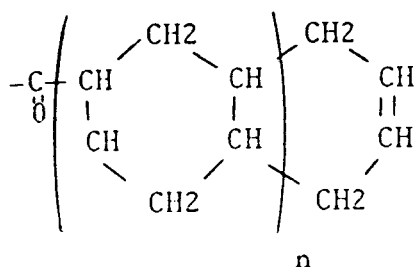
Aux températures supérieures, les spectres sont peu modifiés. Cette constatation implique que des chaînes aliphatiques restent fortement liées à la structure intumescence ou au résidu "haute température".

La contribution des produits de la dégradation thermo-oxydante du PP dans le revêtement protecteur peut être proposée selon plusieurs schémas réactionnels :

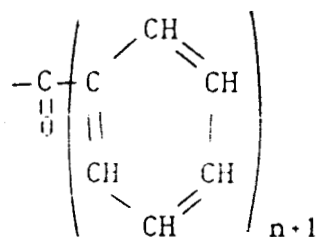
- réaction de type DIELS-ALDER entre une aldéhyde ou une cétone insaturée (produit de la décomposition thermo-oxydante du PP) et un diène conjugué (produit intermédiaire intervenant dans la formation des structures aromatiques à partir de (PY-PER)) :



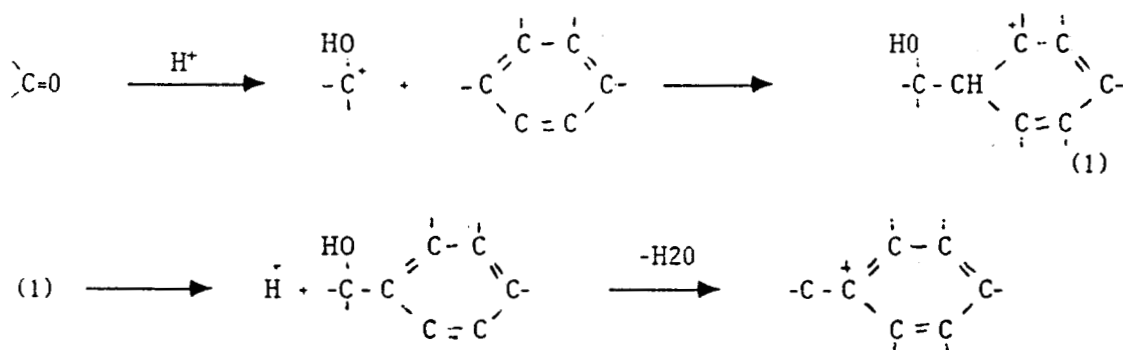
suivie d'une réaction de condensation entre cet oléfinique et les diènes qui conduit à la formation d'une structure condensée :



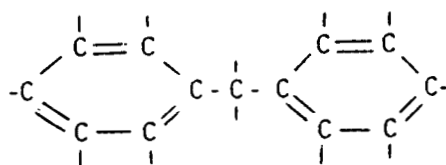
puis déshydrogénation éventuelle conduisant alors à une cétone ou une aldéhyde polyaromatique de type :



- réaction de condensation en présence d'acides de BRONSTED (ortho- ou pyrophosphates acides ou carbonium à la surface d'une structure polyaromatique) des cétones et des aldéhydes (produits de la dégradation du PP) avec des aromatiques (formés soit à partir de (PY-PER) soit par déshydratation de cétones ou d'aldéhydes α -éthyléniques résultant de la dégradation du PP) selon la séquence réactionnelle :

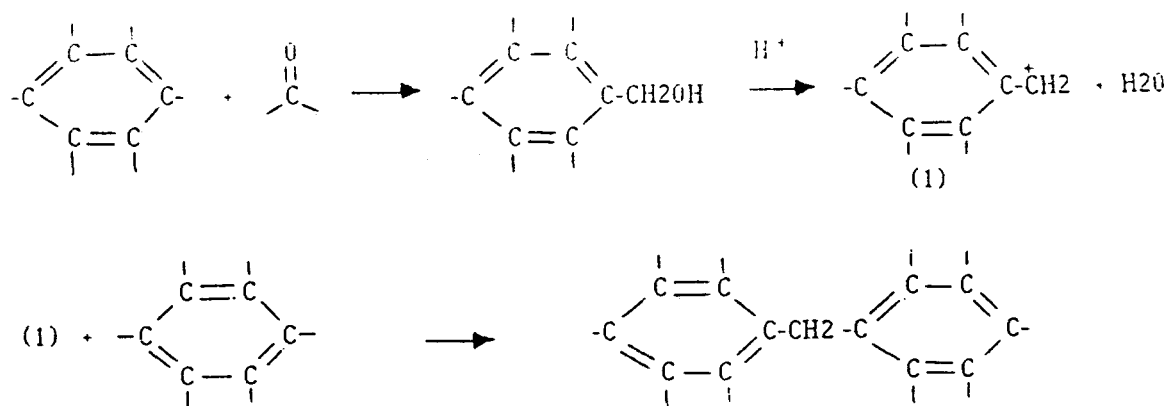


la réaction de ce carbocation avec un aromatique peut ensuite conduire au composé:



Le réactif initial permettant cette dernière étape est donc nécessairement un aldéhyde α -éthylénique.

- liaison de deux noyaux aromatiques par un pont méthylène via un mécanisme par carbocation faisant intervenir le formaldéhyde (produit de la décomposition thermo-oxydante du PP (15,16)) :



- condensation des éthyléniques (produits de la dégradation thermo-oxydante ou de la pyrolyse du PP) sur une structure polyaromatique par un mécanisme catalytique impliquant la présence d'un acide de BRÖNSTED (phosphates acides). Ce mécanisme est généralement retenu pour expliquer l'"encrassage" des catalyseurs de déshydrogénation ou de polymérisation des éthyléniques.

L'ensemble des produits formés peuvent à leur tour contribuer au développement de la structure carbonée via un mécanisme radicalaire aux températures supérieures. L'existence d'un tel mécanisme a été discuté au Chapitre II.

En résumé, l'étude spectroscopique des matériaux formés lors de la dégradation thermique de la formulation vérifie que les produits de dégradation du PP contribuent à la formation du matériau "carboné". Elle permet de proposer que la "fixation" de ces produits intervient par deux processus parallèles :

- par une réaction d'estérification entre les produits de dégradation thermo-oxydante et les espèces phosphates acides.

- par formation, dans une première étape, d'espèces aromatiques via la réaction des cétones et aldéhydes insaturées avec des produits résultant de

la réaction (ou de la dégradation) de (PY-PER) et, dans une seconde étape, par formation de structures polyaromatiques via un mécanisme radicalaire.

2-1-3- caractérisation spectroscopique du revêtement protecteur de (PP-PY-PER) dans les conditions du feu

L'étude concerne un matériau complexe. En effet, le profil de température dans le revêtement (présentée dans le Chapitre I) a montré qu'elle est comprise entre 225 et 500°C. Dans l'hypothèse où les mécanismes proposés précédemment sont généralisables, il peut être considéré que ce revêtement doit correspondre à un mélange contenant le matériau intumescent et le résidu "haute température" qui proviennent du traitement thermique de (PP-PY-PER), c'est à dire qu'il est constitué :

- d'esters provenant de la réaction entre PY et PER,
- d'espèces phosphates (éventuellement condensées et liées à des structures carbonées),
- de structures polyaromatiques provenant du traitement thermique de (PY-PER) (ou d'un processus de condensation-déshydrogénation des hydrocarbures issus de la dégradation du PP),
- et de chaînes aliphatiques issues de la dégradation du PP fixées par les espèces phosphates ou branchées sur les structures polyaromatiques.

Le spectre R.M.N. du ^{31}P dans le solide (**figure 46**) présente trois bandes isotropes parfaitement définies qui peuvent être attribuées à des espèces orthophosphates et à un mélange de polyphosphates dans lequel 23,5% des noyaux phosphore appartiennent à des espèces pyrophosphates (le Tableau 8 rassemble les caractéristiques des signaux et leurs attributions).

La comparaison avec les spectres obtenus avec les matériaux résultant des traitements thermiques de (PY-PER) met en évidence :

- une teneur en esters (qui se forment par réaction entre PY et PER) faible voire nulle. En effet, le signal correspondant, large et asymétrique (c.m. à environ 30 ppm) n'est pas observé,
- le caractère acide des orthophosphates et des groupements terminaux des chaînes des polyphosphates prouvé par les valeurs de leurs glissements chimiques. Ce caractère est nettement plus marqué que celui des espèces obtenues avec (PY-PER) seul .

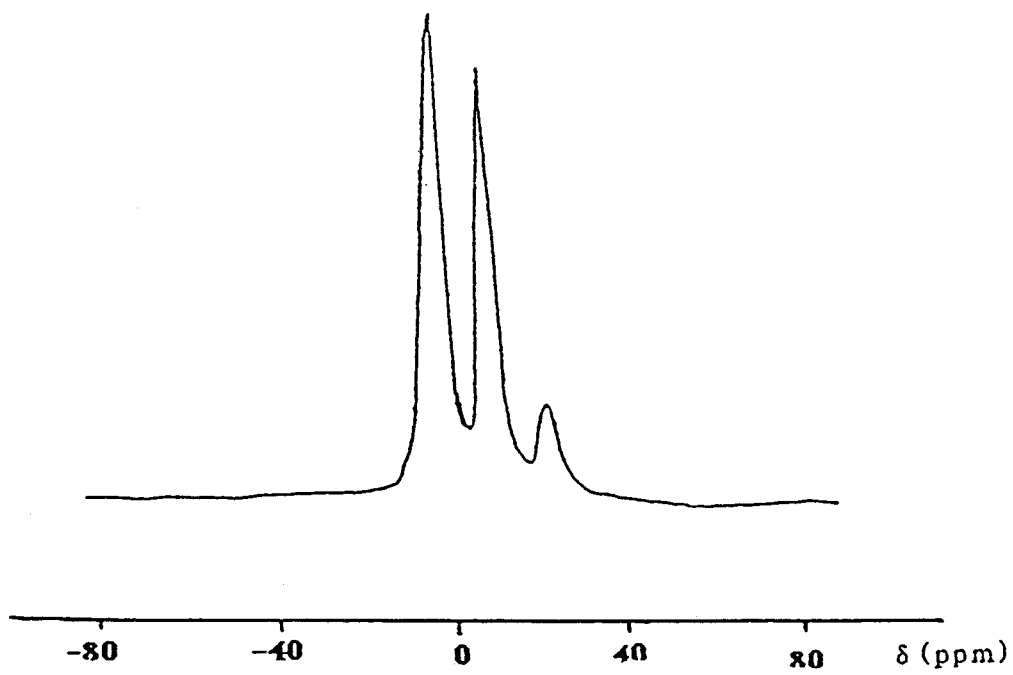


Figure (46) : spectre RMN du ^{13}P de(PP-PY-PER) après la séquence inflammation forcée-extinction.

La disparition des esters, issus de (PY-PER), du matériau peut s'expliquer par leur hydrolyse : la formation du revêtement se produit en effet lorsque la dégradation thermo-oxydante du polymère commence, ce dernier processus correspond à un dégagement important d'eau qui réagit avec les esters pour donner des espèces acides.

En résumé, l'étude R.M.N. du ^{31}P prouve la présence d'espèces phosphates acides, en majorité peu condensées (au moins 88 % de ces espèces sont des ortho- ou des pyrophosphates) dans le revêtement protecteur. Par ailleurs, elle montre que les processus de déshydratation ou de condensation des phosphates ne conduisent pas aux oxydes de phosphore ou aux produits de leur hydrolyse partielle (caractérisés dans les conditions d'analyse par un signal large entre -50 et 100 ppm), bien que les températures mesurées dans le revêtement sont suffisantes pour que le processus de formation des oxydes se produise.

La réactivité des espèces phosphates acides peu condensées avec des produits résultant de la dégradation du PP et leur participation à la formation et à la stabilité du revêtement carboné ont été préalablement discutées. L'étude RMN ne permet cependant pas de mettre en évidence des espèces phosphates liées à la structure carbonée ou à des chaînes hydrocarbonées provenant de la décomposition du PP.

Par contre le spectre i.-r. du revêtement (**figure 47**) présente les bandes d'absorptions caractéristiques des espèces phosphocarbonées (bande d'absorption centrée à 1000 cm^{-1} et la large bande entre 1300 et 1100 cm^{-1} (17), en recouvrement avec les absorptions caractéristiques des groupements aliphatiques de la chaîne du PP, ces groupements appartiennent aux produits d'oxydation).

le spectre i.r. montre, par ailleurs, qu'au moins une partie des produits provenant de la dégradation du polymère conserve les motifs du polymère. En effet il présente les absorptions attribuables aux vibrations de valence des C-H des groupements méthylènes entre 3000 et 2800 cm^{-1} .

La présence de plusieurs raies dans le domaine ($700-900\text{ cm}^{-1}$) ne peut être attribuée sans ambiguïté à des structures polyaromatiques (domaine parallèlement caractéristique des différentes liaisons phosphore-oxygène), toutefois la présence de plusieurs bandes d'absorption peu intenses dans

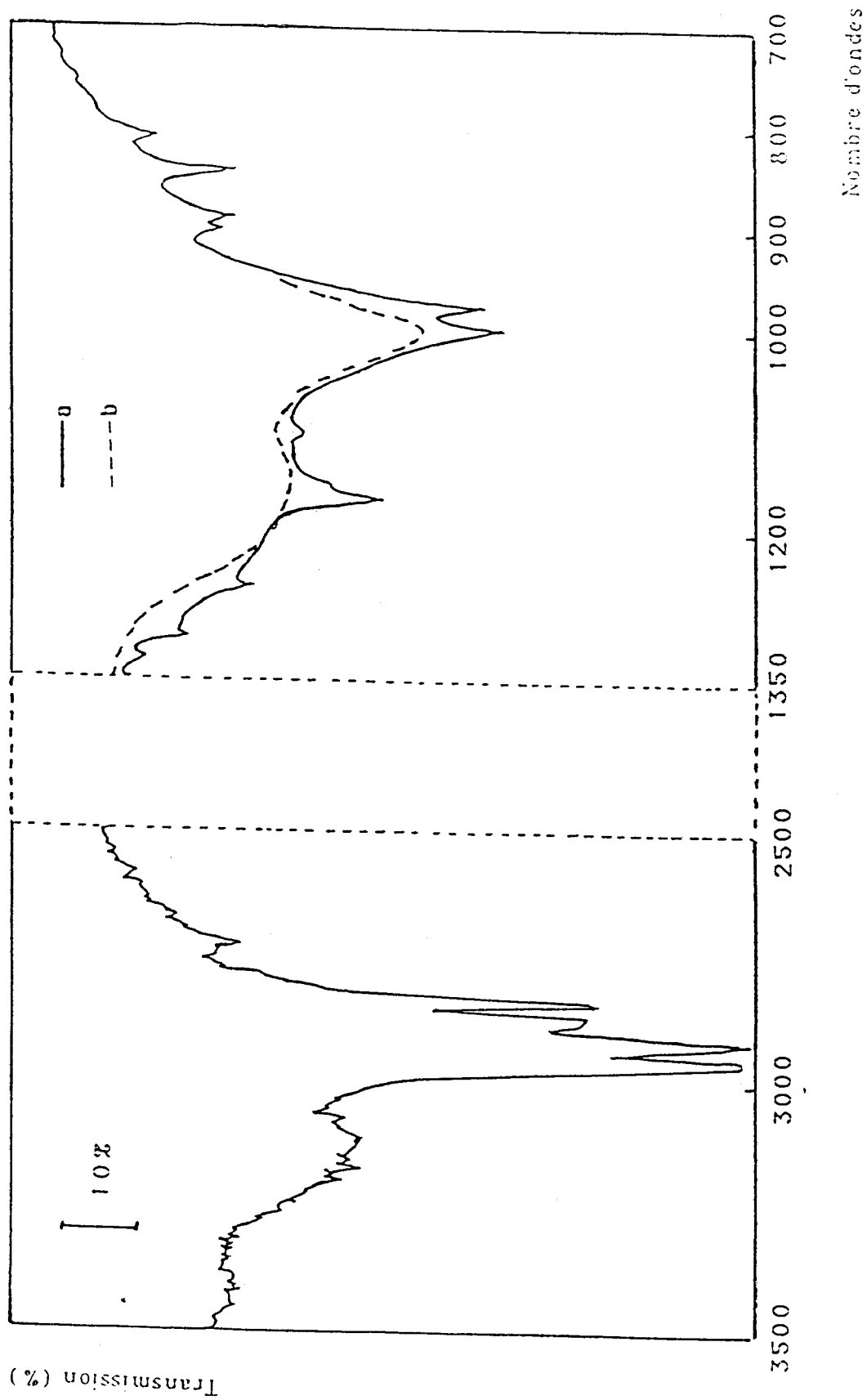


Figure (47) : spectres i.r. : (a) formulation après la séquence inflammation forcée-extinction
et (b) espèces phosphates liées à la structure carbonée .

la gamme spectrale : $3200-3060\text{ cm}^{-1}$ implique la présence de ces structures polyaromatiques et éventuellement celle de structures possédant des liaisons oléfines conjuguées .

L'existence d'hydrocarbures possédant des groupements carbonyles est, de plus, prouvée par la présence de plusieurs bandes fines, peu intenses et en recouvrement dans la gamme $1750-1680\text{ cm}^{-1}$.

Finalement, la présence d'ions ammonium de faible symétrie est prouvée par la bande d'absorption à 1460 cm^{-1} et la bande large centrée à 3140 cm^{-1} . Un rôle joué par ces ions dans la conservation des chaînes des polyphosphates (réaction de NH_3 avec les acides phosphoriques) et dans la formation du revêtement carboné (formation d'hétérocycles contenant de l'azote, susceptibles d'être des précurseurs d'une structure polyaromatique (18,19)) ne peut être écartée. Ce rôle n'a pas été caractérisé dans la présente étude, il mériterait d'être précisé. En effet, il est fort probable que l'ammoniac provenant de la décomposition du PY et de la réaction entre PY et PER est tout autant un réactif qu'un agent de gonflement dans le processus d'intumescence (20).

Le résultat original de l'étude est la vérification de la présence dans le revêtement de produits qui présentent le motifs de la chaîne du polymère.

Le spectre R.M.N. du ^{13}C du solide à l'angle magique (**figure 48**) confirme par ailleurs la présence de ces espèces hydrocarbonées. Il présente, en effet, les trois glissements chimiques à 19,8 ppm, 24,5 ppm 42,05 et 42,7 ppm caractéristiques respectivement des carbones des groupements CH_3 , CH et CH_2 du PP (21,22) sans modification notable des intensités relatives. Les signaux attribuables à des structures oléfiniques ou polyaromatiques ne sont pas mis en évidence. Toutefois le mode d'acquisition du spectre par polarisation croisée peut expliquer l'inexistence des signaux attribuables aux structures polyaromatiques lorsque les taux d'aromaticité et de condensation des structures sont élevés. L'absence de signaux imputables aux carbones éthyléniques peut être expliquée en considérant, que la participation des produits de dégradation du PP dans le revêtement s'effectue par l'intermédiaire de cette liaison .

En conclusion, l'étude confirme que la propriété "retard au feu" de la formulation est obtenue non seulement par le développement du revêtement intumescent protecteur formé à partir des additifs mais aussi par une diminution de la teneur en gaz inflammables dégagés. Le maintien d'une partie des volatils qui se forment lors de la dégradation du PP est assuré par

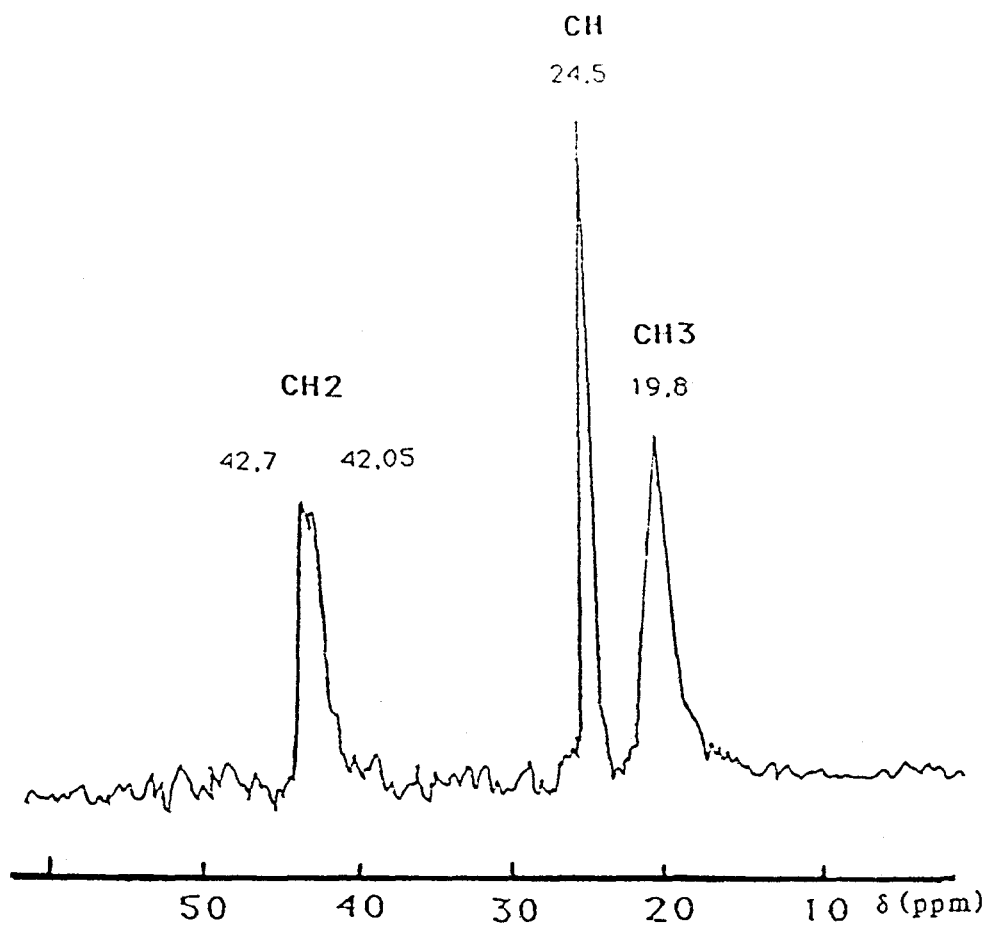


Figure (48) : spectre RMN du ^{13}C de (PP-PY-PER) après la séquence inflammation forcée -extinction.

une réaction principalement des cétones, des aldéhydes et, éventuellement des éthyléniques avec les espèces actives présentes dans le matériau intumescent. La nature de ces espèces actives doit être précisée.

III-2-2- Comparaison des comportements thermiques des systèmes intumescents (PPA-PER) et (PY-PER) dans des formulations à base de PP

Une étude comparative des systèmes (PP-PY-PER) et (PP-PPA-PER) (PPA: Exolit 422, HOECHST), réalisée au Laboratoire (5.23), montre que le mécanisme de formation des revêtements protecteurs intumescents semble se développer via des intermédiaires identiques. Toutefois, les performances "retard au feu" du système (PP-PY-PER) apparaissent comparativement supérieures.

L'analyse phénoménologique des "comportements" des deux formulations présentées dans cette partie de l'étude a pour objectif de dégager les différences dans les évolutions des deux systèmes (PY-PER) et (PPA-PER) lors d'un traitement thermique, et de deux formulations (PP-PY-PER) et (PP-PPA-PER) lors d'un traitement thermique ou placées dans les conditions du feu.

2-2-1- Comparaison des performances "retard au feu"

L'évolution des valeurs du LOI des formulations PP-PPA-PER en fonction de la teneur en PPA (la charge en additifs choisie correspond à (20 % massique), présentée dans la **figure 49.b**, confirme l'existence d'un effet de synergie (la valeur optimale du LOI: 25 % correspondant au mélange de rapport pondéral PPA/PER = 3.). Ce résultat montre que la meilleure performance "retard au feu" est obtenue, à taux de charge égal, avec (PP-PY-PER).

Les résultats présentés dans la suite de l'étude seront limités à ceux obtenus avec le mélange (PPA-PER) de rapport pondéral PPA/PER = 3 et la formulation (PP-PPA-PER) dont le rapport des constituants est : PP/PPA/PER = 80/15/5 .

2-2-2- Comportement thermique de (PPA-PER)

L'analyse thermogravimétrique du mélange (**figures 50 et 51**) caractérise les trois domaines observés avec (PY-PER):

- aux températures inférieures à 290°C, une réaction entre les additifs (estérification avec perte de NH₃ et H₂O) prend place,

- dans le domaine 290 < T < 350°C, le développement d'un processus d'intumescence est observé (le matériau correspondant sera nommé **matériau intumescent** dans cette partie de l'étude),

- aux températures supérieures, la formation d'un résidu charbonneux non expansé (**résidu "haute température"**) relativement stable entre 450 et 650°C, est mis en évidence.

Il peut être remarqué que les quantités de matériau intumescent et de résidu "haute température" issus de (PPA-PER) sont inférieures à celles obtenues avec (PY-PER).

Une étude similaire conduite sous inerte confirme l'existence des trois domaines et montre que les quantités de matériaux intumescent sont alors égales à celles obtenues sous air. Ce résultat vérifie que l'oxygène ne joue aucun rôle dans le développement du matériau intumescent à partir des additifs, quel que soit le système polyphosphate- PER utilisé.

2-2-3- Etude spectroscopique du comportement thermique de (PPA-PER)

Des exemples typiques de spectres du ³¹P dans les solides obtenus lorsque le mélange est traité à des températures appartenant à chacun des trois domaines caractéristiques sont reportés dans la **figure 52**.

Les spectres obtenus dans les domaines de basses et de hautes températures sont différents de ceux enregistrés avec (PY-PER) dans les domaines correspondants. Les caractéristiques des signaux et leurs attributions sont rapportées dans le tableau 9

Lorsque que (PPA-PER) est traité entre 200 et 290°C, l'échantillon présente un signal large asymétrique qui peut être attribué à des esters qui se forment sans rupture de la chaîne polyphosphate initiale.

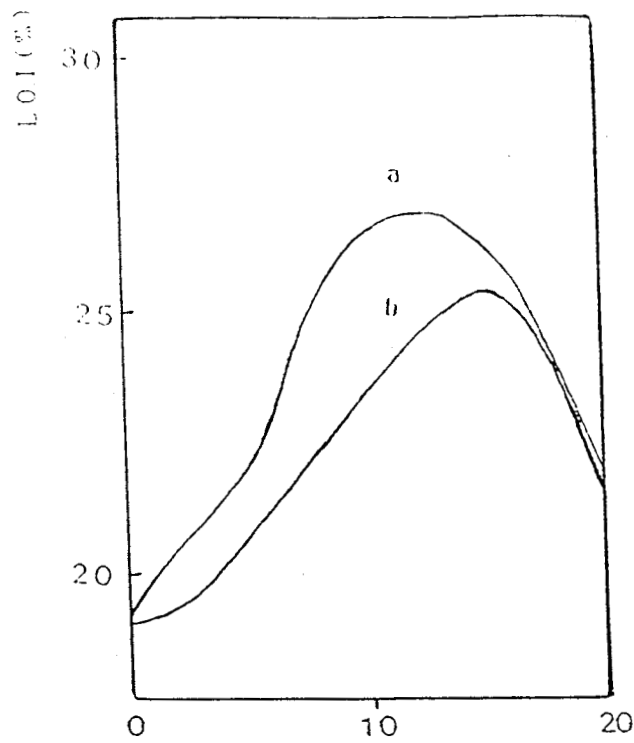


Figure (49) : évolution des valeurs du (L.O.I) avec la teneur en (PY) (a) et (PPA) (b) respectivement dans (PP-PY-PER) et (PP-PPA-PER)

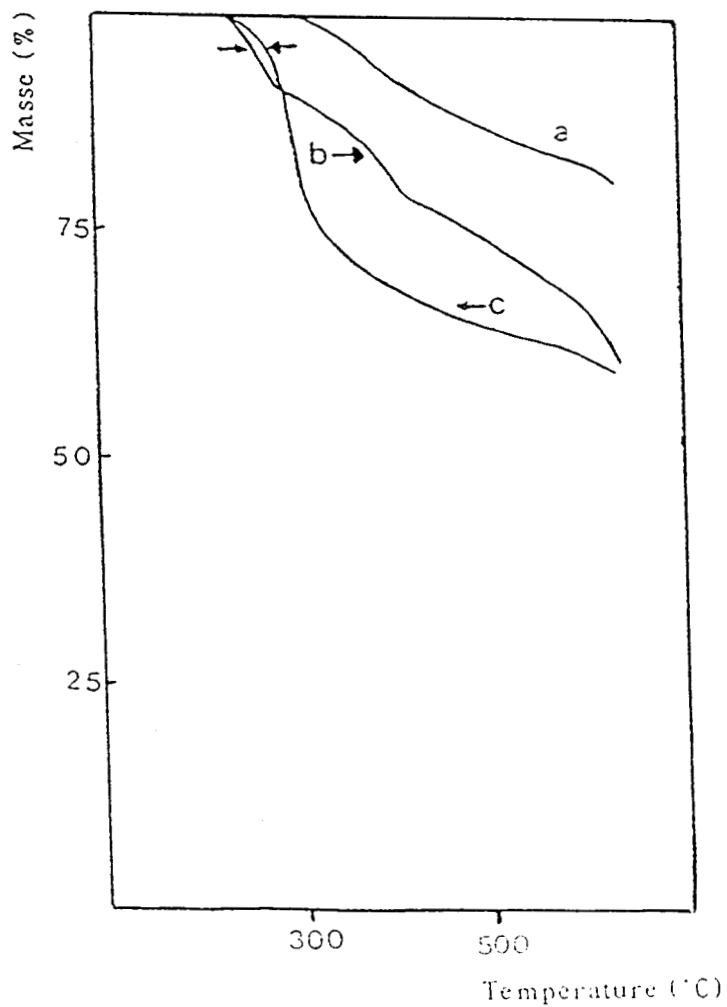


Figure (50) : analyse thermogravimétrique sous air de : (a) (PPA), (b) (PPA-PER) et (c) courbe calculée pour (PPA-PER) selon l'équation (2).

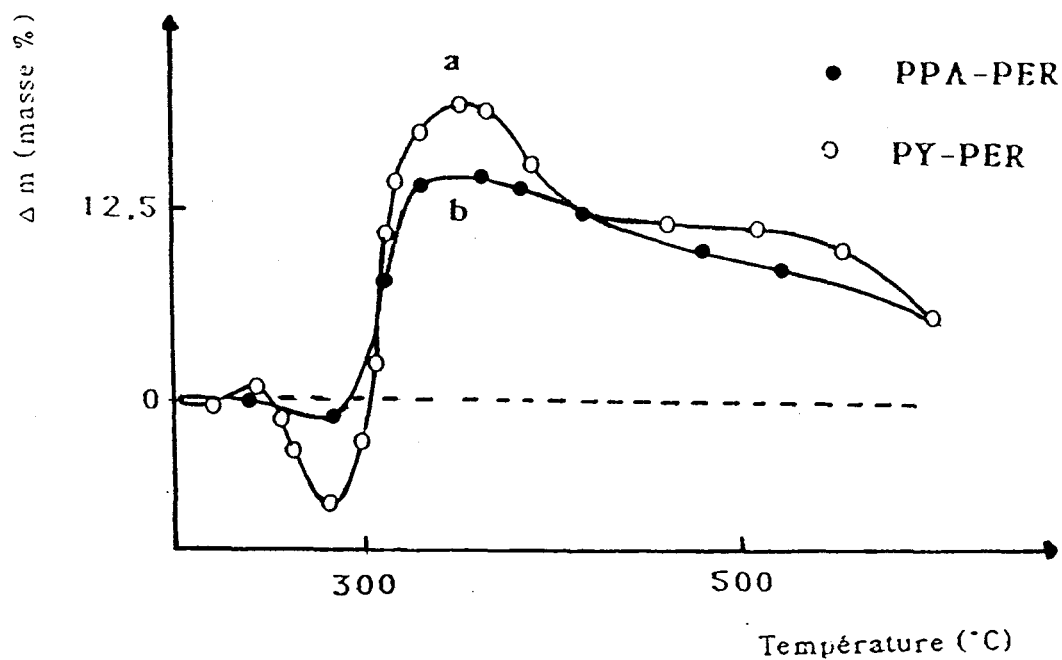


Figure (51) : courbe de différence calculée à partir des analyses thermogravimétriques sous zéro : (a) $(\Delta M((\text{PY-PER})\text{T})\text{E} - \Delta M((\text{PY-PER})\text{T})\text{C} = f(T^{\circ}))$ et (b) $(\Delta M((\text{PPA-PER})\text{T})\text{E} - \Delta M((\text{PPPA-PER})\text{T})\text{C} = f(T^{\circ}))$

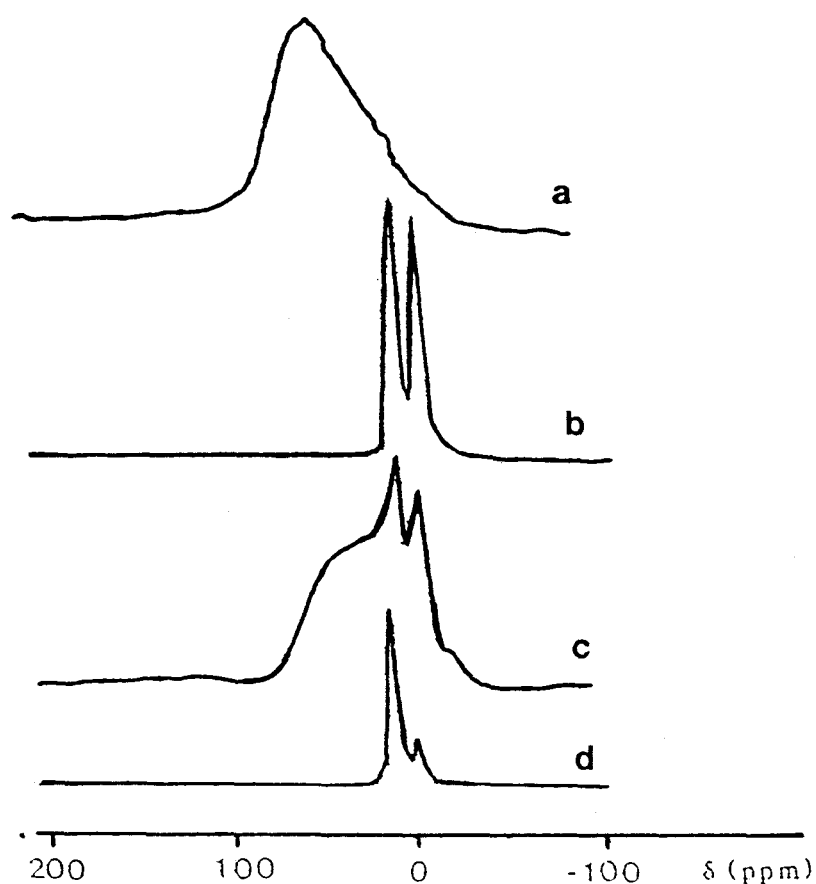


Figure (52) : spectres RMN du ^{31}P de (PPA-PER) traité 12h à : (a) $T=280^{\circ}\text{C}$ (b) $T=350^{\circ}\text{C}$, (c) $T=420^{\circ}\text{C}$ et (PP-PPA-PER) après la séquence inflammation forcée-extinction.

Température (°C)	Espèces observées											
	Espèces condensées ou asymétriques			Orthophosphates			Polyphosphates groupements terminaux			Polyphosphates groupements centraux		
	c.m (ppm)	F.W.H.M (Hz)	C(P) (%)	c.m (ppm)	F.W.H.M (Hz)	C(P) P (%)	δ (ppm)	F.W.H.M (Hz)	C(P) P (%)	δ (ppm)	F.W.H.M (Hz)	C(P) P (%)
280	^a 38	966	100									
350				2,17	600	44,4	-10,3	813	49,4	-23 ⁱ	1500	6,1
430	^a 33	980	76,6 ⁱ	5	1300	15,5 ⁱ	-6,7	1370	7 ⁱ	-22 ⁱ	1300	0,8 ⁱ
PP-PPA-PER (L.O.I)				1,66	670	75	-9,63	830	18	-22	1420	<7

Tableau (9) : caractéristiques des spectres RMN du ^{31}P de (PPA-PER) traité 12h sous air, fonction de la température et (PP-PPA-PER) après la séquence inflammation forcée-extinction.

(c.m) : centre de masse ; (δ) : déplacement chimique ; (F.W.H.M) : largeur à mi-hauteur
(C(P)) : pourcentage relatif du phosphore ; (a) : signal anisotropique ; (i) déduit après
traitement du spectre dans l'hypothèse d'un signal lorentzien.

L'étude de ces matériaux après mise en solution, prouve sans ambiguïté l'existence de la réaction d'estérification. En effet, si les esters résultant ne sont pas solubilisés dans le DMSO-D₆ (alors que ceux provenant de la réaction de PY et PER le sont), le spectre obtenu avec les échantillons en solution dans D₂O caractérise au moins un ester de l'acide orthophosphorique (quintuplet: $\delta = -1,84$ ppm, $J_{P-H} = 11,3$ Hz) qui résulte de la rupture des motifs P-O-P du polyphosphate par hydrolyse lors de la mise en solution (5).

Les comportements différents de (PY-PER) et (PPA-PER), observés dans ce domaine de température, peuvent être expliqués par les propriétés physico-chimiques différentes des deux phosphates d'ammonium (températures de début de décomposition différentes, températures de fusion différentes (fusion du PY mesurée: 166°C, alors que PPA reste un solide jusqu'à sa décomposition)) qui conduisent à des réactivités différentes avec le PER.

Dans le domaine de températures correspondant au développement du matériau intumescent (290-350°C), les espèces observées sont principalement des orthophosphates et des pyrophosphates. La quantité de phosphate condensé (pyro- ou polyphosphates) est néanmoins supérieure à celle formée avec (PY-PER). Le spectre RMN des matériaux en solution dans D₂O caractérise:

- une espèce orthophosphate acide ($\delta = 1,13$ ppm, 58,7 at. %),
- deux espèces pyrophosphates neutres ($\delta = -4,32$ et $-5,07$ ppm, traces),
- trois raies à ($\delta = -10,73$; $-10,84$ et $-11,23$ ppm, 47,1 % atomique) attribuables aux différents groupements terminaux (pyro et (ou) polyphosphates) à caractère acide,
- et une raie à ($\delta = -24,66$ ppm, 4,7 % atomique) caractéristique d'un groupement central d'un polyphosphates.

Le spectre en solution dans le DMSO-D₆ (**figure 53**) présente deux glissements chimiques à $\delta = -14,54$ et $\delta = -15,01$ ppm (4 % des ³¹P) qui peuvent être assignés respectivement aux orthophosphates PO₄(RΦ₂) et PO₄Φ₃ (R: groupement alkyle et Φ: groupement phényle). Leur présence dans (PPA-PER), corrobore le mécanisme proposé précédemment (24), elle permet d'expliquer la formation du matériau carboné intumescent via la formation d'intermédiaires aromatiques.

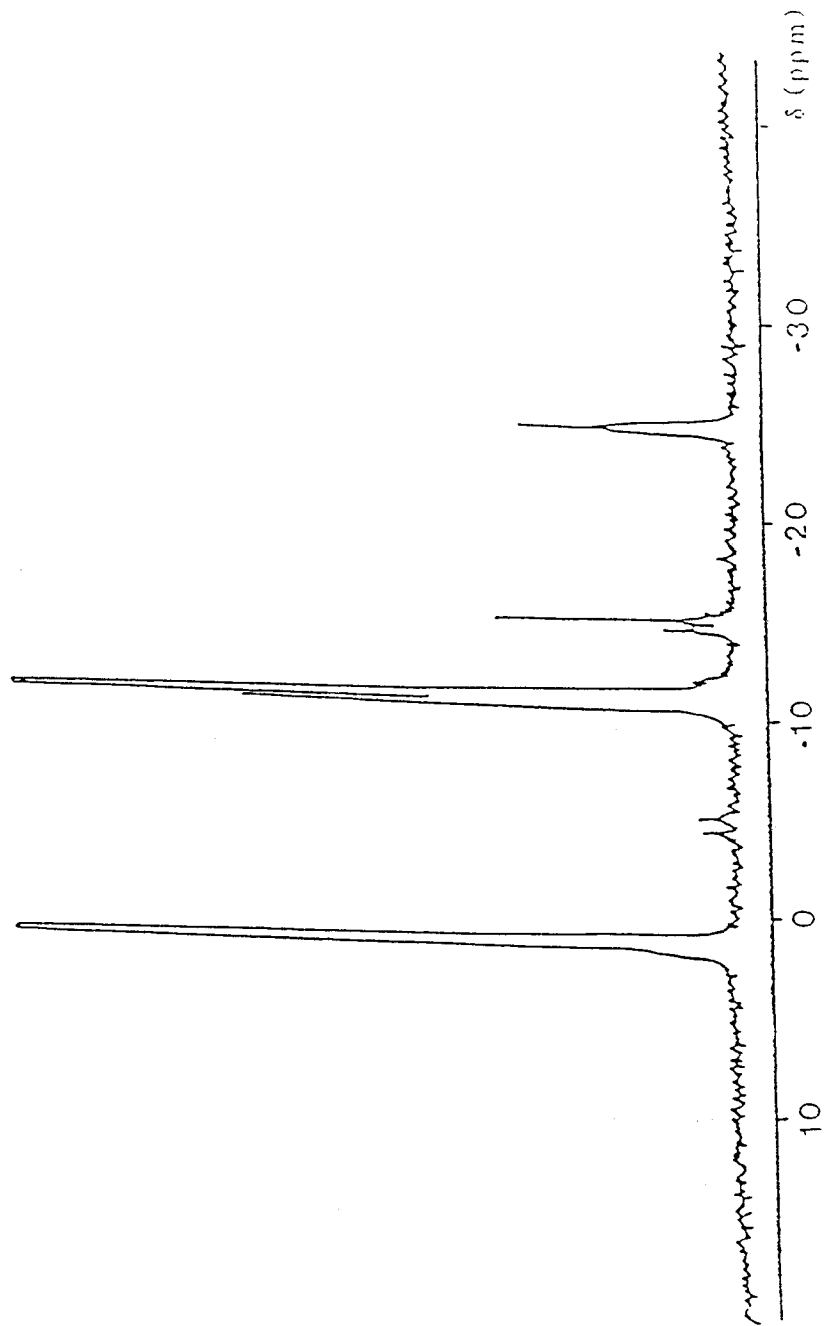


Figure (53) : spectre RMN du ^{31}P (solution dans le DMSO-D_6) de (PPA-PER) traité 12h sous air à 280°C .

Lorsque le matériau intumescent se dégrade ($T > 350^{\circ}\text{C}$), les espèces ortho- et pyrophosphates ne représentent plus qu'une faible partie des composés phosphorés détectés alors qu'elles sont majoritaires dans le matériau correspondant issu de (PY-PER). Par ailleurs, seules des traces de polyphosphate à longue chaîne sont mises en évidence. Ces trois espèces phosphorées disparaissent quand la durée du traitement isotherme est longue ou quand la température du traitement augmente. Dans ces conditions, le spectre met en évidence un signal large et anisotrope, jamais observé avec (PY-PER), dont l'attribution est délicate.

Une étude R.M.N. comparative avec l'oxyde de phosphore vérifie la formation d'une structure similaire à la structure de type cage de P_4O_{10} (le spectre i.-r. de ce matériau confirme ce résultat).

L'étude en solution ne permet pas de caractériser des composés organophosphorés, les seules espèces phosphorées mises en évidence sont un orthophosphate acide ($\delta = 0,54 \text{ ppm}$) et des polyphosphates (plusieurs groupements terminaux acides ($-12,4 < \delta < -10,4 \text{ ppm}$) et groupements centraux ($-25,8 < \delta < -23,4 \text{ ppm}$)). Ces dernières espèces peuvent être formées par hydrolyse des chaînes P-O-P des produits qui composent le résidu "haute température". Ces résultats montrent finalement que la composition et la nature des revêtements carbonés est fonction des phosphates utilisés comme additifs : les valeurs de δ et de D.W.H.M. différentes observées avec les espèces phosphates peu condensées impliquent en particulier des liaisons différentes de ces espèces avec le matériau carboné.

Les signaux observés en RPE présentent les mêmes caractéristiques que ceux observés avec (PY-PER), en particulier une valeur ($g = 2,00$) caractéristique des radicaux libres piégés dans une structure polyaromatique (25,26). Ce résultat montre que le traitement thermique de (PPA-PER), conduit comme dans le cas de (PY-PER) à la formation d'une structure carbonée (24). Une comparaison entre les concentrations en espèces paramagnétiques dans (PPA-PER) et (PY-PER) en fonction des températures de traitement (**figure 54**) montre que ces concentrations sont d'un même ordre de magnitude lorsque $T > 280^{\circ}\text{C}$. Par contre aux températures inférieures, les courbes montrent que le processus de carbonisation de (PPA-PER) est plus important que celui de (PY-PER). La caractérisation des précurseurs et une étude structurale des produits de carbonisation serait

interessante car elle permettrait de comparer l'évolution des propriétés physico-chimique des matériaux en fonction de la température .

En résumé, l'étude comparative confirme que les matériaux intumescents sont des structures de carbone qui supportent des espèces phosphates, principalement des orthophosphates et des pyrophosphates acides. Quand ces matériaux intumescents se décomposent pour donner naissance à un résidu non expansé, les répartitions des espèces phosphorées sont très différentes : avec (PY-PER), un processus de condensation peu important conduit aux pyrophosphates acides alors qu'une dégradation des espèces phosphate de (PPA-PER) conduit à la formation d'espèces condensées qui possèdent une structure proche de celle de P_{4010} partiellement hydrolysé

2-2-4- Etude du comportement thermique de (PP-PPA-PER)

L'analyse thermogravimétrique (**figures 55 et 56**) met en évidence trois domaines de températures:

- entre 200 et 305°C, une dégradation de la formulation est observée. Ce processus a été préalablement observé et discuté lors de l'étude de (PP-PY-PER).

- dans le domaine 305-400°C, une protection du système, liée à la formation d'un bouclier carbonneux et expansé (**revêtement intumescent**) sur la "surface" de l'échantillon, est observée. Dans les conditions expérimentales choisies, le pourcentage du polymère n'ayant pas participé au processus de dégradation thermooxydante (de l'ordre de 60% massique) est comparable à celui mesuré avec (PP-PY-PER),

- aux températures supérieures, l'effet protecteur décroît. La courbe de différence montre les produits de dégradation du polymère ne forment pas de composés stables par réaction avec les additifs ou leurs produits de dégradation (contrairement au système (PP-PY-PER)). Le résidu "**haute température**" observé provient dans ce cas essentiellement des additifs.

Les comportements différents des deux formulations, lors d'un traitement thermique aux $T > 400^\circ\text{C}$, peuvent en première analyse expliquer le classement des LOI. En effet, dans le cas de (PP-PPA-PER), la totalité des produits de dégradation du PP sont volatils et, de ce fait, sont susceptibles de

contribuer au maintien de la flamme et comparativement d'augmenter la quantité de chaleur transférée de la flamme vers le matériau.

La différence des comportements thermiques des deux formulations peut, par ailleurs, expliquer les différences observées entre les profils de température mesurés "dans la surface" des deux formulations dans des conditions de combustion forcée (**figure 57**). Ces différences sont:

- une augmentation comparativement brutale de la température (de 220 à 310°C) à l'interface entre la matrice et le bouclier carbonneux. Ce résultat implique que la décomposition du polymère dans le système (PP-PPA-PER) est plus rapide que dans (PP-PY-PER) (la différence de température est de l'ordre de 90°C).

- La température maximum de stabilité du revêtement protecteur mesurée est de l'ordre de 420°C alors qu'elle est de 550°C pour le système (PP-PY-PER).

Ce dernier résultat doit être discuté en prenant en compte les études des dégradations thermiques des mélanges d'additifs et des formulations. A "l'interface polymère-revêtement de carbone", les températures mesurées correspondent respectivement au domaine de formation des esters dans (PP-PY-PER) et au domaine de carbonisation par décomposition des esters dans (PP-PPA-PER). Dans le cas particulier de (PP-PPA-PER), les températures mesurées dans le matériau protecteur correspondent au domaine de stabilité du revêtement intumescent. Il est donc montré que avec (PP-PPA-PER), le résidu "haute température" qui se forme à partir du matériau intumescent ne joue pas un rôle significatif dans la protection de la formulation.

Les différences de comportements sont corroborés par les résultats de l'étude R.M.N. des revêtements obtenus dans les conditions de combustion forcée avec les deux formulations. Dans ces conditions, la répartition des espèces phosphates dans le revêtement formé à partir de le matériau issu de (PP-PPA-PER) correspond à celle observée après le traitement isotherme de (PPA-PER) uniquement dans le domaine d'existence du revêtement intumescent (290-350°C). Les espèces phosphates observées dans (PPA-PER) à haute température ne sont pas mises en évidence dans le revêtement protecteur issu de (PP-PPA-PER).

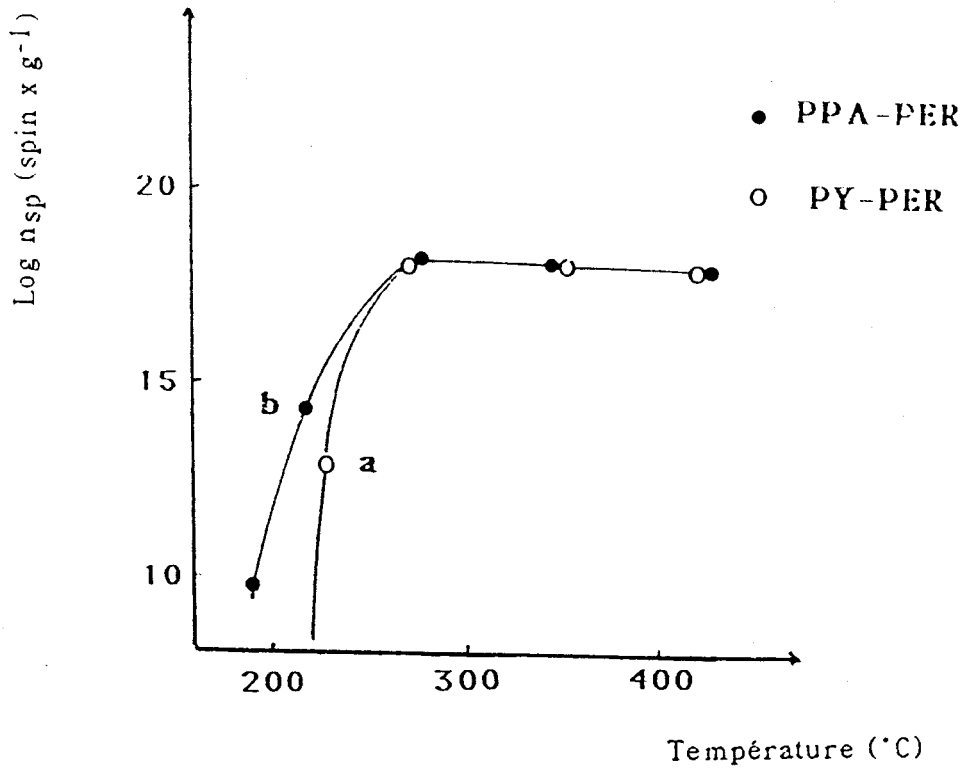


Figure (54) : variation de la concentration des espèces paramagnétiques en fonction de la température du traitement thermique sous air : (a) (PY-PER) et (b) (PPA-PER).

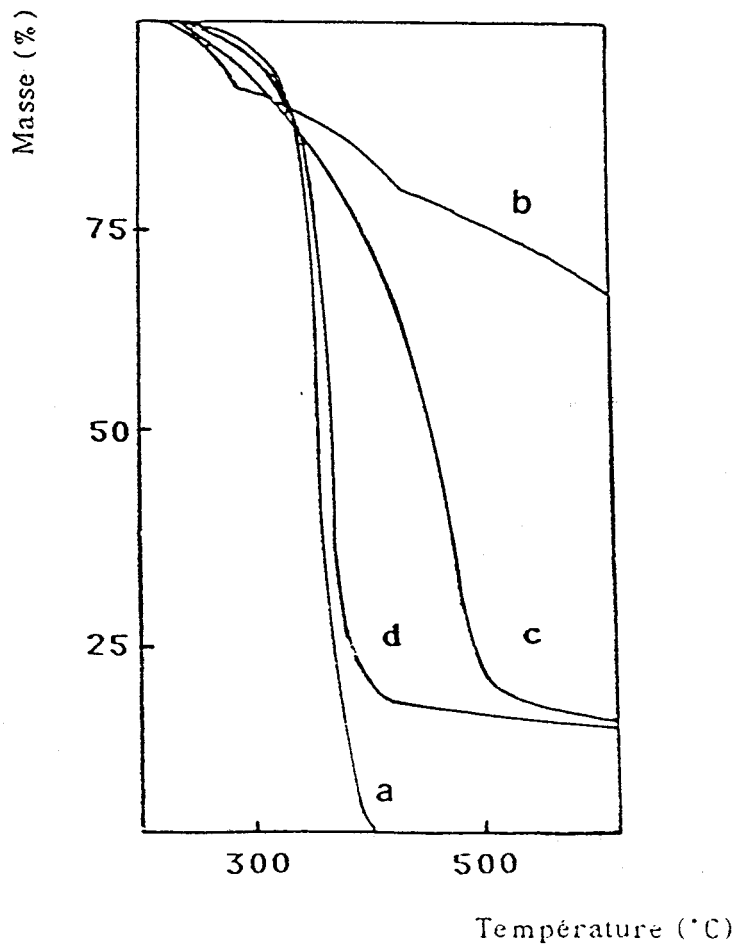


Figure (55) : analyse thermogravimétrique sous air de : (a) (PP); (b) (PPA-PER); (c) (PP-PPA-PER) et (d) courbe calculée pour (PP-PPA-PER) selon l'équation (5).

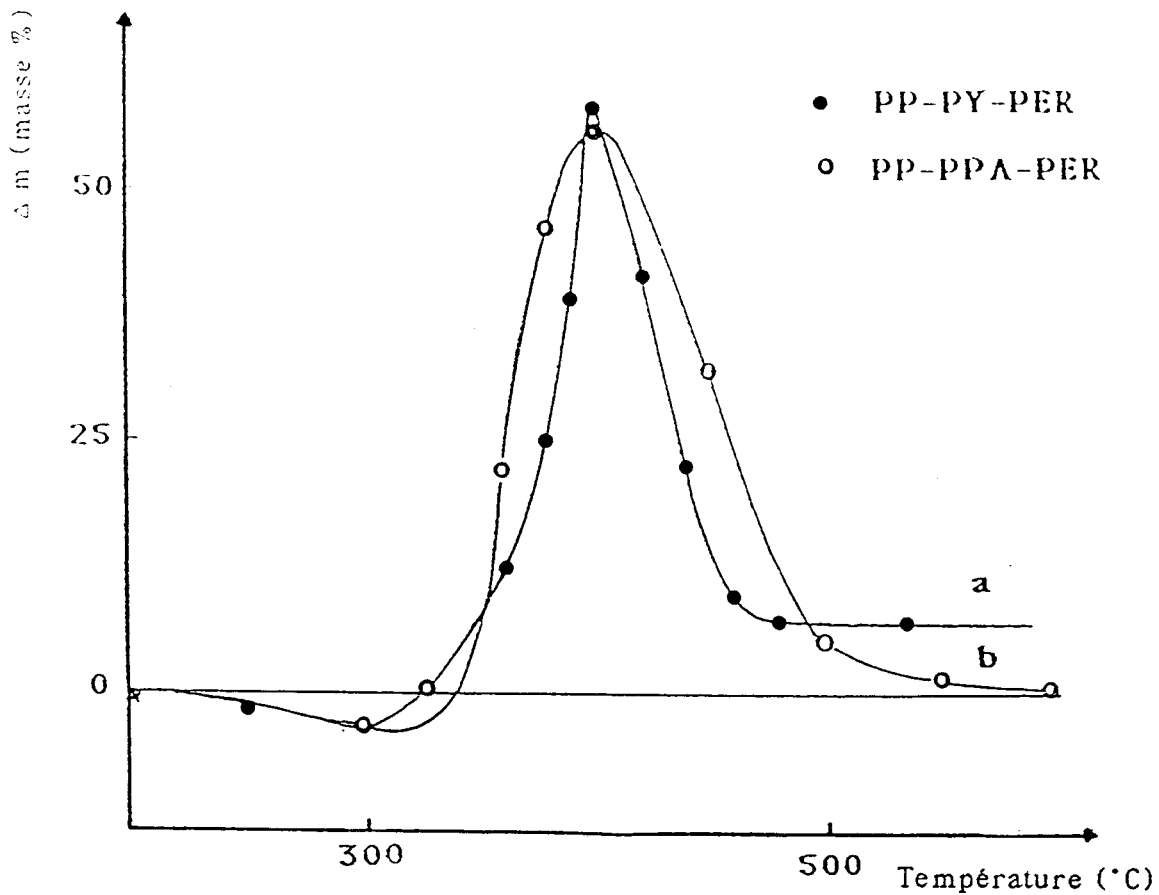


Figure (56) : courbe de différence calculée à partir des analyses thermogravimétriques sous air : (a) $(\Delta M((PP-PY-PER)T)E - \Delta M((PP-PY-PER)T)C = f(T^*))$ et (b) $(\Delta M((PP-PY-PER)T)E - \Delta M((PP-PY-PER)T)C = f(T^*))$

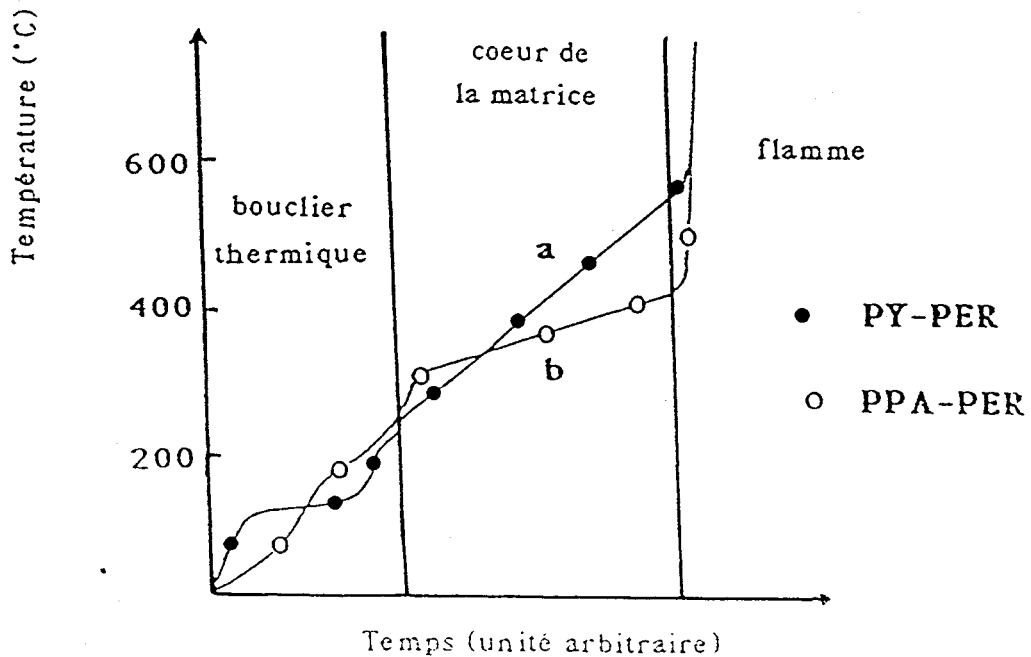


Figure (57) : profil de température à la surface du matériau après inflammation forcée: (a) (PP-PY-PER) et (b) (PP-PPA-PER).

Par contre dans le cas du revêtement issus de (PP-PY-PER), elle correspond à celle du résidu "haute température". Dans les deux cas, une majorité de ces espèces possède un caractère acide (de l'ordre de 90%). Sans discuter à nouveau le rôle joué par les acides dans la protection d'une formulation à base de PP, il peut être rappelé que l'étude de (PP-PY-PER) a permis de montrer que ces espèces peuvent intervenir de différentes manières :

- lors de la formation des boucliers protecteurs à partir des additifs, elles sont des réactifs agissant comme catalyseurs pour la formation des précurseurs du carbone

- elles réagissent avec les produits oxydés de la dégradation du PP et fixent ces produits au bouclier protecteur.

- elles sont des inhibiteurs pour l'oxydation des structures carbonées qui forment le bouclier protecteur.

Les stabilités thermiques des structures phosphocarbonées des deux mélanges des additifs sont différentes. Il est vraisemblable que leur limite de stabilité correspondent aux températures maximales relevées dans les revêtements protecteur (410 et 550°C respectivement pour (PP-PPA-PER) et (PY-PER). La dégradation de ces structures phosphocarbonées conduit vraisemblablement à la formation de l'oxyde de phosphore préalablement observée dans (PP-PPA-PER) à 430°C. Cet oxyde disparaît alors du matériau protecteur par sublimation (à titre d'exemple la tension de vapeur de P_2O_5 est comprise entre $2,7 \times 10^3$ et $9,3 \times 10^3$).

En résumé, les résultats permettent de proposer que la protection de (PP-PY-PER) et de (PP-PPA-PER) est assurée, par des boucliers à base de carbone qui résultent de la dégradation thermique des mélanges d'additifs. Le caractère protecteur plus marqué du revêtement dans le cas particulier de (PP-PY-PER) peut être relié à la nature et à la stabilité des espèces phosphocarbonées (différentes pour chacun des deux systèmes). Dans le cas de (PP-PPA-PER), les espèces carbonées proviennent essentiellement des additifs et se décomposent dès 430°C, par contre avec (PP-PY-PER), une partie du matériau carboné provient de la réaction des produits issus de la dégradation thermooxydante du PP et les additifs et (ou) leurs produits de réaction. Dans ce cas, la limite de stabilité du revêtement protecteur est nettement augmentée (550°C).

III-3- CONCLUSION

L'étude de (PP-PY-PER) démontre qu'une réaction entre les produits de la dégradation thermo-oxydante du polypropylène et les espèces phosphates issues de la dégradation du mélange des additifs se produit lors du traitement thermique à des températures supérieures à 300°C ou dans les conditions d'une inflammation forcée de la formulation. Les produits de la réaction, principalement des esters des acides ortho et (ou) pyrophosphorique, (les chaînes hydrocarbonées de ces esters présentent les motifs du polymère), sont retrouvés dans le revêtement intumescent et dans le résidu "haute température".

Il est évident qu'une réaction des produits de dégradation du PP qui conduit à leur maintien dans le bouclier solide, modifie nécessairement l'apport de carburant dans la flamme. IL en résulte une diminution de la quantité de chaleur transférée de la flamme vers l'échantillon et subséquemment, de la vitesse de dégradation de la formulation.

Dans un second temps, l'étude considère l'influence de la mise en forme sur le comportement thermique de (PP-PY-PER). Elle montre que la stabilité aux basses températures est nettement affectée par l'opération. La mise en forme favorise par contre le processus de carbonisation qui conduit à un résidu stable à haute température (T=480°C). L'étude spectroscopique met en évidence une modification du matériau pendant la mise en forme liée au développement d'un processus thermo-oxydant lors de l'opération.

L'étude de la formulation (PP-PPA-PER) montre que la protection du matériau est assurée uniquement par le bouclier intumescent formé par réaction entre les additifs. La dégradation de ce revêtement expansé en un résidu carboné "haute température" conduit à la disparition du caractère protecteur.

La comparaison des comportements thermiques de (PP-PY-PER) et de (PP-PPA-PER) montre sans ambiguïté que la stabilité d'une structure carbonée formée à partir des produits de dégradation des polyéthyléniques peut être associée à la présence d'espèces phosphates acides dans les matériaux issus de la dégradation du mélange des additifs. Par ailleurs, la formation de matériau carboné stable à partir du polymère ou de ces produits de dégradation n'est jamais observée avec (PP-PPA-PER).

L'étude met donc en évidence que les protections des matrices polymères sont assurées par la présence de deux types de matériaux carbonés dans le revêtement. Ces deux matériaux résultent respectivement du processus d'intumescence qui se développe lors du traitement du mélange des additifs et de la réaction des produits oxydés provenant de la dégradation du polymère avec les espèces acides supportées par le revêtement.

Elle montre que la meilleure performance "retard au feu" est obtenue quand les deux types de revêtements carbonés se forment. La présence des espèces phosphates acides est nécessaire pour assurer la formation et la stabilité du matériau carboné protecteur. Ces espèces doivent donc jouer un rôle majeur dans le mécanisme de protection.

En conclusion, les résultats permettent de proposer que les formulations qui développent, lors d'un traitement thermique, un revêtement intumescent qui leur confère un caractère "retard au feu", doivent, pour être efficace, générer des espèces acides stables. La formation de ces espèces actives doit être obtenue à une température inférieure à celle pour laquelle la dégradation oxydante du polymère est significative.

Par ailleurs, une attention toute particulière devra être portée sur le choix des précurseurs des espèces acides ou des systèmes qui permettent leur obtention. Ces espèces acides devront être stables dans une large gamme de température

REFERENCES

- 1) R. S. BROWN, R. ANDERSON et L. J. SHANNON, *Adv. Chem. Eng.*, **7**, 1968, 68.
- 2) R. N. KUMAR, *J. P. L. Quarterly Review*, **3(2)**, 1973, 53.
- 3) K. KISHORE et M. MOHANDAS, *Combustion & Flame.*, **43**, 1981, 145-153.
- 4) R.W.LITTLE, "Flame Proofing Textile Fabrics", A. C. S. Monograph Series, n° 104, Reinhold, New-York, 1947.
- 5) R. DELOBEL, M. LE BRAS, N. OUASSOU et F. ALISTOQSA, *J. Fire Sci.*, **8(2)**, 1990, 85-109.
- 6) B. MARTEL, Actes du "2^{ème} Colloque sur l'ignifugation des Polymères", Lille (1987), L.DELFOSSE ed., U.S.T.L.F.A. pub., Lille, 1987, 11.
- 7) O. CLICCHETTI et A. PAGLIARI, "Proceed. of the 3rd Meeting on Fire Retardant Polymers", Turin (1989), G. CAMINO, L. COSTA et M. LUDA ed., Associazione Italiana Di Scienze e Tecnologia Delle Macromolecole pub., Turin, 1989, 180.
- 8) R. DELOBEL, N. OUASSOU, M. LE BRAS et J.-M. LEROY, *Polym. Deg. & Stab.*, **23**, 1989, 349.
- 9) B. CHABERT et J.-M. HAUDIN, Colloque "Matrices et Fibres Polymères- Nouveaux Aspects Chimiques et Physiques", Sophia Antipolis, 1989.
- 10) J. P. LUNGO, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3(9)**, 1960, 302 - 309.
- 11) M. P. Mc DONALD et I. M. WARD, *Polymer*, **2**, 1961, 341-355.
- 12) F. MIYAZAWA, Y. IDEGUCHI et K. FUKUSHIMA, *J. Chem. Phys.*, **38(11)**, 1963, 2709-2720.
- 13) C. Y. LIANG, M. R. LYTTON et C. J. BOONE, *J. Polym. Sci.*, **47**, 1960, 139-148.

- 14) R. A. NYQUIST et C. D. CRAVER, "The Coblenz Society Desk Book of Infrared Spectra", C. D. CRAVER ed., The Coblenz Society pub., Kirwood, 1977, 212.
- 15) K. BARABAS, M. IRING, S. LASZLA HEDRIG, T. LELEN et F. TUDOS, Eur. Polym. Sci., **14**, 1978, 405-407.
- 16) A. HOFF et S. JACOBSSON, J. Appl. Polym. Sci., **29**, 1984, 465-480.
- 17) D. W. Mc KEE, C. L. SPIRO et E. J. LAMBY, Carbon, **22(3)**, 1984, 285-290.
- 18) E. E. WOLF, Catal. Rev. Sci. Eng., **24(3)**, 1982, 349.
- 19) A. PACAULT et J. UEREBSFEELD, "Les Carbones" (Tome II), A. PACAULT ed., Masson, Paris., 1975, 550.
- 20) H. L. VANDERSALL, J. Fire & Flammability, **2**, 1971, 97-140.
- 21) "N.M.R. Basic Principles and Progress" (Volume 4); P.DIEHL & E. R. KOSFELD ed., Springer, Berlin., 1971, 17.
- 22) L. F. JOHNSON, F. HEATLEY et F. A. BOVEY, Makromol., **3**, 1970, 175.
- 23) M. LE BRAS, R. DELOBEL, R. DESCRESSAIN et J.-M. LEROY, Bull. Soc. Chim. Belg., **98(9-10)**, 1989, 735.
- 24) L. S. SINGER et L. C. LEWIS, Appl. Spectrosc., **36(1)**, 1982, 52.
- 25) R. S. ALGER, "Electron Paramagnetic. Resonance Technics and Applications", Intersci., New-York, 1974, 416.
- 26) R. DUBRISAY, "Nouveau Traité de Chimie Minérale" (Tome X), P. PASCAL ed., MASSON, 1956, 799.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous nous sommes attachés à apporter une contribution à la connaissance du mécanisme retardant de flamme à partir d'additifs développant un phénomène d'intumescence. Nous avons en particulier étudié le nouveau système pyrophosphate diammonique-pentaérythritol dans le polypropylène isotactique.

Dans une première partie, nous avons évalué l'efficacité des additifs. Nos résultats montrent que l'association du PY avec le PER engendre un effet de synergie qui améliore notablement la propriété retard au feu. Cette propriété est associée au développement d'un revêtement charbonneux intumescent à la surface de la formulation. L'étude montre que ce revêtement joue le rôle de bouclier thermique qui diminue fortement le transfert de chaleur de la flamme vers la matrice et donc sa dégradation, en particulier en évitant et (ou) en retardant la formation de produits volatils facilement inflammables.

Dans une seconde partie, nous avons étudié le mécanisme de formation du revêtement charbonneux intumescent à partir des additifs et plus particulièrement les processus chimiques qui se développent au cours du traitement thermique.

L'étude montre que, dans une première étape, des précurseurs de carbonisation se forment à partir des esters (produits de la réaction entre les additifs) dans le domaine de température 240-280°C suivant les étapes :

- formation d'esters des acides ortho- et pyrophosphoriques dont la majorité présentent des structures de type "spiro",

- dégradation de ces espèces, qui conduit à des structures polyaromatiques, selon la séquence des réactions :

- . formation de carbocations subissant des réarrangements de type WAGNER-MERWEIN,
- . élimination de protons et formation de liaisons oléfiniques.
- . formation de structures cycliques par une réaction de type DIELS-ALDER, qui conduit aux structures polyaromatiques par déshydrogénation.

Aux températures supérieures ($T > 280^{\circ}\text{C}$) le matériau intumescent se développe à partir de ces précurseurs principalement par un mécanisme radicalaire

Au delà de 350°C , l'évolution de la structure intumescente conduit à un résidu charbonneux non expansé par un processus de déshydrogénation, désalkylation-condensation, qui conduit à des structures polyaromatiques ayant un taux de condensation d'aromatisation plus élevé. L'étude montre par ailleurs que l'oxygène de l'air n'intervient pas dans le processus de formation de ces deux revêtements.

Dans une troisième étape, nous avons étudié le mécanisme de protection de la formulation. Nos résultats mettent en évidence l'existence de réactions entre les produits de la dégradation thermo-oxydante du polymère et les espèces phosphates issues de la dégradation du mélange des additifs. Ces réactions conduisent à la formation des structures phosphocarbonées présentant le motif du polymère. Ces produits participent à la formation du revêtement protecteur. En milieu oxydant, les résultats montrent donc une stabilisation du polymère (ou de ses produits de dégradation) par les additifs. Nos résultats mettent également en évidence l'influence de la mise en forme sur le comportement thermique.

L'étude comparative des systèmes (PP-PY-PER) et (PP-PPA-PER), montrent que la propriété "retard au feu" est une fonction du phosphate utilisé. Le système contenant le pyrophosphate est beaucoup plus performant. Cette performance peut être attribuée à la nature et à la stabilité des espèces phosphocarbonées formées dans les revêtements. Les résultats permettent de proposer que les formulations qui développent, lors d'un traitement thermique, un revêtement intumescent doivent, pour être efficaces, générer des espèces acides stables. La formation de ces espèces actives doit être obtenue à une température inférieure à celle pour laquelle la dégradation oxydante du polymère est significative.

Par ailleurs, une attention toute particulière devra être portée sur le choix des précurseurs des espèces acides ou des systèmes qui permettent leur obtention. En effet, ces espèces acides doivent être stables dans une large gamme de température.

Notre étude permet donc d'établir une relation entre les caractéristiques chimiques des espèces qui composent les matériaux protecteurs. Au delà de cette étude, il serait intéressant de caractériser les propriétés physiques (viscosité, conductibilité thermique,.....) des matériaux formés lors de la combustion afin de vérifier l'influence de ces paramètres sur le caractère protecteur .

ANNEXE

ANNEXE I
 PYROLYSE DU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE
 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Mécanisme de la pyrolyse

Une source d'énergie externe (flamme, flux thermique...) amène un polymère à une température suffisante pour qu'il commence à se dégrader en libérant des gaz partiellement ou totalement combustibles. Cette décomposition par pyrolyse seule procède de deux types de réactions radicalaires :

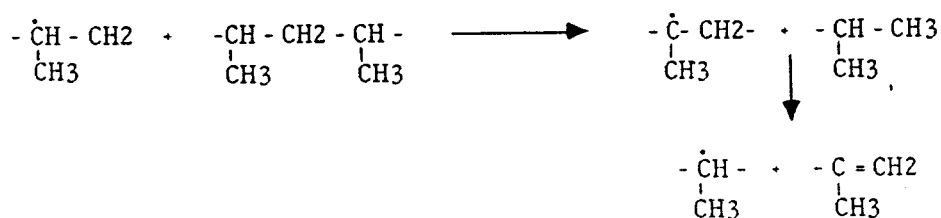
- une décomposition par scissions de chaînes statiques (1) : la chaîne se rompt, (rupture d'une liaison C-C (2,3)), en des sites répartis de manière aléatoire le long de la macromolécule. Dans ce cas, l'étape d'initiation s'écrit :



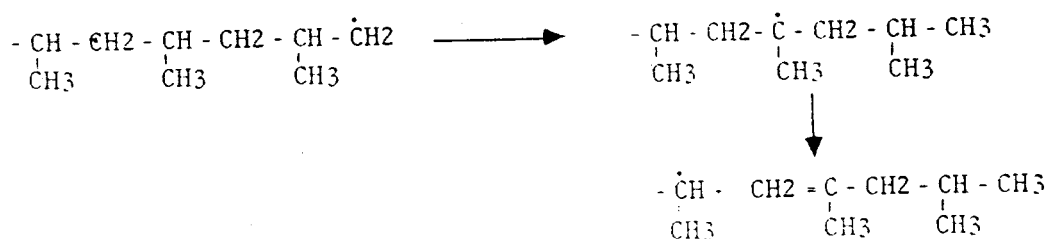
- une décomposition par dépolymérisation. Lorsque la propagation s'effectue par rupture des radicaux en β , la dépolymérisation conduit à des chaînes plus courtes et au monomère (réaction de dégrafage) (4,5). selon :



Dans le cas particulier où le dégrafage est impossible, la propagation s'effectue via un transfert d'hydrogène inter ou intra-moléculaire et rupture des radicaux résultants en β MADORSKY (6) propose, dans le cas particulier du PP, la propagation des chaînes selon un transfert intermoléculaire :



ou selon un transfert intramoléculaire :

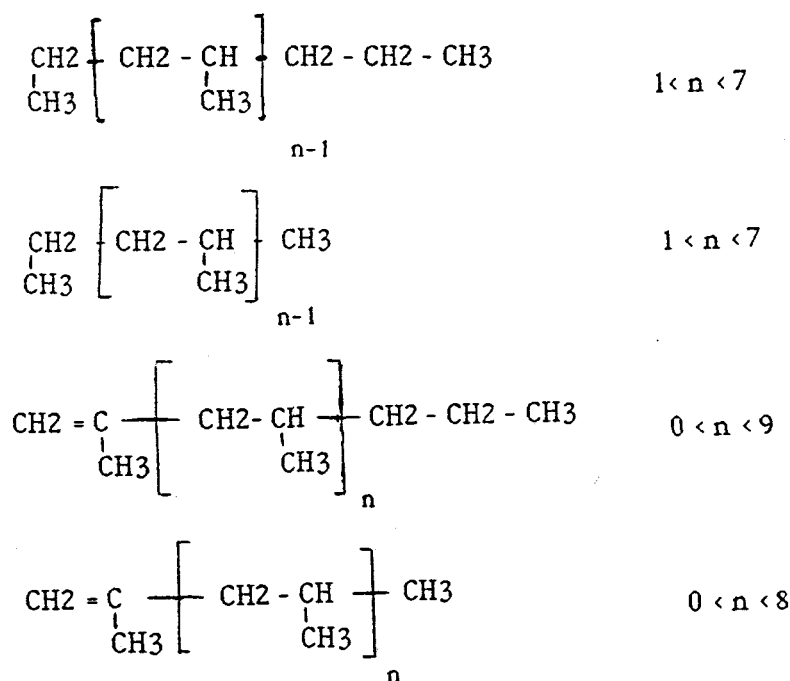


Dans le cas du PP, THOMAS (7) et LEO (8) constatent que le transfert intermoléculaire est le processus dominant.

Produits de pyrolyse

La vitesse de dégradation du PP par pyrolyse devient importante dès 270°C (9). L'analyse des volatils obtenus dans le domaine de température 380-410°C (10) montre que les produits principaux sont le butène, le butane, le pentène et le pentane. A 600°C, les volatils sont le méthane, l'éthane, l'éthylène, le propane, le propylène, le butène-1, le butène-2 et l'isobutène (11). Au delà, l'obtention des alcanes légers est favorisée.

Une même analyse portant sur l'ensemble des produits formés entre 300 et 600°C est réalisée par KIRAN (12), elle montre que les hydrocarbures obtenus ont l'une des quatre configurations moléculaires rapportées ci-dessous:



Les produits principaux formés sont, dans ces conditions, le pentane, le 2,4-diméthyl-1-heptène, le 2,4,6,8-tétraméthyl-1-hendacène, le 2,4,6-triméthylnonane, le 2,4,6,8-tétraméthylhendacane, le 2,4,6,8,10,12-hexaméthylhendacane et le 2,4,6,8,10,12-hexaméthyl-1-tridécène.

ANNEXE II
LA DEGRADATION THERMO-OXYDANTE DU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Le processus de dégradation thermo-oxydante du PP a fait l'objet de nombreuses études (13,14,15,16).

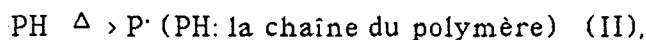
Mécanisme de dégradation

Le mécanisme chimique de la dégradation thermo-oxydante des polyéthyléniques et en particulier du PP a fait l'objet de nombreuses études (17,18,19).

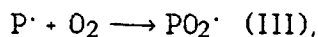
A basse température, un processus en chaîne non branché se produit selon les étapes suivantes :

- diffusion de l'oxygène dans le polymère (étape (I) relativement lente dans les cristaux et rapide dans les domaines amorphe du PP isotactique),

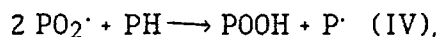
- apparition de "macroradicaux":



- conversion de ce radical en radical peroxy:



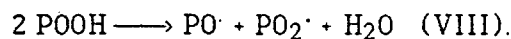
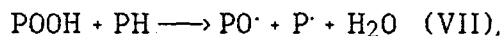
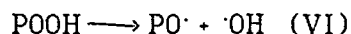
- propagation avec formation des hydroperoxydes:



la terminaison de la propagation se produisant selon:



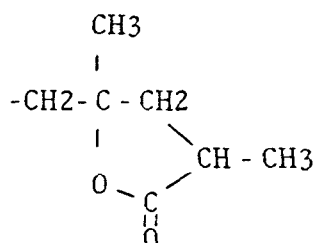
L'auto-oxydation du polymère s'effectue principalement par un processus radicalaire par chaînes branchées initié par la décomposition des hydroperoxydes issus de (IV) selon les mécanismes suivants :



Les différents produits oxydés sont formés à partir de ces réactions .

Produits de dégradation

Une comparaison des produits de dégradation solides (ou fixés à la chaîne du polymère) aux températures inférieures et supérieures au point de fusion du PP a été conduite par ADAMS (20). Aux basses températures, le produit oxydé majoritaire formé est la δ -lactone:



Aux températures supérieures, ce produit n'est plus majoritaire. En effet, des processus de rupture de chaîne et de déshydrogénation conduit à de nouvelles chaînes polymères saturées et insaturées.

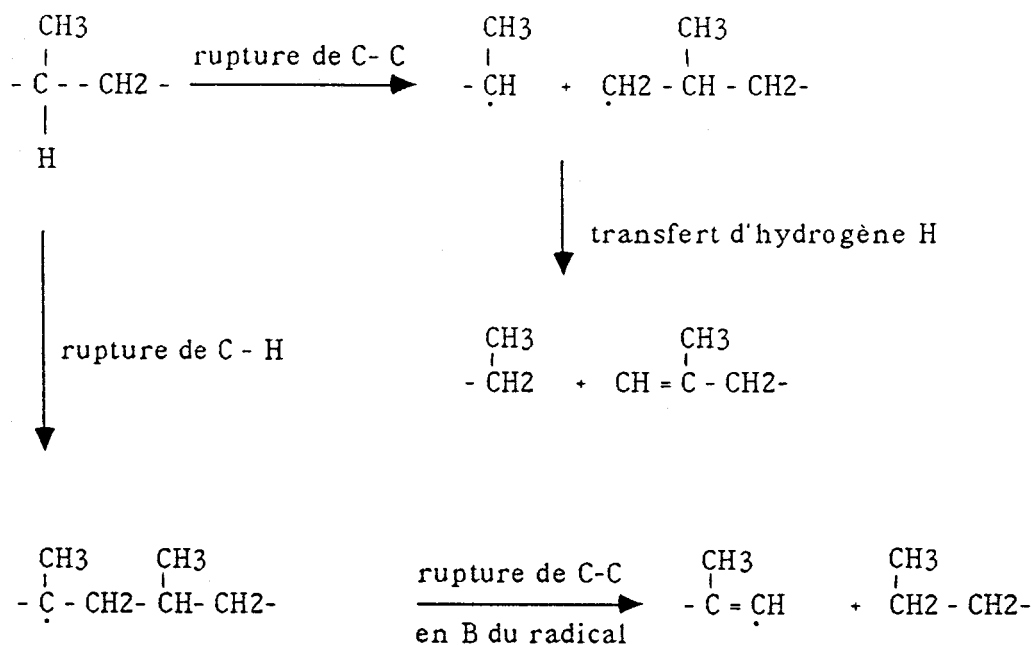
L'analyse des volatils obtenus aux basses températures (dès 120°C) a été effectuée par BARABAS (21) et HOFF (22). Dans ces conditions, le propylène est le seul hydrocarbure non oxygéné obtenu. Les autres volatils sont principalement des aldéhydes et des cétones, plus particulièrement les aldéhydes 3-5 substitués (diméthyl-hexanal, diméthyl-heptanal et diméthyl-octanal).

A 280°C, les produits principaux de la dégradation sont des aldéhydes (acétaldéhyde, formaldéhyde, méthacroléine), des cétones (acétone, 1-cyclopropyl éthanone, 4-méthyl-2-pentanone, 2-4 pentadione) et l'acide acétique.

Aux températures supérieures (23), le processus thermo-oxydant qui concerne environ 20% des liaison C-H du polymère, ne conduit plus aux hydrocarbures non oxygénés. En plus des produits oxygénés observés à 280°C, les nouveaux produits observés sont des cétones du type $\text{R}(\text{CH}_3)\text{CO}$ (avec R : chaînes hydrocarbonées présentant le motif du PP et éventuellement un groupement éthylénique en bout de chaîne).

Influence de la mise en forme

L'opération de mise en forme du polymère conduit à des modifications des produits de dégradation. En particulier, l'influence de l'extrusion du PP à une température inférieure à 300°C a été étudiée. En l'absence d'oxygène, l'opération de mise en forme conduit à une dégradation résumée dans le schéma suivant :



En présence d'oxygène, la diffusion de l'oxygène moléculaire au sein du matériau lors de la mise en forme conduit en outre au processus d'oxydation radicalaire. Ce processus permet d'expliquer la présence des produits oxydés parmi les produits résultant de la pyrolyse du PP après mise en forme.

Par ailleurs l'introduction de charges dans une matrice polymère contribue aussi à la formation d'imperfections dans cette matrice (organisation de défauts à structure supermoléculaire, distribution non-homogène des additifs, concentration des composés à bas poids moléculaire dans les domaines amorphes). Ces imperfections agissent lors du processus thermo-oxydant comme autant de "micro-réacteurs" susceptibles de modifier de manière significative la cinétique de décomposition du matériau ou la répartition des produits issus de cette dégradation(17)

REFERENCES

- 1) C. F. CULLIS, *Oxidation & Comb. Revs.*, **5**, 1971, 83-133.
- 2) "Chemical Kinetics Degradation of Polymer" (Volume 14), C. H. BAMFORD et C. F. H. TIPPER ed., Elsevier Sci., Amsterdam, 1975, 425-522.
- 3) R. M. FRISTON, *J. Fire & Flammability*, **5**, 1974, 289.
- 4) R. M. ASEEVA et G. E. ZAIKOV, "Combustion of Polymers Materials", Nauka, Moscou, 1981, 280.
- 5) I. I. NIKITINA, B. A. ZHUBANOV, K. M. GIBOV et Zh. S. DZHADRANOVA, "Certain Characteristics of Polymer Carbonisation - Synthesis of Monomers and Polymers", Nauka, Alma Ata., 1982, 54.
- 6) S. L. MARDORSKY, "Thermal Degradation of Organic Polymers", Intersci., New-York, 1964.
- 7) T. E. DAVIS, R. L. TOBIAS et E. B. PETERLI, *J. Polym. Sci.*, **56**, 1962, 485-499.
- 8) L. A. WALL et S. STRAUS, *J. Polym. Sci.*, **56**, 1960, 313-323
- 9) T. J. HENMAN; " Developments in Polymer Stabilisation-1", G. SCOTT ed., Applied Sci. , London, 1979, 39-99.
- 10) S. L. MADORSKY et S. STRAUS, *J. Res. Natl. Bur. Std.-A Phys. & Chem.*, **53(6)**, 1954, 363.
- 11) A. A. BUNYAT-ZADE, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **12(3)**, 1970, 2826-2827.
- 12) E. KIRAN et J. K. GILLHAM, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1976, 2052-2059.
- 13) T. KAGIYA, S. NASHIMOTO, Y. WATANABE et M. KATA, *Polym. Deg. & Stab.*, **12**, 1985, 1261.

- 14) D. KLEE, D. GRIBAIN et D. KRICH, *Angew. Makromol. Chem.*, 1985, 131-145.
- 15) B. RANBY et J. F. RABEK, "Polymers Properties and Applications 1- E.S.R. Spectroscopy in Polymer Research", J. F. RABEK ed., Springer, Berlin, 1977, 259.
- 16) H. C. BEACHEL et D. L. BECH, *J. Polym. Sci.*, **8(A1)**, 1970, 1269-1277.
- 17) N. M. EMANUEL et A. L. BUCHACHENKO, "Chemical Physics of Polymer - Degradation and Stabilization", C. H. R. I de Jonge ed., VNU Sci. pub., Utrecht, 1987, 139-176.
- 18) R. H. HANSEN, C. A. RUSSEL, T. DE BENEDICTES, W. M. MARTIN et J. V. PASCAL, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 1964, 587.
- 19) C. NIKI, C. DECKER et F. MAYO, *J. Polym. Sci. Chem.*, **11**, 1973, 2813.
- 20) J. H ADAMS, *J. Polym. Sci.*, **A1(8)**, 1970, 1269-1277.
- 21) K. BARABAS, M. IRING, S. LASZLA HEDRIG, T. LELEN et F. TUDOS, *Eur. Polym. J.*, **14**, 1978, 405-407.
- 22) A. HOFF et S. JACOBSSON, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1984, 465-480.
- 23) G. SAVINEAU, Thèse Lille, 1977, 69.

