

N° d'ordre : 1123

50376  
1993  
103

50376  
1993  
103

présentée à  
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE  
LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité: Spectrochimie

par

Fathia ALISTIQSA

Licenciée ès Sciences

Université de Marrakech



MISE AU POINT ET ETUDE DE NOUVELLES FORMULATIONS  
INTUMESCENTES POLYPHOSPHATES D'AMMONIUM –  
PENTAERYTHRITOL  
APPLICATION A L'IGNIFUGATION DU POLYPROPYLENE

Soutenu le 6 Mai 1993, devant la commission d'Examen:

J.M. LEROY	Président
M. CAMPS	Rapporteur et Examineur
D. DEROUET	Rapporteur et Examineur
J.P. AMOUREUX	Examineur
R.DELOBEL	Examineur

A mes Parents

A Samir

A Mohamed et Houda

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

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, mes remerciements pour m'y avoir accueillie.

Je suis reconnaissante à Monsieur Camps , Professeur à l'Université de Provence et à Monsieur Derouet, Professeur à l'Université du Maine d'avoir accepté de faire partie de ce jury et de juger ce travail.

Je remercie, également, Monsieur Amoureux, Professeur à l'Université de Lille I d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Je suis tout particulièrement redevable envers Monsieur R. Delobel, Maître de Conférences à l'E.N.S.C.L. et Monsieur M. Le Bras, Ingénieur de Recherche à l'E.N.S.C.L. de l'aide constante qu'ils m'ont apportée au cours de l'élaboration de cette thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de mon entière reconnaissance.

Les spectres de diffusion RAMAN, de X.P.S. et de R.M.N. ont été réalisés respectivement, par Messieurs P. Dhamelincourt et J. Laureyns, L. Gengembre, B. Mouchel et B. Revel, je tiens à les remercier pour leur aide et leur contribution à la présente étude.

Je tiens également, à adresser mes remerciements à toute l'équipe du laboratoire pour leur soutien moral et leurs encouragements.

Enfin, je remercie sincèrement Isabelle Samain, Sylvie Blondel et Régine Vanthournout pour la qualité de leur travail de dactylographie, Martine Beaumaretz qui a réalisé la reprographie et la mise en page ainsi que le personnel technique de l'E.N.S.C.L..

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>CHAPITRE I: EVALUATION DES PROPRIETES "RETARD AU FEU"</b>	7
INTRODUCTION	8
I-1- PROTOCOLE EXPERIMENTAL	11
I-1-1- Description des matériaux	11
I-1-2- Tests d'évaluation	12
I-2- RESULTATS ET DISCUSSION	14
I-2-1- Etude de l'évolution du LOI	14
I-2-2- Etude du profil de température	14
I-2-3- Analyse thermogravimétrique	16
I-3- CONCLUSION	19
REFERENCES	20
<b>CHAPITRE II: ETUDE DU SYSTEME DES ADDITIFS</b>	21
INTRODUCTION	22
II-1- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	23
II-1-1- Préparation du mélange des additifs	23
II-1-2- Analyses thermiques	23
II-1-3- Analyses spectroscopiques	23
II-2- RESULTATS ET DISCUSSION	29
II-2-1- Evolution thermique du mélange d'additifs	29
II-2-1-a- Analyse thermogravimétrique sous air	29
II-2-1-b- Analyse thermogravimétrique sous gaz inerte	35
II-2-1-c- Analyse D.S.C.	37
II-2-2- Etude spectroscopique du mélange des additifs	38
II-2-2-a- Analyse R.M.N du <sup>31</sup> P	38
II-2-2-b- Analyse infra - rouge	49
II-2-2-c- Analyse R.M.N. du <sup>13</sup> C	55
II-2-2-d- Analyse R.M.N. du <sup>1</sup> H	61
II-2-2-e- Analyse X.P.S.	66

II-2-2-f- Analyse RAMAN	81
II-2-2-g- Etude par résonance paramagnétique électronique	84
II-2-2-h- Etude par spectrométrie de masse	90
REFERENCES	100
<b>CHAPITRE III: ETUDE DE LA FORMULATION</b>	<b>103</b>
INTRODUCTION	104
III-1- ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DU MATERIAU PAR	
ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE	105
III-1-1- Analyse thermogravimétrique sous air	105
III-1-2- Analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte	108
III-1-3- Influence de l'opération de mise en forme	108
III-2- ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU PP	112
III-2-1- Analyse I.R.	112
III-2-2- Analyse R.P.E.	112
III-3- ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE (PP-PPA-PER)	114
III-3-1- Analyse R.M.N. du <sup>31</sup> P	114
III-3-2- Analyse I.R.	120
III-3-3- Analyse R.M.N. du <sup>13</sup> C	123
III-4- CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE DE LA FORMULATION	
APRES TRAITEMENT DANS LES CONDITIONS DU FEU	127
III-4-1- Analyse R.M.N. du <sup>31</sup> P	127
III-4-2- Analyse I.R.	130
III-4-3- Analyse X.P.S	130
III-4-4- Analyse R.P.E.	133
REFERENCES	138
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>139</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION

L'industrie des matières thermoplastiques connaît un développement important lié entre autre à leur facilité de mise en oeuvre, à leur faible densité, à leur résistance à la corrosion et à leur faible coût. Ces matériaux sont utilisés dans de nombreux domaines d'activité tels que les transports, l'habitat... Leur développement reste cependant limité, dans certaines applications, par leur faible résistance au feu. Il apparaît donc nécessaire pour que leur utilisation soit plus étendue, d'améliorer cette propriété.

La dégradation d'un polymère peut être décrite comme une réaction en phase gazeuse au cours de laquelle il y a dégagement d'un certain nombre de molécules facilement inflammables au contact de l'air. A partir d'une température donnée, ces molécules alimentent la flamme et permettent la combustion (1).

Pour empêcher ou tout au moins limiter la combustion d'un polymère, deux voies peuvent être suivies :

- la première consiste à utiliser des polymères intrinsèquement ignifuges par greffage de fonctions ignifugeantes (2, 3) sur la macromolécule,
- la seconde consiste à incorporer des additifs ayant un effet retardateur de flamme. Les systèmes peuvent agir de manières différentes soit en phase gazeuse, soit en phase condensée, soit dans les deux phases.

Mécanisme en phase gazeuse :

Le mode d'action en phase gazeuse consiste à empêcher le développement de réactions chimiques qui permettent la formation et la propagation de la flamme. Sachant que le

mécanisme de combustion des polymères est radicalaire, il s'agit de trouver un moyen d'inhiber cette réaction.

+ Effet de mur :

Certains composés ont tendance à libérer certaines particules en se dégradant. Ces particules, sous forme de radicaux libres, forment un nuage en suspension entre la flamme et la surface du polymère, elles absorbent la chaleur de la flamme et il en résulte un ralentissement du processus de combustion. C'est le cas, par exemple, des oxydes métalliques ou des sels de métaux (4, 5).

+ Dilution des gaz combustibles :

L'addition de gaz inertes tels que  $N_2$  ou  $CO_2$  dans la source de flamme diminue l'inflammabilité du polymère. En fait, ces gaz absorbent la chaleur et la température de la flamme est réduite à une vitesse plus rapide que la chaleur n'est engendrée. Il s'ensuit un refroidissement et une extinction éventuelle de la flamme (6).

+ Inhibition chimique :

- Les additifs halogénés et en particulier chlorés et bromés sont les plus utilisés pour ce mécanisme. En premier lieu, il y a formation de l'acide halohydrique par réaction entre le polymère et l'agent ignifugeant. Cet acide réagit ensuite avec les radicaux  $H^\bullet$  et  $HO^\bullet$  dans la flamme pour donner des radicaux  $X^\bullet$  moins réactifs. La vitesse de combustion se trouve considérablement réduite par dissipation de l'énergie des radicaux  $HO^\bullet$ .

- Les dérivés phosphorés peuvent également réagir suivant un mécanisme radicalaire qui passe d'abord par la formation de l'acide phosphorique. Dans ce cas, c'est le radical  $PO^\bullet$  qui réagit avec  $H^\bullet$  et  $HO^\bullet$ .

Une synergie halogène – phosphore peut être obtenue en incorporant des groupements phosphorés dans des molécules halogénées. L'équivalence suivante a été montrée par

**J.W.LYONS (7):**  $[ 5 \% P ] = [ 0.5 \% P + 7 \% Br ] = [ 20 \% Br ]$

- Les dérivés halogénés peuvent également agir en association avec l'oxyde d'antimoine. Ces composés forment au cours de la combustion du matériau des halogénures et des oxyhalogénures d'antimoine volatils ainsi que d'autres produits plus complexes qui jouent le rôle d'inhibiteurs (8). Ces composés agissent en synergie.

Ce procédé d'ignifugation, le plus souvent utilisé actuellement, présente un inconvénient majeur. En se décomposant, les produits utilisés libèrent , en effet, des gaz toxiques et corrosifs (HCl, HBr, Dioxine, benzofurane...) au cours de la dégradation thermique (9, 10).

Mécanisme en phase condensée :

+ Réduction de la production de chaleur

L'incorporation dans le polymère de composés se dégradant endothermiquement comme par exemple l'hydroxyde d'aluminium ou encore l'hydroxyde de magnésium (11, 12) engendre un effet retardateur de flamme. Ces systèmes agissent en gênant les transferts de chaleur mais, également en absorbant l'énergie de la flamme. Cependant, pour que l'efficacité de ces matériaux soit maximale, ils doivent être utilisés dans des proportions très importantes pouvant atteindre 60 % en masse, ce qui entraîne une modification des propriétés du matériau et en particulier des propriétés mécaniques.

+ Utilisation des systèmes intumescents :

Ce procédé consiste à incorporer dans le polymère des additifs qui développent une structure carbonée expansée à la surface du matériau. Ce revêtement, thermiquement stable limite les transferts de chaleur entre la flamme et le polymère ainsi que la diffusion de l'oxygène vers le matériau. La vitesse de dégradation de ce dernier est donc freinée.

D'une manière générale, les systèmes d'additifs susceptibles de développer un revêtement intumescent dans les polymères doivent associer (13) :

- Un agent de carbonisation : il peut s'agir de sucres comme le maltose, le glucose, ou encore de polyols tels que le manitol ou le pentaérythritol.
- Un acide inorganique, le plus souvent phosphoré joue le rôle d'agent déshydratant.
- Un agent de "gonflement" qui assure le caractère expansé du revêtement. Les plus couramment utilisés sont des composés azotés comme l'urée ou la mélamine.

Ces systèmes intumescents apportent de bonnes performances retard au feu et limitent, dans certains cas, le dégagement de fumées ainsi que la production de gaz toxiques et corrosifs. Initialement, ils ont été développés dans le domaine des peintures (13) mais, récemment divers travaux ont également été réalisés sur des matériaux thermoplastiques (14, 15, 16).

Néanmoins, les mécanismes qui se développent au cours de ces réactions sont encore mal connus. L'objectif de ce travail est de contribuer à leur connaissance. L'étude a été réalisée sur une formulation associant le polypropylène isotactique (PP) au polyphosphate d'ammonium (PPA) et au pentaérythritol (PER).

Dans une première partie nous avons abordé l'évaluation des propriétés "retard au feu" pour optimisation de la formulation

La deuxième partie s'intéresse à l'étude du mécanisme de formation du revêtement intumescent à partir des additifs.

La troisième partie concerne l'étude du mécanisme retardateur de flamme pour la formulation envisagée.

## CHAPITRE I

### *EVALUATION DES PROPRIETES RETARD AU FEU*

## INTRODUCTION

La protection d'un polymère par un processus d'intumescence est le résultat de la formation d'un bouclier protecteur à la surface. Ce bouclier limite les transferts de chaleur de la flamme vers le matériau ainsi que la diffusion à la fois du combustible et du comburant.

L'évaluation de l'efficacité des systèmes "retardants de flamme" se fait à partir de tests. Malheureusement, jusqu'à présent, il n'existe pas de test universel pouvant prévoir la tenue de composés ignifuges lors d'un incendie réel, un état standard d'incendie ne pouvant être créé.

\*Les tests sont généralement spécifiques à chaque domaine d'application. Dans le domaine des matériaux plastiques il en existe un certain nombre couramment utilisés, en particulier:

- Test à l'épiradiateur : il consiste à classer les matériaux en (M0, M1, ..., M5), selon qu'ils sont incombustibles, non inflammables, difficilement, moyennement, facilement ou très facilement inflammables, après avoir chauffé l'éprouvette pendant 20 mn et avoir relevé le temps nécessaire à l'inflammation ainsi que la hauteur des flammes.
- Test UL 94 : il consiste à classer les matériaux à partir du temps de combustion d'un échantillon placé verticalement, l'inflammation étant réalisée à partir d'un bec bunsen normalisé.
- Test ASTM 635 : il consiste à classer les matériaux à partir du temps de combustion d'un échantillon placé cette fois horizontalement, l'inflammation étant toujours réalisée à partir d'un bec bunsen normalisé.
- Test UTE au fil chauffant : utilisé dans l'industrie électrique.

– Test de l'Indice d'Oxygène Limite (ASTM D2863–70) : cet indice correspond au pourcentage d'oxygène nécessaire dans un mélange (oxygène, azote), pour maintenir la combustion du matériau considéré.

Ce test comporte, comme les autres d'ailleurs, un certain nombre d'avantages et d'inconvénients. Le principal inconvénient, que nous pouvons citer, est qu'un thermoplastique chauffé tend à fluer sous l'effet de la chaleur et la flamme peut, comme dans le cas de certains polymères, s'éteindre car la partie enflammée se détache. Un additif qui diminue la viscosité d'un polymère à l'état fondu peut le faire classer comme ignifuge alors qu'il peut brûler facilement.

Son avantage essentiel revient au fait qu'il permet d'établir une sorte de classification ou d'échelle relative à l'inflammabilité des polymères. Certains auteurs ont pu établir une corrélation entre les valeurs de LOI trouvées et celles obtenues par d'autres tests plus complexes (4).

\* Un autre moyen d'évaluation a été utilisé dans ce travail. Il reste spécifique aux systèmes intumescents car il consiste à suivre le profil de température entre la zone d'inflammation et le polymère.

La mesure des profils de température (15) apparaît comme une technique d'évaluation intéressante puisqu'elle permet d'appréhender 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.

\* Une relation entre les performances retard au feu de formulations intumescents et les quantités de résidus obtenus lors du traitement thermique a été proposée par Van Krevelen (17). Une étude thermogravimétrique doit permettre dans ces conditions d'établir un classement des formulations. Parallèlement elle permettra de déterminer les différentes étapes dans le processus de dégradation.

Néanmoins, il est évident que l'analyse thermogravimétrique 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 notre travail, trois techniques différentes sont utilisées:

- le test de l'Indice d'Oxygène Limite pour évaluer l'inflammabilité de notre matériau,
- la mesure du profil de température pour déterminer la protection du polymère par le revêtement intumescent,
- l'analyse thermogravimétrique pour connaître la quantité de résidu après combustion et parallèlement, définir les températures caractéristiques dans le processus de dégradation.

## I-1- PROTOCOLE EXPERIMENTAL :

### I-1-1- Description des matériaux :

- *Le polyphosphate d'ammonium (PPA) utilisé a été fourni par la Société Hoechst qui donne pour ce produit :*

- \* Formule :  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  : n environ 700
- \* teneur en phosphate : 31% massique
- \* teneur en azote : 14% massique
- \* solubilité dans l'eau à 25°C < 10%
- \* insolubilité dans les solvants organiques.

- *Le Pentaérythritol (PER) a été fourni par Prolabo :*

- \* taille moyenne des grains:  $50 \times 10^{-6}\text{m}$

- *Le polypropylène (PP) pulvérulent de structure isotactique est commercialisé par Atochem:*

- \* taille des particules:  $(20-200) \cdot 10^{-6}\text{m}$ .

Les mélanges (PPA-PER), (PP-PPA-PER) ont subi les opérations suivantes:

- Broyage au couteau électrique,
- Tamisage,
- Mélange mécanique au mortier,
- La mise en forme par moulage sous forme de plaques a été réalisée en utilisant une presse DARRAGON à 190°C sous une pression de  $10^7\text{ Pa}$  pendant 1800s. La dimension des plaques  $[(3 \pm 0,5)\text{mm} \times (70-150)\text{mm} \times (6,5 \pm 0,5)\text{mm}]$  répond aux impératifs du test ASTM D2863-70.

*Le pourcentage en masse de la charge a été arbitrairement fixé à 20%.*

Les teneurs des matériaux étudiés sont:

$$[ 100 - (x + y) ]PP + x PPA + y PER \quad x + y = 20\% \quad \text{et } 0 < x < 20 \% \text{ massique}$$

Les études ont été finalement conduites sur le mélange d'additifs donnant le meilleur Indice d'Oxygène Limite.

### **I-1-2- Tests d'Evaluation :**

#### *\* Mesure de l'Indice d'Oxygène :*

Cet indice correspond à la concentration minimale d'oxygène dans un mélange synthétique oxygène/azote, nécessaire pour maintenir la combustion du matériau considéré pendant une durée minimale de 180s. Il s'exprime suivant la relation :

$$I.O.L = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} \times 100$$

$V_{O_2}$  et  $V_{N_2}$  étant les volumes respectifs en oxygène et en azote .

Les indices d'oxygène ont été mesurés à l'aide de l'appareil **STANTON REDCROFT** suivant la norme **ASTM D2863-70** sous les conditions suivantes :

- vitesse de circulation du mélange gazeux :  $4.10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$
- durée de l'exposition à la flamme d'un chalumeau butane - oxygène : 60s
- durée minimale de combustion du matériau : 180s

#### *\* Mesure du profil de température :*

Cette mesure est suivie en utilisant l'appareil de mesure de l'indice d'oxygène avec un mélange gazeux azote - oxygène qui maintient la permanence de la flamme (LOI+1). Un thermocouple (Chromel - Alumel) est placé au départ dans la matrice à 3mm de la limite supérieure de la plaque.

**\* Analyse thermogravimétrique:**

Elle est réalisée dans les conditions suivantes:

- masse de l'échantillon: 20 mg,
- balayage sous air ou sous azote ( qualité U, air liquide ) avec un débit de  $10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ x s}^{-1}$ ,
- vitesse de programmation de température:  $180^\circ\text{C x h}^{-1}$

L'appareil utilisé comprend :

- une microbalance à four symétrique (SETARAM MTB 10-8),
- un régulateur de température (SETARAM 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 (platine - platine rhodié 10 %) placé dans un puits thermométrique en silice au voisinage de l'échantillon,
- un ensemble de régulation des débits dans les deux tubes laboratoires qui permet de s'affranchir de la poussée d'Archimède.

## I-2- Résultats et discussions:

### I-2-1- Etude de l'évolution du LOI :

La courbe (a) de la figure 1 caractérise la variation de l'Indice d'Oxygène Limite en fonction de la teneur massique de PPA. Nous pouvons constater que cette courbe croît d'une manière linéaire avec cette teneur ( valeur du L.O.I. du PP seul égal à 18 % ).

La courbe (b) représente l'évolution du LOI des formulations (PP-PPA-PER) à 20 % en charge en fonction du rapport PPA/PER.

Nous pouvons remarquer un effet de synergie entre additifs qui devient maximum pour le rapport massique polyphosphate – pentaérythritol égal à 3:1, il correspond à une valeur du LOI égale à 25,5 %. Ce résultat pourrait être dû à une réaction entre les additifs ou alors, entre les additifs (ou le(s) produit(s) de leur réaction) et le polypropylène.

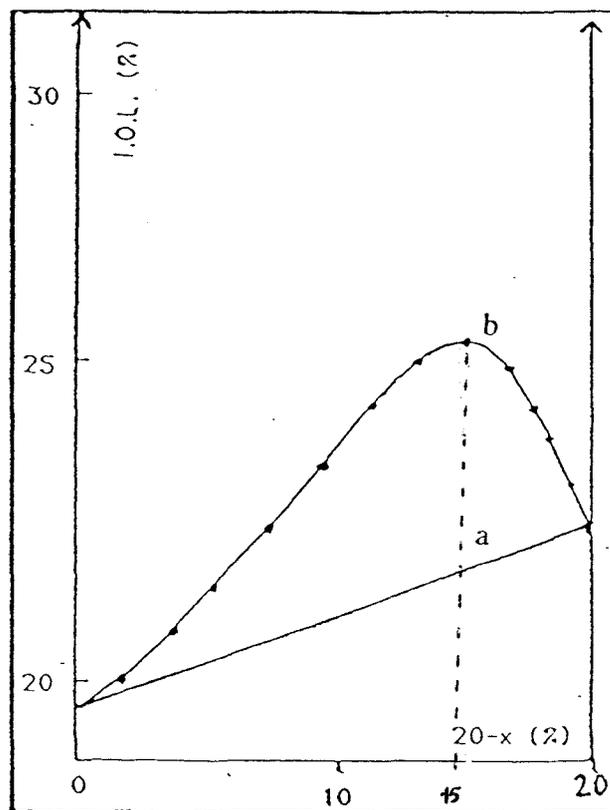
Pour la suite de l'étude, il a été convenu de considérer des formulations correspondant à la valeur maximale de l'indice d'oxygène, soit : 20 % d'additifs et un rapport PPA/PER = 3. Le mélange des additifs sera désigné par ( PPA-PER ) et la formulation par ( PP-PPA-PER ).

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

La courbe présentée figure 2 caractérise différents domaines à l'intérieur desquels les variations de températures sont caractéristiques:

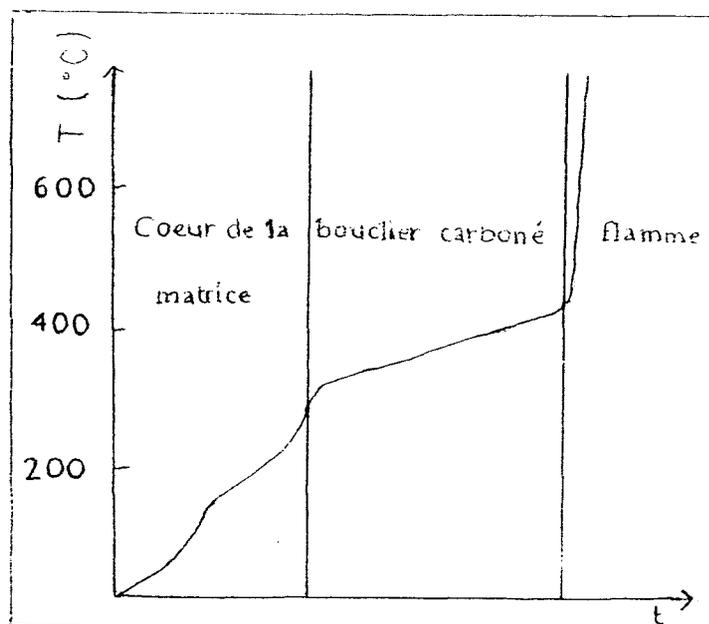
- $T < 280^{\circ}\text{C}$ : variation assez rapide de la température dans la matrice,
- $280 < T < 430^{\circ}\text{C}$ : variation de température dans le bouclier carboné: elle augmente rapidement jusque  $320^{\circ}\text{C}$  puis ralentit pour devenir pratiquement linéaire jusque  $430^{\circ}\text{C}$ ,
- $T > 430^{\circ}\text{C}$ : évolution rapide de la température.

Figure 1: Variation de l'indice d'oxygène limité en fonction du pourcentage massique de PPA dans le PP.



x : PPA en % massique

Figure 2: Profil de température au sein du matériau



Cette étude montre que le revêtement intumescent limite d'une manière importante les transferts de chaleur de la flamme vers le matériau . Au-delà de 430°C, le caractère protecteur disparaît, le système intumescent commence à se dégrader.

### I-2-3- Analyse thermogravimétrique :

La courbe (3-A) représente la dégradation thermique du PP, après mise en forme, sous air. Sa décomposition commence vers 250°C, elle est complète vers 420°C.

La dégradation thermique de la formulation [PP-PPA-PER] est représentée par la figure (3-B). Nous pouvons remarquer qu'elle commence vers 225°C et que la décomposition reste ralentie au-delà de 340°C. La présence d'additifs ralentit donc le processus de dégradation thermique.

La figure (4) caractérise la différence pour la formulation [PP-PPA-PER] entre la courbe expérimentale et la courbe calculée sur la base des dégradations isolées du PP et du mélange retardant de flamme en fonction de la température. Pour cela, nous utilisons l'égalité suivante:

$$[\Delta M (PP-PPA-PER)_T]_C = [80.(\Delta M (PP)_T)_E] + [20.(\Delta M (PPA-PER)_T)_E]$$

$$\text{avec } [\Delta M (PPA-PER)_T]_C = [x.(\Delta M (PPA)_T)_E] + [y.(\Delta M (PER)_T)_E]$$

dans laquelle (  $\Delta M(A)_T)_E$  et (  $\Delta M(A)_T)_C$  sont respectivement les pertes de masse expérimentales et théoriques d'un composé à la température T. x et y sont respectivement les teneurs massiques en PPA et en PER du mélange. La différence entre la courbe expérimentale et la courbe théorique est obtenue par soustraction point par point. A partir de cette courbe quatre domaines peuvent être définis:

- 225°C < T < 340°C: la perte de masse de la formulation est plus importante que celle observée avec le PP seul. Cette perte de masse peut être due:
  - + soit à une réaction chimique entre les additifs (ou le(s) produit(s) de leur réaction ) et le PP.

Figure 3: Courbes thermogravimétriques du système PP-PPA-PER après mise en forme sous air: A-PP; B-PP-PPA-PER

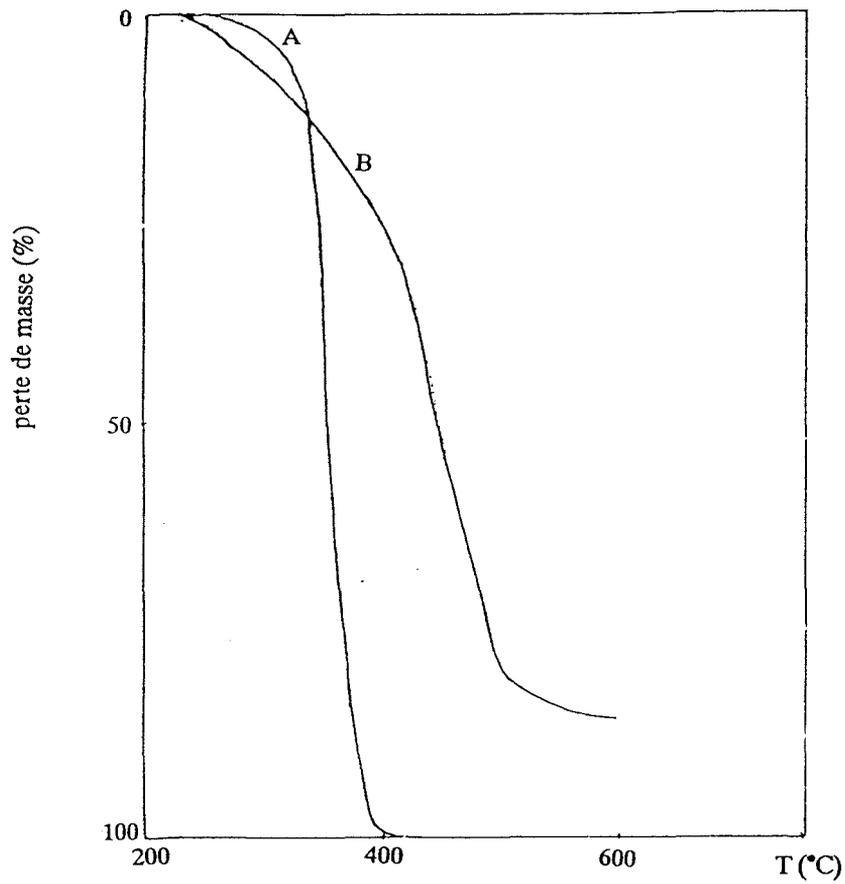
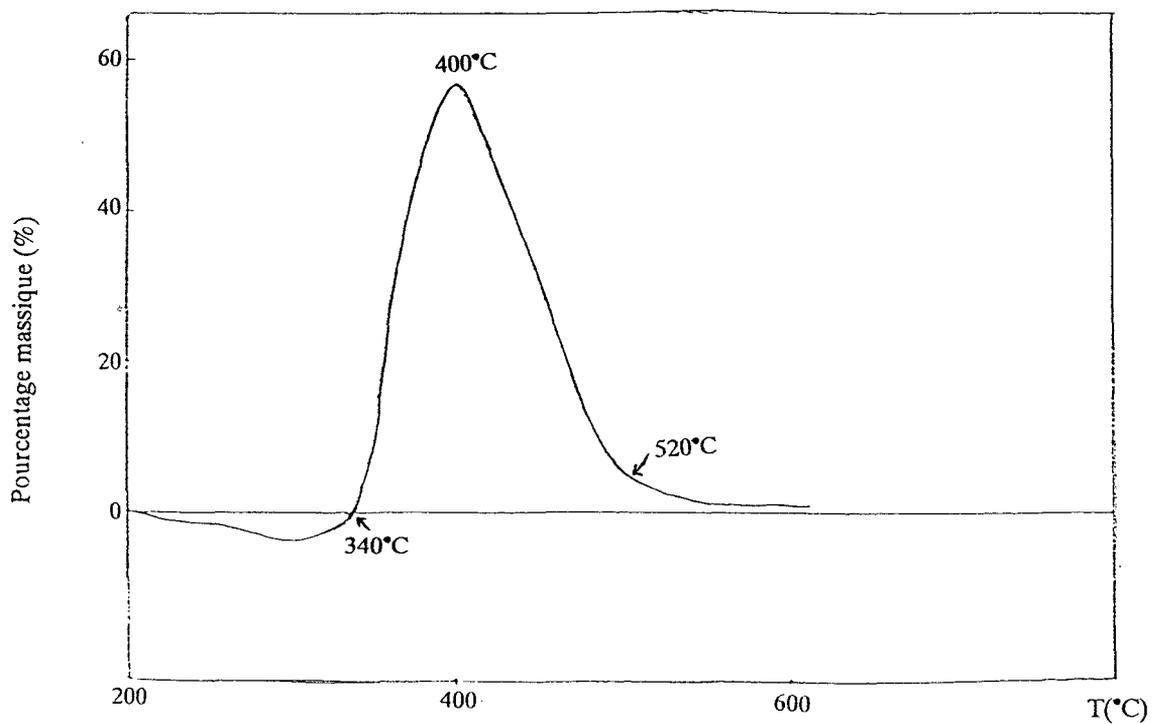


Figure 4: Différence entre courbe expérimentale et courbe calculée du système (PP-PPA-PER) après mise en forme sous air.



+ soit à la présence de groupements peroxydes, hydroperoxydes ou encore de radicaux libres piégés qui auraient été formés dans la matrice lors de la mise en forme du matériau.

+ soit à la dégradation d'un ou des additifs.

- entre 340°C et 400°C: La dégradation du PP est fortement ralentie. Visuellement, nous observons la formation d'un revêtement intumescent à la surface du matériau. A 400°C, cette protection concerne 75% (massique) du polymère soit une différence de l'ordre de 55% entre la perte de masse expérimentale et la perte de masse calculée.
- entre 400°C et 520°C : nous observons une dégradation continue et importante du matériau.
- pour  $T > 520^{\circ}\text{C}$  : présence d'un résidu charbonneux dont la quantité reste pratiquement stable de l'ordre de 13% (massique) aux températures supérieures.

Ce test nous montre bien la protection du polymère par l'addition du mélange des deux additifs (PPA-PER). La dégradation du PP est fortement ralentie entre 340°C et 400°C. Aux températures supérieures, nous constatons la présence d'un résidu charbonneux dont la quantité reste stable, alors que la décomposition du PP seul est totale à 420°C. Cette protection peut être expliquée par la formation d'un revêtement intumescent à la surface du matériau par réaction soit entre les additifs, soit entre les produits de réaction des additifs et le PP ou ses produits de dégradation.

**I-3- Conclusion:**

La formulation présentée montre une propriété "retard au feu" satisfaisante. Elle est due essentiellement à la formation dès 250°C d'un revêtement intumescent à la surface du matériau. Le revêtement protecteur joue le rôle de bouclier thermique en limitant les transferts de chaleur entre la flamme et le matériau, la diffusion des gaz combustibles et donc, la dégradation du polymère. Au-delà de 430°C, cette protection n'est plus assurée: il y a dégradation de ce revêtement et formation d'un résidu carbonneux dont la quantité reste pratiquement stable mais dont le rôle protecteur n'est plus justifié.

## REFERENCES

- (1)– A. Tack, "Developments in polymer stabilisation-5", G.Scott ed, Appl.Sci.Pub., London, 1982, 155
- (2)– D. Derouet et J.C. Brosse, Acte du " 1<sup>er</sup> colloque francophone sur l'ignifugation des polymères", Saint Denis (1985), B. Martel ed. 1985, 47–48
- (3)– J.A. Mikro yannidis, A. Demetrius et J. Kourtidis, Appl.Polym Sci, 1984, 29, 945
- (4)– J. Brossas, Acte du "2<sup>eme</sup> colloque sur l'ignifugation des polymères", Lille (1987), L. Delfosse ed., USTLFA pub., Lille, 1987, 1
- (5)– R. Friedmann, Combustion and Flame 1963, 7, 195
- (6)– R.F. Simmons, H.G. Wolfhard, Trans.Faraday.Soc, 1955, 51, 1211
- (7)– J.W. Lyons, The chemistry and uses of fire retardants, J. Wiley.N.Y.1970
- (8)– J.W. Hastie, The Antimony Halogen System, Inorg. Chem. Sect, Inst for Materials Research, N.B.J.Washington D.C. 20234,
- (9)– S.K. Brauman, N. Fishman, A.S. Broly et D.L. Chamberlin, J.Fire Retardants Chem.1976, 3, 226,
- (10)– S.K. Brauman, J.Fire Retardant Chem. 1976, 3, 121
- (11)– A. Nico, Acte du " 2<sup>eme</sup> colloque sur l'ignifugation des polymères", Lille (1987), L. Delfosse ed., USTLFA pub., Lille, 1987, 13
- (12)– E. Gal, A. Pal, J. Ryckly et K. Tarapcikava, "Flame Retardants'90", British Plastics Federation ed. Elsevier, Appl.Sci; Newyork, 1990, 134
- (13)– H.L. Vandersall, J.Fire and Flamm., 1971, 2, 97–140
- (14)– G. Camino, L. Costa et L. Trossarelli, Polym.Degr and Stab; 1984, 7, 221
- (15)– G. Montaudo et E. Scamporino, J.Appl.Sci, 1985, 30, 1449–1460
- (16)– G. Camino, L. Costa et L. Trossarelli, Polym.Deg and Stab., 1985, 12, 203
- (17)– D.N. Van.Krevelen, "Comprehensive chemical kinetics", 14, C.H.Brandford and C.F.H.Tipper ed., Elsevier Sci, Newyork, 1975, 347–355

## CHAPITRE II

### *ETUDE DU SYSTEME DES ADDITIFS*

## INTRODUCTION

La protection d'un matériau par le développement d'une structure intumescence a fait l'objet de plusieurs travaux depuis quelques années. Une étude publiée par VANDERSALL (1) dans les années 70, a permis de proposer un mécanisme global de l'action des agents ignifugeants dans le cas de la formation d'un revêtement intumescent.

Dans le cas des polymères, les systèmes les plus utilisés associent un polyol à des sels d'acide phosphorique ou polyphosphorique (2,3,4,5) avec dans certains cas l'utilisation d'agents de gonflement, généralement des produits azotés tels que amine, amide ou encore urée (6).

Différentes hypothèses ont été proposées concernant le mécanisme de formation de la structure intumescence. Les résultats restent cependant, incomplets. L'objectif dans ce chapitre est la caractérisation de la structure carbonée et du mécanisme qui conduit à sa formation.

Cette étude sera réalisée à l'aide de différentes techniques physico-chimiques en particulier, celles permettant de caractériser les espèces phosphorées et carbonées telles que: I.R., R.M.N. du  $^{31}\text{P}$ , R.M.N. du  $^{13}\text{C}$ , R.M.N. du  $^1\text{H}$ , R.P.E., RAMAN, X.P.S. et la spectrométrie de masse.

## **II-1- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX :**

### **II-1-1- Préparation du mélange des additifs:**

Les caractéristiques des deux additifs (PPA-PER) ainsi que le protocole expérimental de la préparation de leur mélange ont été précisés dans le premier chapitre. Les différentes méthodes d'analyse utilisées pour caractériser nos échantillons sont les suivantes:

### **II-1-2- Analyses thermiques:**

\* *Thermogravimétrie:*

Nous avons précisé dans le premier chapitre, le dispositif des analyses thermogravimétriques. Les études ont été réalisées sur les échantillons PPA, PER, PPA-PER sous forme pulvérulente à la fois sous air et sous azote. Les courbes théoriques, relatives à la perte de masse du polyphosphate et du polyalcool, supposent que la dégradation des deux produits se fait indépendamment.

\* *Analyse calorimétrique différentielle (DSC):*

Cette analyse a été effectuée sur un calorimètre à flux thermique NETZSCH DSC 444 sous un balayage d'air avec un débit de  $10^{-6} \text{ Nm}^3 \times \text{s}^{-1}$ . L'étude est réalisée sur des échantillons de 10 mg dans le domaine de température compris entre 20°C et 430°C avec une programmation linéaire de l'ordre de  $0,125 \text{ °C} \times \text{s}^{-1}$ .

### **II-1-3- Analyses spectroscopiques:**

Ces analyses ont été réalisées sur des échantillons de PPA, de PER et du mélange [PPA-PER] à diverses températures déduites de l'analyse thermogravimétrique.

\* *Spectrométrie infrarouge I.R.:*

Cette analyse est réalisée sur un spectromètre I.R. PERKIN- ELMER 683 qui permet d'explorer la gamme  $4000-250\text{ cm}^{-1}$  avec un pouvoir de résolution de  $1,2\text{ cm}^{-1}$  à  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Ce spectromètre est piloté par le système informatique "DATA STATION 3600" de PERKIN ELMER. Les échantillons analysés sont mélangés avec du bromure de potassium KBr de "qualité spectroscopique" broyés mécaniquement dans un mortier en agate avant d'être pastillés.

\* *Résonance magnétique nucléaire (R.M.N.):*

Notre étude R.M.N. concerne les éléments suivants:

- $^{31}\text{P}$  : abondance naturelle 100%, nombre de spin  $I=1/2$
- $^{13}\text{C}$  : abondance naturelle 1,1%, nombre de spin  $I=1/2$
- $^1\text{H}$  : abondance naturelle 100%, nombre de spin  $I=1/2$

Depuis sa découverte en 1946, la R.M.N. s'est montrée particulièrement apte à saisir, pour un noyau donné, son environnement chimique pour les composés pouvant se dissoudre dans un liquide. Pour certains matériaux, on ne peut procéder à sa mise en solution sans changer "l'intégrité" du matériau et la R.M.N. à l'état solide s'avère une technique majeure.

Cependant, le problème qui se pose en R.M.N. à l'état solide est l'élargissement des raies et leur chevauchement. Les causes principales sont dues à des interactions qui affectent les états quantiques de spin liés aux noyaux des atomes constitutifs du solide et sont par ordre d'importance décroissante pour nos trois éléments:

- L'interaction dipolaire qui vient du fait qu'un moment magnétique associé à un spin crée, au niveau de son proche voisin, un champ magnétique qui s'ajoute vectoriellement au champ principal.
- Le déplacement chimique qui reflète l'environnement électronique autour du noyau.
- Le couplage indirect responsable de structures hyperfines (7): Ces mêmes interactions dans un liquide sont moyennées par le mouvement Brownien et ne se manifestent pas de la même manière. Il a fallu alors, imaginer, trouver un certain nombre de méthodes qui peuvent

donner pour les solides une information d'une qualité comparable à celle fournie pour les liquides.

Parmi ces méthodes, nous pouvons citer:

- Le découplage spins rares – spins abondants: lorsque les spins rares sont dispersés au sein des spins abondants, l'application d'un fort champ de radiofréquence à la fréquence des spins abondants permet d'égaliser les populations des spins abondants parallèles et opposés au champ magnétique. L'aimantation des spins abondants se trouve alors nulle et ne s'applique plus sur les spins rares que les interactions telles que le déplacement chimique.

- La méthode de l'angle magique : La mise en rotation à l'angle magique ( $54.7^\circ$ ) a pour conséquence de rétrécir le signal mais son principal inconvénient est qu'elle fait apparaître des signaux supplémentaires (bandes de rotation) à des fréquences multiples de la vitesse de rotation. Cependant, plus cette vitesse est grande, plus ces bandes sont écartées, ne se recouvrent pas et sont faibles.

- La méthode de la polarisation croisée: Cette méthode consiste à " transférer " aux espèces rares la "température de spin" des espèces abondantes. On peut alors observer des signaux plus intenses et prouver l'existence d'un couplage magnétique, proton – espèce rare par exemple.

*Les spectres R.M.N. du  $^{31}\text{P}$  à l'état solide sont obtenus en utilisant le spectrophotomètre de type Bruker CXP 100 à 40,5 MHz avec rotation à l'angle magique (MAS) et avec une haute puissance de découplage (temps de répétition de 2s ). Tous les spectres sont obtenus pour environ 100 balayages et une vitesse de rotation de 2 kHz.*

Lorsque les signaux obtenus ne sont pas satisfaisants, l'analyse a été réalisée à l'état liquide. Les spectres R.M.N.  $^{31}\text{P}$  de ces échantillons sont obtenus alors en solution dans l'eau et dans le diméthyle sulfoxyde (DMSO- $\text{D}_6$  de qualité C.E.A ) en utilisant le spectrophotomètre à transformée de Fourier Bruker AM 400.

L'attribution des glissements chimiques a été faite essentiellement par référence aux travaux de VAN WAZER (8).

*Les spectres R.M.N. du  $^{13}\text{C}$*  sont réalisés à 25.2 MHz, avec rotation à l'angle magique, découplage haute puissance du proton et polarisation croisée (CP)  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . La condition de Hartmann-Hahn est obtenue en ajustant la puissance sur le  $^1\text{H}$  pour obtenir un signal FID maximum en  $^{13}\text{C}$  pour l'adamantane. Tous les spectres sont enregistrés pour un temps de contact de 5 ms et un temps de répétition de 5 s. Un nombre de balayages supérieur à 10000 est nécessaire pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant.

*Les spectres R.M.N.  $^1\text{H}$*  sont réalisés à 100.1 MHz avec rotation à l'angle magique et un temps de répétition de 2 s. Tous les spectres sont enregistrés pour environ 50 balayages. Lorsque les signaux ne sont pas satisfaisants, les échantillons sont solubilisés dans  $\text{D}_2\text{O}$  et analysés par le spectrophotomètre Bruker AM 400.

*\* Résonance paramagnétique électronique (R.P.E) :*

Cette analyse est réalisée en bande X (fréquence 9,54 GHz). Les spectres sont enregistrés en utilisant le spectrophotomètre VARIAN "E line" équipé d'une cavité double E 190, dans les conditions suivantes:

- température ambiante
- puissance micro-onde : 5 mW
- champ central : 3420 G

Les valeurs des facteurs g et les largeurs des signaux sont calculées par comparaison avec le signal d'un témoin "strong pitch" VARIAN.

*\* Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X.P.S.):*

Les échantillons sont analysés dans un spectromètre de type AEI ES 200 B équipé:

- d'une source de rayons X qui comprend une anode d'aluminium produisant des photons d'énergie  $h\nu = 1487 \text{ eV}$  (radiation Al  $K_{\alpha 1-2}$ ) avec une puissance de 250 watts.
- d'un analyseur dispersif électrostatique de type hémisphérique avec un système préretardateur.
- d'une table traçante pour l'enregistrement en mode analogique et d'un système microprocesseur pour l'enregistrement en mode numérique (accumulation, lissage...).
- d'un système de pompage qui permet d'établir un vide de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  torr dans la chambre à R.X. et l'analyseur, et de  $10^{-8}$  à  $10^{-9}$  torr au niveau de l'échantillon.

L'énergie de liaison du niveau C1s du carbone de contamination est utilisée comme référence pour la détermination des énergies de liaison. La valeur communément admise pour l'énergie de liaison C1s est de 285 eV.

*\* Microspectrométrie RAMAN:*

L'étude en micro-Raman a été faite sur un microspectromètre équipé d'une dispersion spectrographique et d'une détection multicanal (XY-Dilor). Les échantillons finement broyés ont été irradiés avec la longueur d'onde excitatrice ( $5145 \text{ \AA}$ ) qui correspond à la raie verte d'un plasma d'argon ionisé focalisé sur l'échantillon (surface =  $1 \mu\text{m}^2$ ) par un microscope (puissance laser au niveau de l'échantillon = 4 mW).

*\* Spectrométrie de masse:*

Les échantillons sont analysés dans les conditions suivantes:

La séparation a été réalisée sur un chromatographe de type VARIAN 3300 équipé d'une colonne capillaire dans les conditions d'analyse suivantes:

- quantité injectée: 0.2  $\mu\text{l}$ ,
- température de l'injecteur: 190°C,
- programmation de la température de la colonne de 30°C à 250°C à 10°C/mn,

Le détecteur utilisé est un spectromètre de masse Ion Trap Detector (ITD 700 FINNIGAN MAT). La température de la ligne de transfert est fixée à 250°C afin d'éviter toute condensation des produits.

Il faut noter que l'analyse du produit obtenu après traitement thermique isotherme à 190°C a été réalisée d'une manière différente. En effet, le système chromatographe – ligne de transfert – spectromètre de masse a été maintenu à température durant toute la durée de l'analyse.

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 10 cm<sup>3</sup>/mn. Le spectromètre de masse est relié à un ordinateur IBM qui permet l'exploitation des résultats.

## II-2- RESULTATS ET DISCUSSION:

### II-2-1- Evolution thermique du mélange d'additifs (PPA-PER):

#### \* II-2-1-a- *Analyse thermogravimétrique sous air:*

La figure 5 représente les courbes thermogravimétriques sous air du PPA (courbe A), du PER (courbe B), du mélange PPA-PER (courbe C) ainsi que la courbe théorique (courbe D), calculée à partir d'une combinaison linéaire des courbes thermogravimétriques de PPA et du PER .

— La perte de masse du PER commence à 210°C pour être totale à 420°C. Nous pouvons remarquer que cette perte de masse est brutale, elle correspond à la sublimation sans décomposition du polyalcool

— La courbe relative au PPA montre qu'il y a deux étapes successives dans le processus de dégradation, le composé commence à se dégrader à partir de 290°C. La première perte de masse correspond au départ d'eau et d'ammoniac. La dégradation des produits intermédiaires conduit à la formation de l'oxyde de phosphore lors de la seconde

Une étude semblable a été réalisée par CAMINO (9) sur le PPA sous azote et sous vide. Il propose que la dégradation du PPA se produit au moins en deux étapes, avec élimination d'ammoniac et d'eau. Le traitement conduirait d'après l'auteur à une réaction d'hydrolyse qui se ferait très rapidement. Sachant que les polyphosphates linéaires s'hydrolysent lentement et que les structures phosphates branchées subissent une hydrolyse rapide, cela signifie que des structures branchées se forment probablement lors de ce traitement thermique .

L'élimination de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  peut conduire aux structures suivantes qui se forment au cours de la première étape du processus de dégradation: (9) Schéma 1.

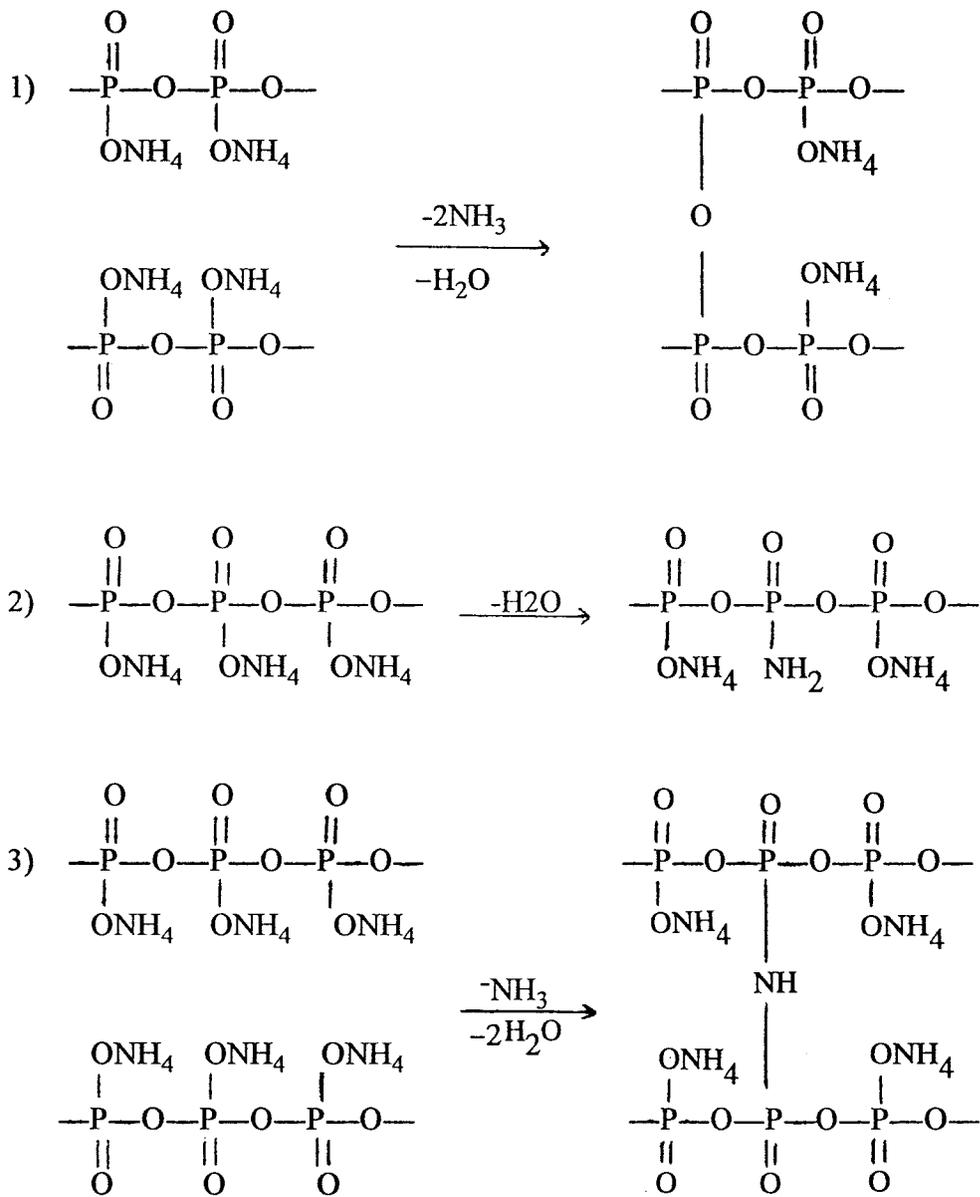


Schéma 1

Figure 5: Courbes thermogravimétriques du système PPA-PER sous air.  
 A-PPA; B-PER; C-PPA-PER (courbe expérimentale); D-PPA-PER (courbe calculée)

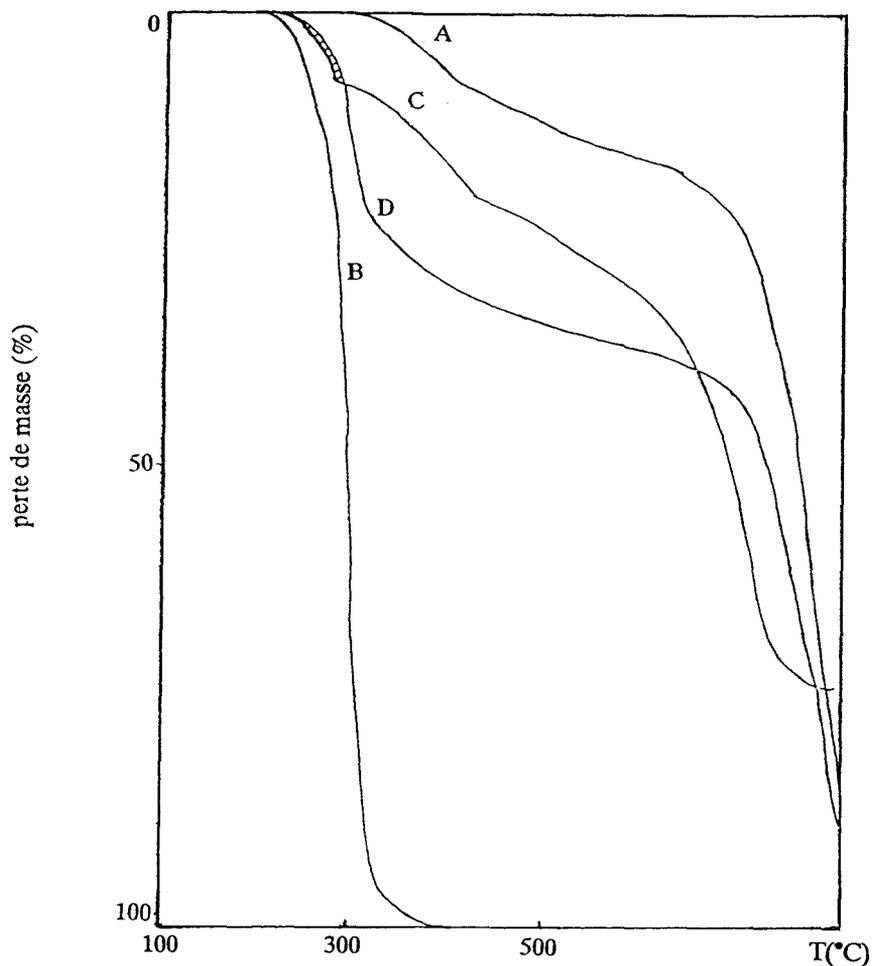
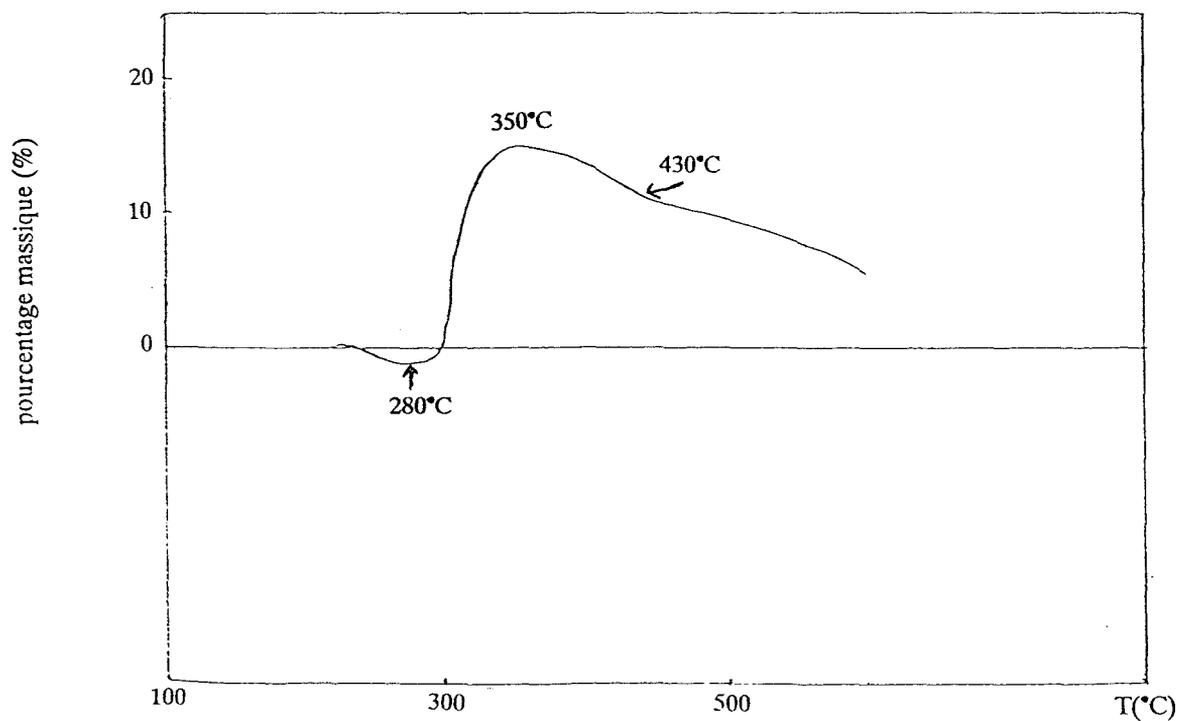


Figure 6: Différence entre courbe expérimentale et courbe calculée du système (PPA-PER) sous air



Dans la seconde étape, il y a formation d'oxyde de phosphore qui se volatilise au-delà d'environ 560°C.

— La courbe thermogravimétrique du mélange d'additifs (PPA-PER) dégage trois domaines distincts de température .

La perte de masse de ce mélange débute vers 235°C. Elle est assez rapide et de l'ordre de 8% de la masse initiale à 290°C . Cette perte peut être attribuée au dégagement d'eau et d'ammoniac résultat d'une réaction entre PPA et PER.

Selon CAMINO, entre PPA et PER, il y a compétition entre deux types de réactions: une réaction d'estérification entre le polyalcool et l'acide phosphorique résultant de l'élimination de l'ammoniac et une alcoolyse du PPA (phosphorylation du PER) (10, 1).

Au delà de 290°C, la courbe expérimentale est au-dessus de la courbe calculée : ce qui montre que la <sup>sublimation</sup> volatilisation du PER attendue vers 210°C ne se produit pas, prouvant bien l'existence d'une réaction entre les deux additifs.

Visuellement, nous pouvons constater la formation, à la surface du matériau, d'un revêtement intumescent dont le développement est maximum aux environs de 350°C. Aux températures supérieures, ce revêtement se dégrade conduisant à la formation d'un résidu dont la quantité reste relativement importante vers 600°C.

La figure 6 qui représente la différence entre la courbe expérimentale et celle calculée permet de préciser les domaines de températures caractéristiques. Elle montre en particulier que le processus de dégradation est fortement ralenti à partir de 280°C, température au-delà de laquelle le revêtement intumescent commence à se développer.

A 350°C, la différence est maximale, elle correspond au maximum d'intumescence avec une perte de masse effective de l'ordre de 11% de la masse initiale. Au-delà de cette

température, le revêtement intumescent se dégrade en deux étapes, la première étant entre 350°C et 430°C. A partir de cette température la cinétique de dégradation est ralentie.

La figure 7 présente les courbes isothermes des additifs traités sous air à 225°C (a), 280°C (b), 350°C (c) et 430°C (d), températures caractéristiques du processus de dégradation. Ces courbes montrent que la perte de masse est toujours importante durant les trois premières heures du traitement puis, elle devient constante après 24h conduisant à un résidu stable. La caractérisation des produits formés aux différentes températures se fera donc après un traitement en isotherme de 24h.

**En conclusion**, l'analyse thermogravimétrique du mélange d'additifs sous air montre que le processus de dégradation se fait en plusieurs étapes:

- Entre 190°C et 280°C, il y a compétition entre la réaction d'estérification avec élimination de  $\text{NH}_3$  et l'alcoolyse du PPA qui contrairement à la première n'implique pas le départ de  $\text{NH}_3$ . Dans les deux cas, il s'en suit une série de réactions intramoléculaires et/ou intermoléculaires (11) conduisant probablement à la formation de divers esters.

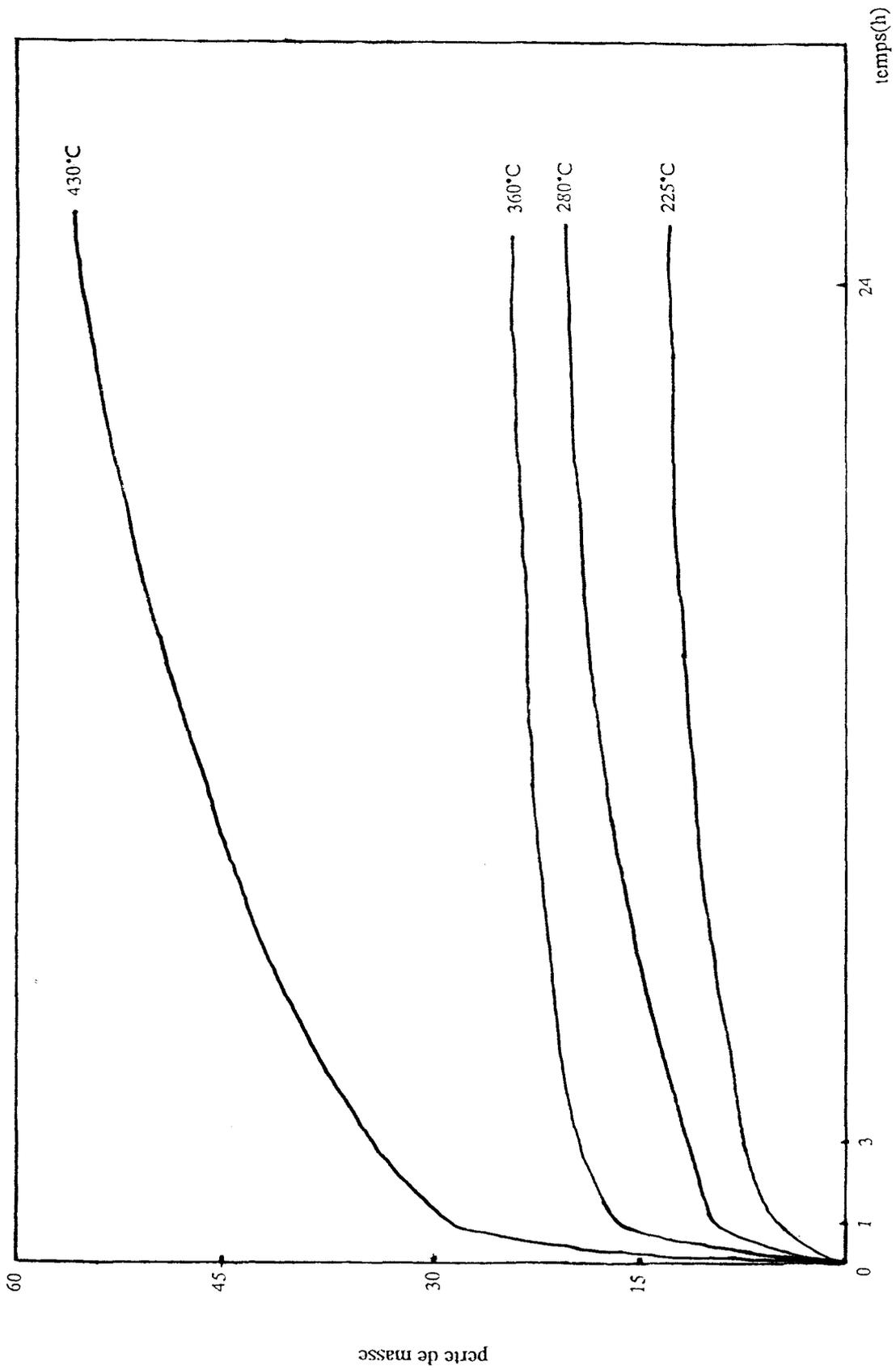
- Entre 280°C et 350°C : le phénomène d'intumescence se développe et atteint son maximum vers 350°C.

- Aux températures supérieures, le matériau intumescent se décompose et conduit à la formation d'un résidu charbonneux relativement stable entre 430°C et 600°C.

\* II-2-1-b - *Analyse thermogravimétrique sous gaz inerte:*

Cette étude a été réalisée afin de déterminer le rôle de l'oxygène dans le processus réactionnel. La figure 8 représente les courbes TG obtenues sous azote. Nous pouvons constater que l'oxygène n'a pratiquement pas d'incidence sur la dégradation du PPA qui débute dans les deux cas vers 290°C. A 600°C, la perte de masse est sensiblement identique (16,25% et 17,65% respectivement sous air et sous azote).

Figure 7: courbes isothermes du PPA-PER sous air



La température de début de dégradation du PER diffère de quelques degrés d'un gaz à l'autre. A 420°C elle est totale sous air, par contre sous gaz inerte il y a présence d'un résidu correspondant à environ 4,5% de la masse initiale. La quantité de ce résidu reste pratiquement stable aux températures supérieures.

Pour le mélange des additifs, nous constatons que le processus se déroule également en trois étapes successives. A 280°C les réactions d'estérification ont lieu et le matériau intumescent commence à se développer. Par ailleurs, nous pouvons remarquer qu'à 350°C, température correspondant au maximum d'intumescence, les pertes de masses sous air et sous atmosphère inerte sont pratiquement identiques. Et, il en est de même aux températures supérieures. A 550°C, elles sont de l'ordre de 27,50 % sous les deux gaz.

**En conclusion**, cette étude comparative montre que l'oxygène n'a pas une grande influence sur le processus de dégradation des additifs.

L'analyse thermogravimétrique permet de déduire des températures caractéristiques dans le processus de dégradation thermique, représentatives de chacun des différents domaines définis par cette étude. Les températures retenues sont: 190°C (début de la réaction entre les additifs), 280°C (début du développement de la structure intumescence), 350°C (maximum d'intumescence) et 430°C (formation d'un résidu haute température).

*\* II-2-1-c- Analyse DSC:*

L'analyse calorimétrique a permis de mettre en évidence des phénomènes endothermiques à 200°C, entre 270°C et 300°C et un phénomène exothermique à 350°C  
figure 9.

- Le pic endothermique à 200°C correspond vraisemblablement à la réaction entre les additifs.
- Les phénomènes endothermiques entre 270°C et 300°C peuvent être attribués aux différentes réactions qui conduisent au développement de la structure intumescence.

Figure 8: Courbes TG du système PPA-PER sous azote.  
A-PPA; B-PER; C-PPA-PER (courbe expérimentale); D-PPA-PER (courbe calculée)

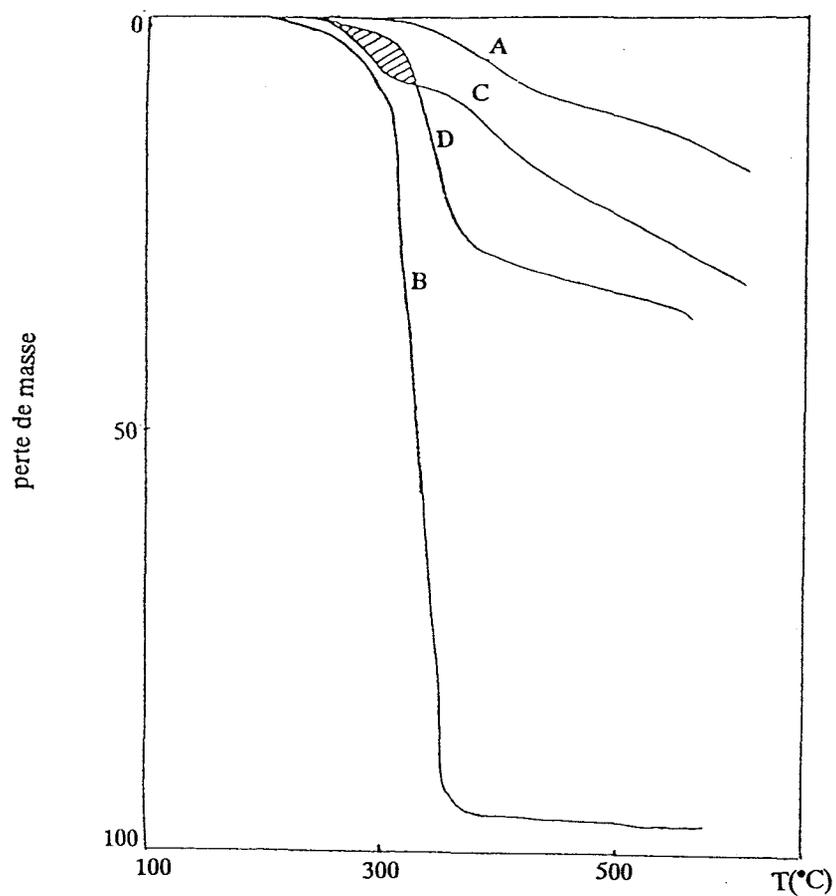
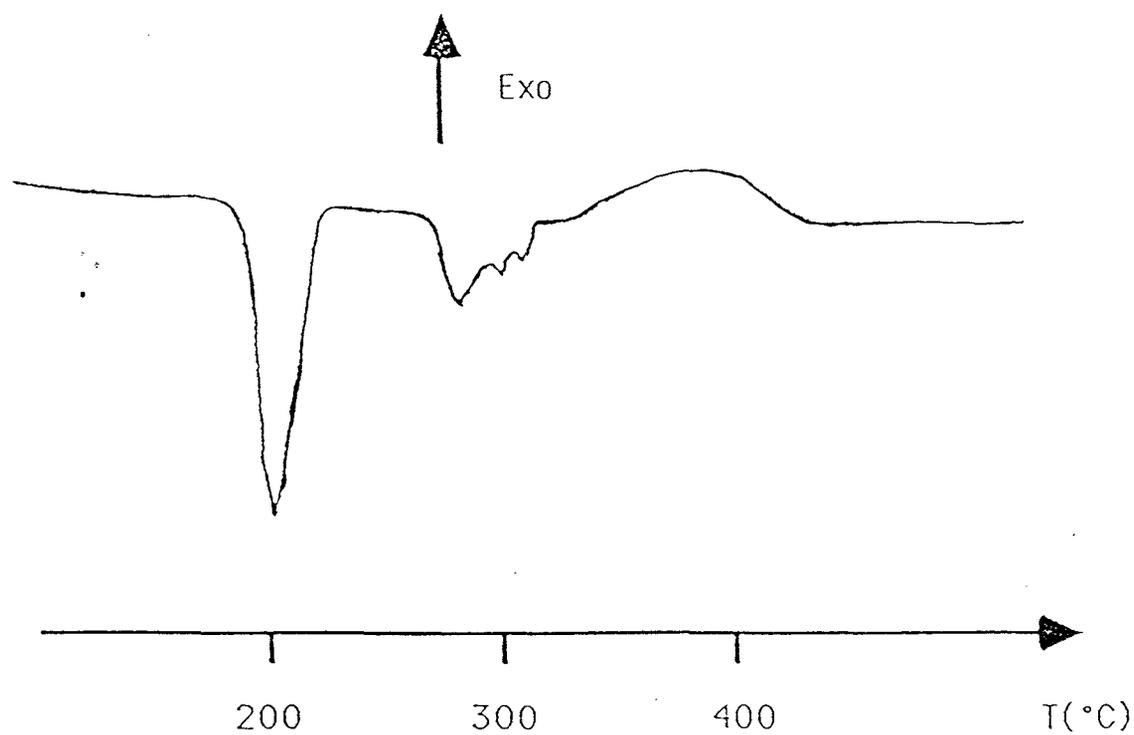


Figure 9: Analyse DSC du mélange PPA-PER



- Le phénomène exothermique centré sur 350°C correspond à la dégradation du matériau intumescent.

L'analyse calorimétrique a également permis de définir les températures de transitions vitreuses  $T_g$  des matériaux formés aux différentes températures caractéristiques.

La température de transition vitreuse marque la frontière entre deux états: l'état vitreux et l'état caoutchoutique. Cette température n'est pas définie de façon univoque dans le cas de substances moléculaires organiques (influence de la cinétique de mesure) car l'état vitreux est figé dans un état métastable en contradiction avec la notion d'équilibre thermodynamique. Elle reste souvent assimilée à une transition du second ordre et marque une brusque variation de la plupart des propriétés physiques du matériau (propriétés mécaniques, optiques, diélectriques, thermiques,...)(12, 13, 14).

Le mélange des additifs a d'abord subi une montée en température (7,5°C/mn) jusqu'aux températures caractéristiques: 190°C, 280°C, 350°C et 430°C (premier traitement), puis, un refroidissement jusque la température ambiante (-7,5°C/mn). L'échantillon est maintenu quatre heures à cette dernière température, suivi d'une remontée jusque 430°C (7,5°C/mn).

Les mesures mettent en évidence le caractère vitreux du revêtement au moins jusqu'à 430°C (15). Trois températures de transitions vitreuses sont observées pour chaque échantillon et suggèrent que les revêtements se présentent sous forme de mélange de "polymères" pour lesquels seule une espèce semble commune.

Températures finales (°C) (1 <sup>er</sup> traitement)	Températures de transitions vitreuses (°C)
190	/
280	140 210 260
350	140 185 270
430	140 230 340

Tableau (1): Températures de transitions vitreuses fonction de la température de traitement.

## II-2-2- Etude spectroscopique du mélange des additifs (PPA-PER):

### II-2-2-a- *Analyse R.M.N. du <sup>31</sup>P:*

La R.M.N. à l'état solide permet d'éviter l'hydrolyse des phosphates, donc, la rupture des liaisons P-O-P et P-O-C, ainsi que les évolutions dues aux effets de solvants sur les déplacements chimiques lorsque l'on procède à la solubilisation de l'échantillon.

L'analyse a également été réalisée sur la fraction insoluble dans l'eau afin de vérifier la stabilité des composés qui se forment au cours du traitement thermique.

Une étude complémentaire par R.M.N. à l'état liquide a néanmoins été envisagée sur les échantillons. Les espèces caractérisées par cette technique ne seront considérées que comme des "sondes" permettant d'approcher la composition des échantillons.

*Analyse R.M.N. à l'état solide:*

— L'étude R.M.N. du  $^{31}\text{P}$  avec rotation à l'angle magique a été réalisée afin de comparer les produits issus directement des traitements et ceux obtenus après élimination des espèces solubles dans l'eau. Les résultats sont représentés sur les figures **10** et **11**, les valeurs des pics caractéristiques sont rassemblées dans les tableaux (2,3).

A  $190^\circ\text{C}$ , le spectre de l'échantillon issu directement du traitement thermique montre la présence de plusieurs espèces: des orthophosphates, des groupements terminaux et centraux de chaînes polyphosphates, des pyrophosphates et surtout la présence d'un pic à  $-4,5$  ppm prouve l'existence d'esters orthophosphoriques (17).

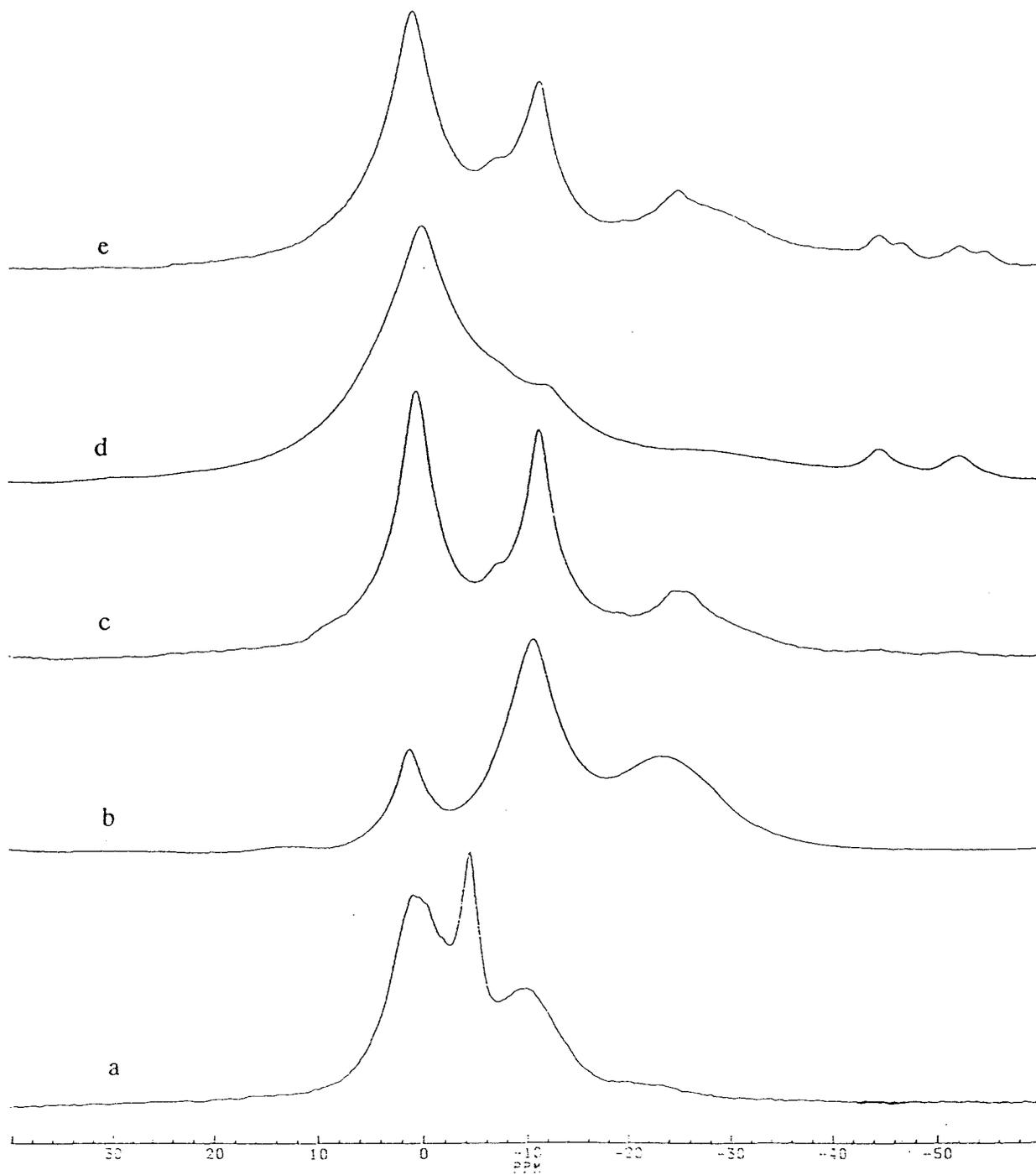
Par contre, nous n'avons pas pu faire l'étude R.M.N. du  $^{31}\text{P}$  à l'état solide de la fraction insoluble de l'échantillon traité à  $190^\circ\text{C}$ , celui-ci étant complètement soluble dans l'eau.

– Aux températures supérieures:  $280^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $430^\circ\text{C}$ , nous retrouvons les mêmes espèces: orthophosphates, pyrophosphates ou groupements  $\phi_2\text{HPO}_4$  ou  $\phi_3\text{PO}_4$  ainsi que les groupements terminaux et centraux des chaînes polyphosphates dans les deux types d'échantillons, néanmoins les proportions en pyrophosphates et polyphosphates sont considérablement diminuées dans les fractions insolubles.

Ces espèces étant généralement très solubles dans l'eau, elles auraient dues être éliminées lors de la solubilisation. Leur présence dans les fractions insolubles, en particulier les espèces orthophosphates dont la proportion reste assez importante, peut être expliquée soit par la formation d'espèces phosphocarbonées insolubles, soit par l'inclusion d'espèces orthophosphates ou d'acide orthophosphorique dans une structure "lamellaire" du carbone (18).

Les raies dont les déplacements chimiques sont compris entre  $-55 < \delta < -44$  ppm peuvent être attribuées à l'oxyde de phosphore  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . La présence de plusieurs raies est vraisemblablement attribuable à la distorsion de la structure cage, l'évolution de la valeur des angles entraîne des glissements chimiques différents (19).

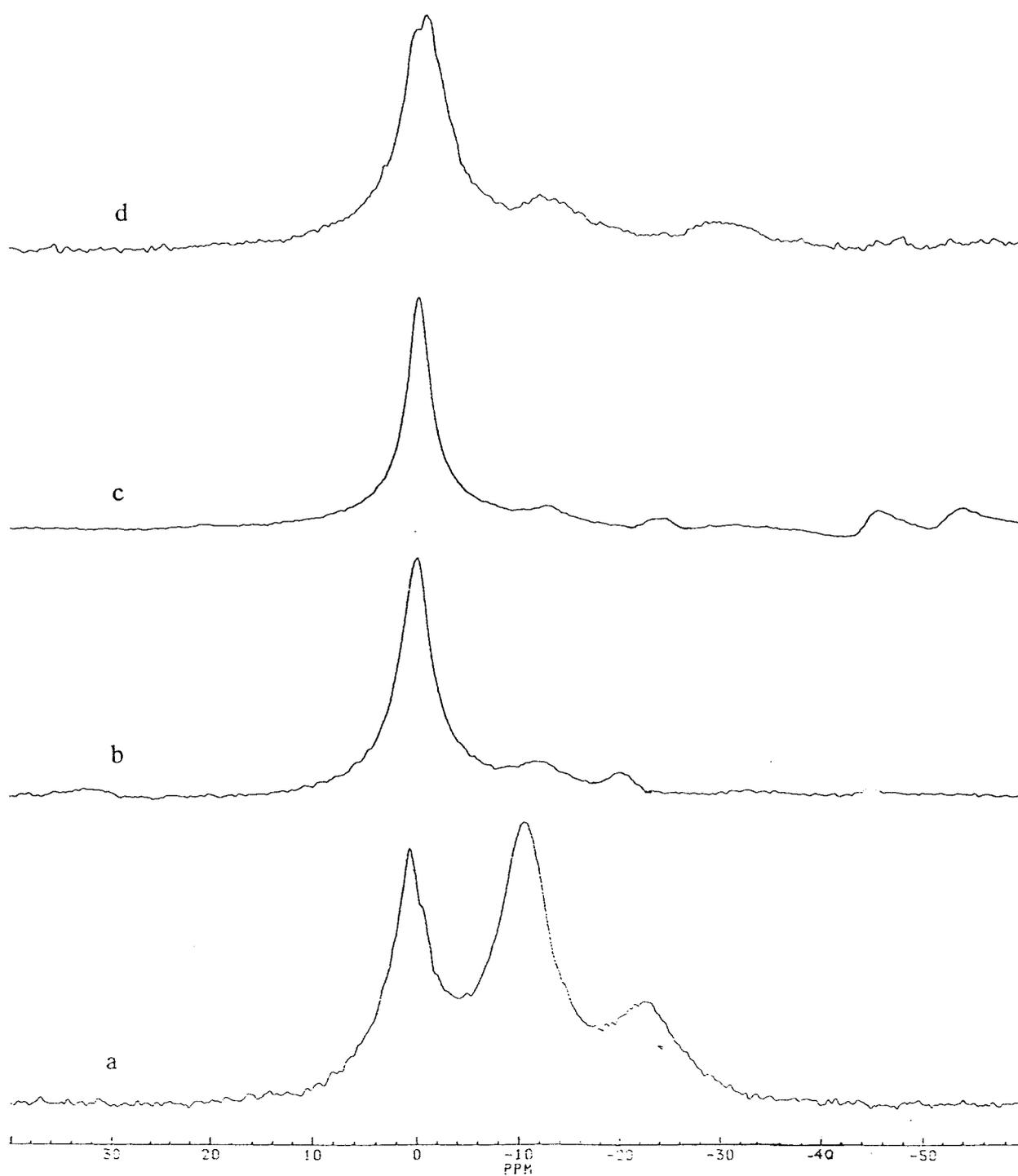
figure 10: Spectres RMN du  $^{31}\text{P}$  (MAS) du système (PPA-PER)  
a-  $190^\circ\text{C}$ , b-  $280^\circ\text{C}$ , c-  $350^\circ\text{C}$ , d-  $430^\circ\text{C}$ , e-  $560^\circ\text{C}$ .



Températures (°C)	Raies (ppm)	Attribution
190	0,85 -4,5 -9,5 -23	orthophosphates esters orthophosphoriques pyrophosphate et groupements terminaux $-OPO_3H^-$ groupements centraux de phosphates condensés
280	1,2 -10,6 -23,5	orthophosphates pyrophosphate et groupements terminaux $-OPO_3H^-$ ou des groupements $\phi_2 PO_4$ groupements centraux de phosphates condensés
350	0,35 -11,4 -25,7	orthophosphates pyrophosphate et groupements terminaux $-OPO_3H^-$ ou des groupements $\phi_2 PO_4$ groupements centraux de phosphates condensés
430	0,12 -12,5 -22 -45 -55	orthophosphates pyrophosphate et groupements terminaux $-OPO_3H^-$ ou des groupements $\phi_2 PO_4$ groupements centraux de phosphates condensés $P_4O_{10}$ $P_4O_{10}$
560	0,1 -11,6 -25,6 -45,2 -47,6 -52,9 -54,7	orthophosphates pyrophosphate et groupements terminaux $-OPO_3H^-$ ou des groupements $\Phi_2 PO_4$ groupements centraux de phosphates condensés $P_4O_{10}$ $P_4O_{10}$ $P_4O_{10}$ $P_4O_{10}$

Tableau (2) : Caractéristiques du spectre RMN du  $^{31}P$  MAS de (PPA - PER) fonction de la température.

Figure 11: Spectres RMN du  $^{31}\text{P}$  (MAS) de la fraction insoluble dans l'eau de (PPA-PER)  
a- 280°C, b- 350°C, c- 430°C, d- 560°C.



Températures (°C)	Raies (ppm)	Attribution
280	0,83	orthophosphates
	-10,6	pyrophosphate et groupements terminaux $-OPO_3H^-$
	-23,3	groupements centraux de phosphates condensés
350	-0,1	orthophosphates
	-12,8	pyrophosphate et groupements terminaux $-OPO_3H^-$ ou des groupements $\phi_2 PO_4$
	-20	groupements centraux de phosphates condensés
430	-0,13	orthophosphates
	-12	pyrophosphate et groupements terminaux $-OPO_3H^-$ ou des groupements $\phi_2 PO_4$
	-25	groupements centraux de phosphates condensés
	-44	$P_4O_{10}$
	-52	$P_4O_{10}$
560	-0,9	orthophosphates
	-12,2	pyrophosphate et groupements terminaux $-OPO_3H^-$ ou des groupements $\phi_2 PO_4$
	-28	groupements centraux de phosphates condensés

Tableau (3) : Caractéristiques du spectre RMN  $^{31}P$  MAS de la fraction insoluble dans l'eau de (PPA - PER) fonction de la température.

*Analyse R.M.N. à l'état liquide:*

La figure 12 présente les spectres R.M.N. du  $^{31}\text{P}$  des échantillons en solution dans l'eau. Les paramètres de l'analyse R.M.N. sont résumés dans le tableau (4) qui présente également les attributions des signaux.

\* Les spectres obtenus aux différentes températures caractérisent la présence des mêmes espèces: orthophosphates, groupements centraux et terminaux de chaînes polyphosphates, ainsi que des pyrophosphates.

\* Le spectre obtenu après traitement thermique de l'échantillon à  $190^\circ\text{C}$  présente un pic supplémentaire à  $-2,2$  ppm attribuable à des esters d'orthophosphates de structure spiro confirmés par la valeur des constantes de couplage  $^3J_{\text{POCH}} = 12$  Hz (8, 17, 20).

La présence d'esters peut paraître assez surprenante après la dissolution du matériau dans l'eau dans la mesure où les esters phosphates sont facilement hydrolysables. Il faut néanmoins considérer que cette hydrolyse est assez complexe, elle dépend de plusieurs facteurs tels que la température, le pH, le solvant, la concentration, la nature et la structure des groupements hydrocarbonés (R) liés aux phosphates (21). Ce processus conduit à la rupture des liaisons P-O-C, soit par rupture de la liaison P-O, soit par celle de la liaison C-O.

Dans le cas où (R) est une chaîne aliphatique, la vitesse d'hydrolyse est accélérée dans le sens tri, di ou monoesters. Par contre, lorsque (R) représente un groupement complexe, cette vitesse ne varie plus dans le même sens; elle est en effet ralentie et dépend alors principalement de la température et du pH.

Dans le cas par exemple, des esters d'aryle et des diesters d'alkyle, l'hydrolyse conduit respectivement à la rupture des liaisons P-O et C-O indépendamment du pH. Par contre, l'hydrolyse des esters monoalkyles et trialkyles 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.

De par ce phénomène d'hydrolyse, nous ne pourrions établir une corrélation entre les concentrations relatives de chaque espèce et l'intensité des absorptions.

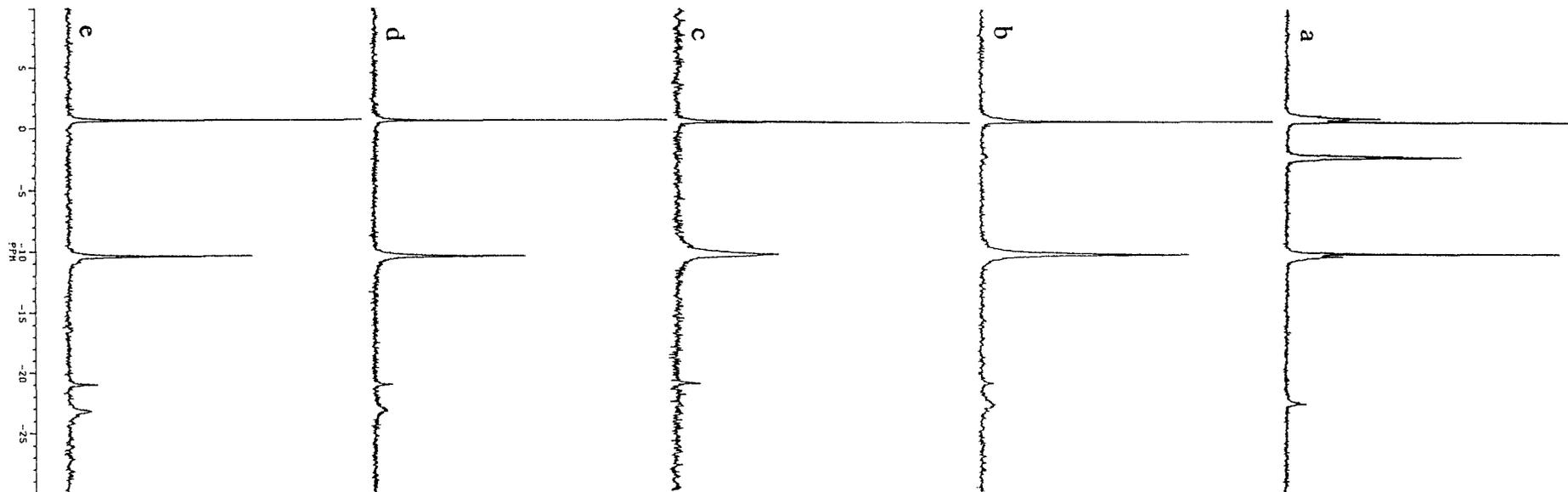


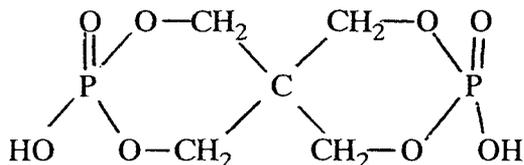
Figure 12: Spectres RMN du  $^{31}\text{P}$  de (PPA-PER) solubilisé dans l'eau  
a- 190°C, b- 280°C, c- 350°C, d- 430°C, e- 560°C.

Températures (°C)	Raies (ppm)	Attribution
190	0,6	orthophosphates d'ammonium
	-2,2	esters d'orthophosphates de structure "spiro"
	-10,1	groupements terminaux $-OPO_3H^-$ et pyrophosphates $O_3POPOO_3^{4-}$
	-22,6	groupements centraux de phosphates condensés $-(\text{-O}-\overset{\text{O}^-}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{P}}-\text{-})-$
280 350 430 560	0,6	orthophosphates
	-10,3	groupements terminaux $-OPO_3H^-$
		et pyrophosphates
		$\begin{array}{c} \text{-O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O}^- \\ \diagdown \quad \parallel \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \quad \text{-O-} \quad \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{-O} \quad \quad \quad \text{O}^- \end{array}$
	-21	groupements centraux de phosphates condensés
-23	groupements centraux de phosphates condensés	

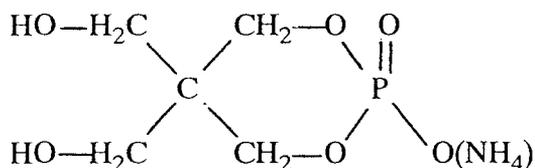
Tableau (4) : Caractéristiques du spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  MAS de (PPA – PER) solubilisé dans  $\text{H}_2\text{O}$  fonction de la température.

Une partie des esters formés présente donc une structure complexe. Les valeurs des constantes de couplage  $^3J_{\text{POCH}} = 12\text{Hz}$  permettent de proposer les structures suivantes:

- soit une structure bicyclique: le pentaérythritol diphosphate



- soit un pentaérythritol phosphate monocyclique:



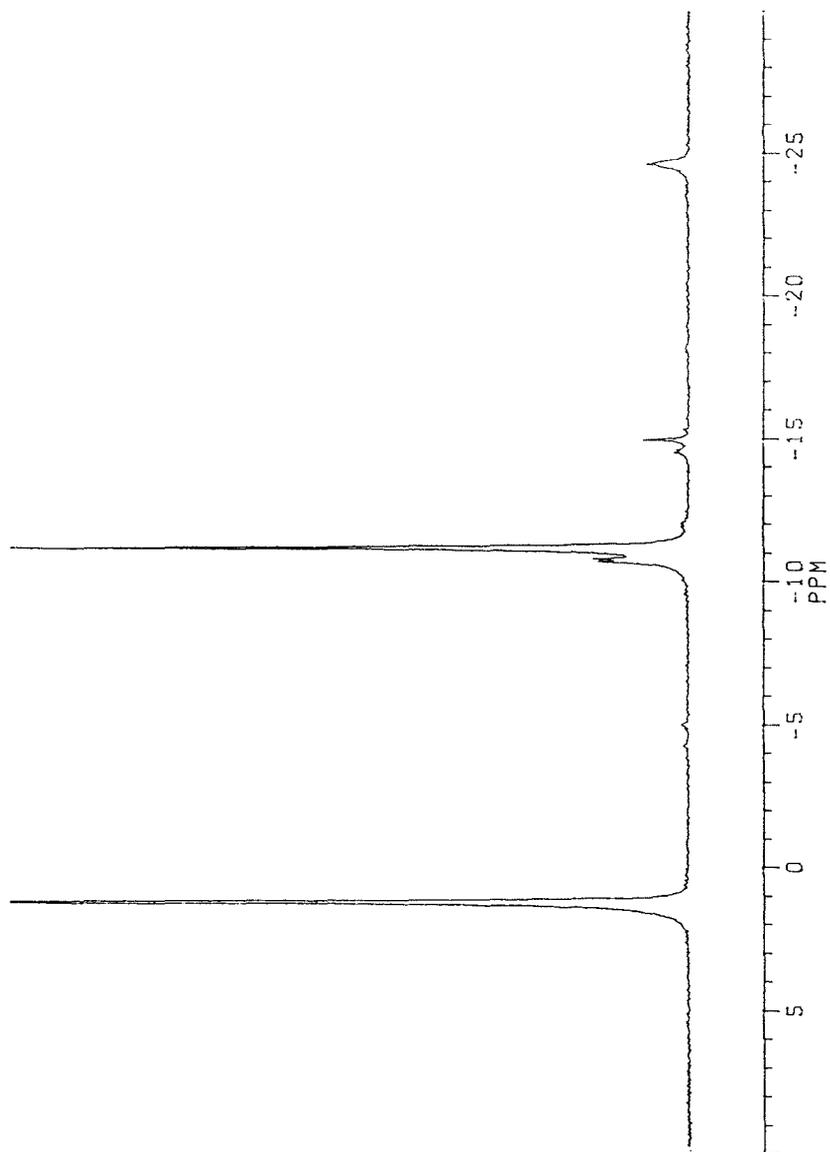
Afin de préciser la structure des espèces phosphate présentes dans le revêtement intumescent, nous avons également réalisé l'étude R.M.N. $^{31}\text{P}$  après solubilisation dans le DMSO.

Le spectre obtenu à  $350^\circ\text{C}$  (figure 13) présente plusieurs raies qui caractérisent la présence de différentes espèces: orthophosphates, groupements terminaux de chaînes polyphosphates et/ou des pyrophosphates et un groupement central de longues chaînes polyphosphates

La présence d'orthophosphates acides et de pyrophosphates peut s'expliquer par l'hydrolyse des chaînes polyphosphates lors de la dégradation des esters. Le spectre présente également deux signaux à ( $\delta = -14,54\text{ ppm}$  et  $-15,01\text{ ppm}$ ) qui peuvent être attribués aux orthophosphates  $\text{PO}_4(\text{R}\Phi_2)$  et  $\text{PO}_4\Phi_3$  (17) (R: groupement alkyle et  $\phi$ : groupement phényle).

Ce résultat nous conduit à penser que la structure intumescence résulte de la dégradation des esters formés à plus faible température. Nous pouvons donc considérer qu'il

Figure 13: Spectre R.M.N. du  $^{31}\text{P}$  de PPA-PER à 350°C dans DMSO.



s'agit d'une charpente carbonée, support d'espèces phosphate acide.

**En conclusion**, l'étude RMN du  $^{31}\text{P}$  à l'état liquide montre que le revêtement intumescent peut être considéré comme une charpente carbonée qui supporte des espèces phosphates principalement des espèces orthophosphates et pyrophosphates acides. La dégradation des espèces phosphates du revêtement intumescent conduit à la formation d'oxyde de phosphore.

#### II-2-2-b- Analyse infrarouge (I.R) :

L'étude I.R. a été réalisée sous air sur les additifs seuls et sur leur mélange aux différentes températures caractéristiques.

- Quelle que soit la température du traitement, aucune évolution du PER n'est mise en évidence, son spectre reste inchangé (figure 14). Un prélèvement du produit volatilisé sur les parois du tube de laboratoire confirme l'existence du processus de sublimation sans décomposition du PER.

- Plusieurs changements ont été observés entre le spectre du PPA n'ayant subi aucun traitement thermique et ceux obtenus après traitement entre  $260^\circ\text{C}$  et  $280^\circ\text{C}$  (figure 15). Nous pouvons noter une diminution de l'intensité de la bande d'absorption à  $3250\text{ cm}^{-1}$  des groupements  $\text{OH}^-$  entraînant une meilleure résolution de la bande caractéristique de  $\text{NH}_4^+$  ( $3180\text{ cm}^{-1}$ ).

Parallèlement, nous observons un déplacement de la bande centrée à  $1460\text{ cm}^{-1}$ , attribuable aux ions ammonium de faible symétrie, vers  $1405\text{ cm}^{-1}$ , bande fine caractéristique des ions ammonium de haute symétrie (24, 25, 26).

Toutes ces observations prouvent une modification de l'environnement des ions ammonium figure (15).

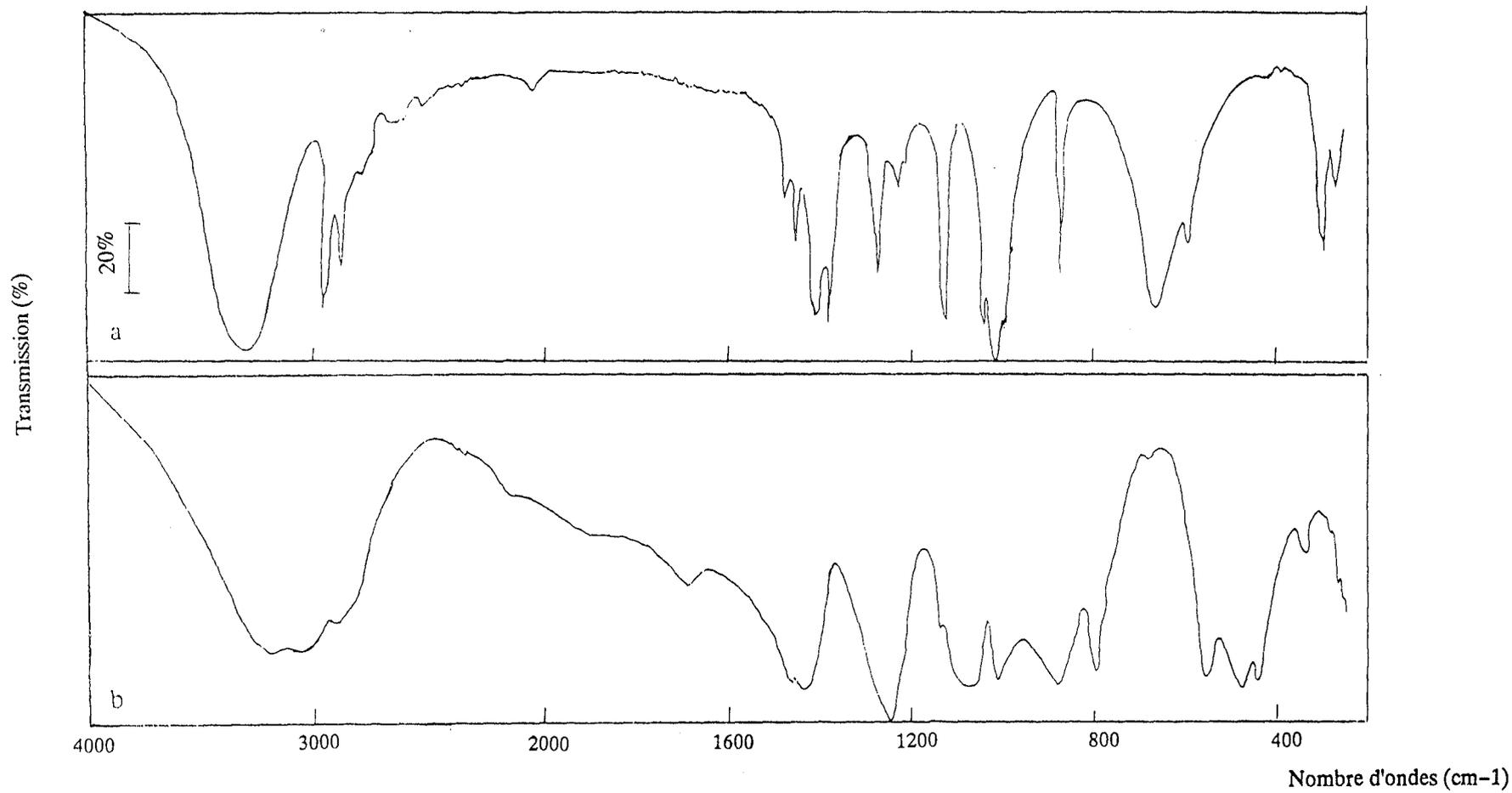


Figure 14: Spectres I.R. du PER et du PPA à température ambiante.  
a- PER, b- PPA.

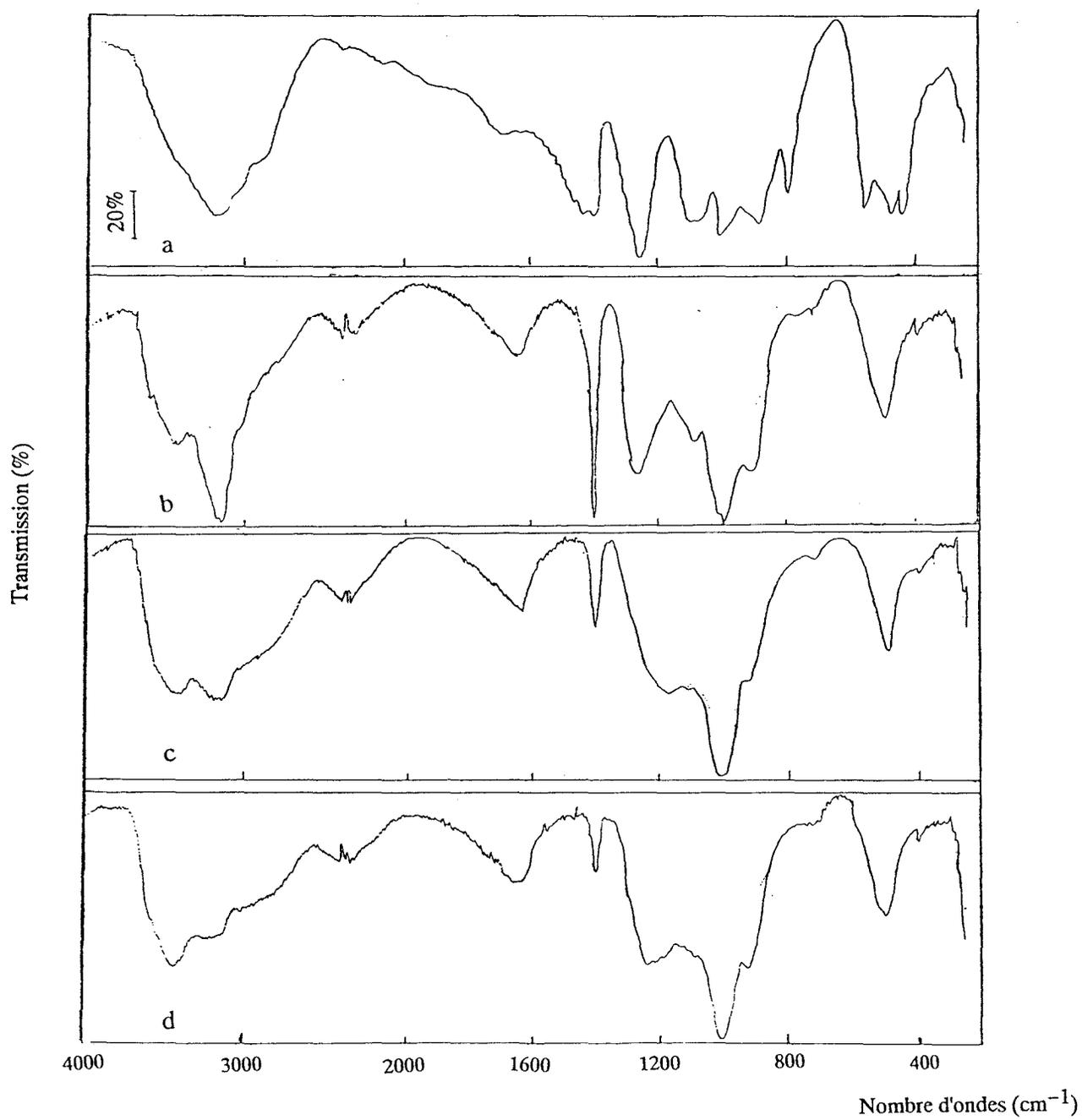


Figure 15: Spectres I.R. du PPA en fonction de la température  
a-260°C, b-280°C, c-350°C, d-430°C.

Aux températures supérieures ( 350°C et 430°C ), une seconde modification a été notée. Les spectres évoluent vers celui de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nous observons parallèlement une diminution des intensités des pics correspondant à des groupements ammonium avec la température. Les spectres caractérisent également la présence de groupements OH<sup>-</sup>.

— L'analyse des spectres des additifs figure 16 ayant subi un traitement thermique montre qu'à 200°C, le PER a réagi avec le PPA. En effet, pratiquement, toutes les bandes d'absorption caractéristiques du PER ont disparu (zone 2850 cm<sup>-1</sup>– 3000 cm<sup>-1</sup> ) ou diminué d'intensité. Nous avons également noté une diminution des absorptions des groupements ammonium ( bande large à 3180 cm<sup>-1</sup>, bandes à 1460 cm<sup>-1</sup> à 1405 cm<sup>-1</sup> ). Les chaînes des espèces polyphosphates sont de même modifiées comme le prouvent les évolutions des bandes d'absorption caractéristiques des liaisons P=O à 1250cm<sup>-1</sup> (vibration du groupement phosphoryle (27, 28, 29, 30) , 990 cm<sup>-1</sup> (vsym de PO<sub>3</sub> (26) ), 870 cm<sup>-1</sup> et 480cm<sup>-1</sup> (déformation des groupements PO<sub>2</sub> et PO<sub>3</sub> (25, 31).

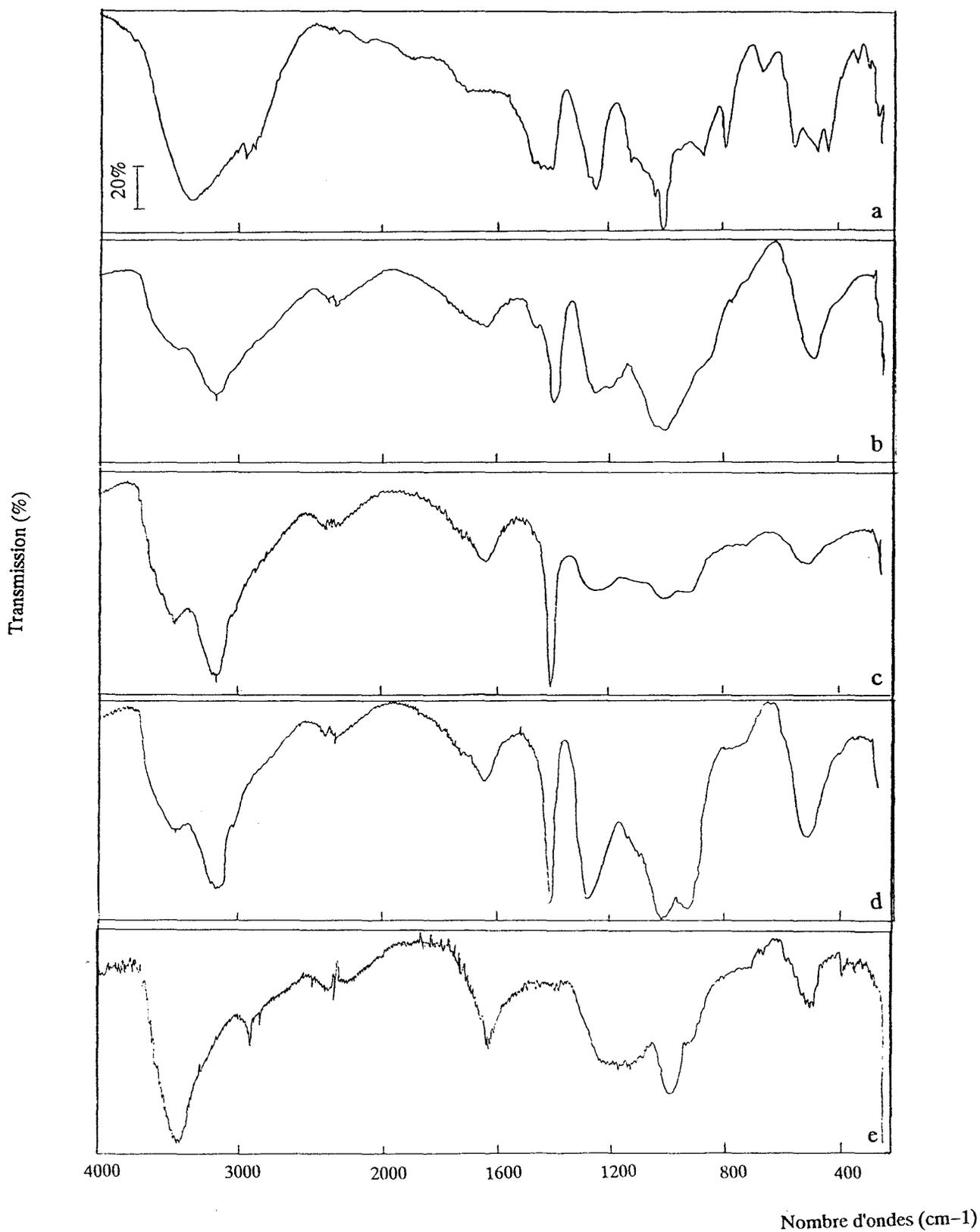
Sur le spectre I.R. obtenu après traitement de l'échantillon à 225°C, la présence d'esters est mise en évidence par une large bande centrée vers 1020 cm<sup>-1</sup> qui peut être attribuée (32, 33, 34, 35, 36, 37) soit au groupement P–O–C dans son intégralité, soit au mode vsym de O–C dans ce groupement.

Les bandes d'absorption à 2950 cm<sup>-1</sup> et 2880 cm<sup>-1</sup> attribuables à des méthylènes confirment la présence de groupements hydrocarbonés. Ces pics se placent en recouvrement avec une large bande située entre 3500 cm<sup>-1</sup> et 2500 cm<sup>-1</sup> attribuable aux groupements acides P–O–H et aux groupements ammonium.

Sur le matériau traité à 280°C, l'existence de groupements ammonium est confirmée par la présence d'une bande à 1405 cm<sup>-1</sup> et d'une autre plus large entre 3100 et 3200 cm<sup>-1</sup>.

Parallèlement, il y a:

Figure 16: Spectres I.R. de (PPA-PER) en fonction de la température  
a-200°C, b-225°C, c-280°C, d-350°C, e-430°C.



- \* disparition progressive de la bande à  $1460\text{ cm}^{-1}$ ,
- \* apparition d'une faible absorption à  $1090\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes de vibration  $\nu$  sym de  $\text{PO}_2$ ,
- \* existence d'une bande centrée sur  $1000\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une large bande centrée autour de  $1260\text{ cm}^{-1}$  qui pourraient être attribuées respectivement aux modes d'étirement des liaisons P-O dans les complexes phosphocarbonés (38) et/ou dans les groupements P=O,
- \* une bande à  $915\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes de vibration antisymétrique des groupements P-O-C (39).

Les bandes situées dans les deux zones spectrales  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  et  $700\text{--}950\text{ cm}^{-1}$  ont une intensité assez faible. Leur attribution est assez délicate à cause de leur recouvrement avec les bandes caractéristiques des groupements phosphorés. Elles restent néanmoins caractéristiques des espèces carbonées ou hydrocarbonées.

Le spectre de l'échantillon traité à  $350^\circ\text{C}$  montre que l'intensité des bandes caractéristiques des espèces phosphates et phosphocarbonées est augmentée en comparaison au matériau traité à  $280^\circ\text{C}$ .

Le spectre I.R. du produit traité à  $430^\circ\text{C}$  présente quelques modifications par rapport aux spectres obtenus aux températures inférieures.

Dans la haute gamme spectrale, nous n'observons plus qu'une large bande d'absorption centrée à  $3430\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des ions  $\text{OH}^-$  alors que celle à  $3180\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux ions ammonium a disparu. Par contre, les bandes à  $2920\text{ cm}^{-1}$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des espèces carbonées ou hydrocarbonées deviennent plus intenses dans la mesure où il n'y a plus de recouvrement avec les bandes caractéristiques des groupements ammonium  $\text{NH}_4^+$ . La diminution de ces derniers est confirmée par la disparition de la bande à  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Nous pouvons également noter un élargissement de la bande centrée entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux groupements P-O-C et/ou P=O.

**En conclusion**, l'analyse I.R. caractérise la présence des groupements P–O–C à toutes les températures du traitement, et la disparition progressive des groupements  $\text{NH}_4^+$  avec l'augmentation de la température. Nous avons de même, pu constater la présence des groupements carbonés et/ou hydrocarbonés aux différentes températures de traitement. Leur intensité est maximale à  $430^\circ\text{C}$  par contre les bandes des groupements ammonium ont complètement disparu.

#### II-2-2-c – Analyse R.M.N. du $^{13}\text{C}$ :

L'étude RMN du  $^{13}\text{C}$  a été réalisée à la fois sur des échantillons solides traités aux différentes températures caractéristiques du mélange d'additifs et sur les fractions insolubles dans l'eau.

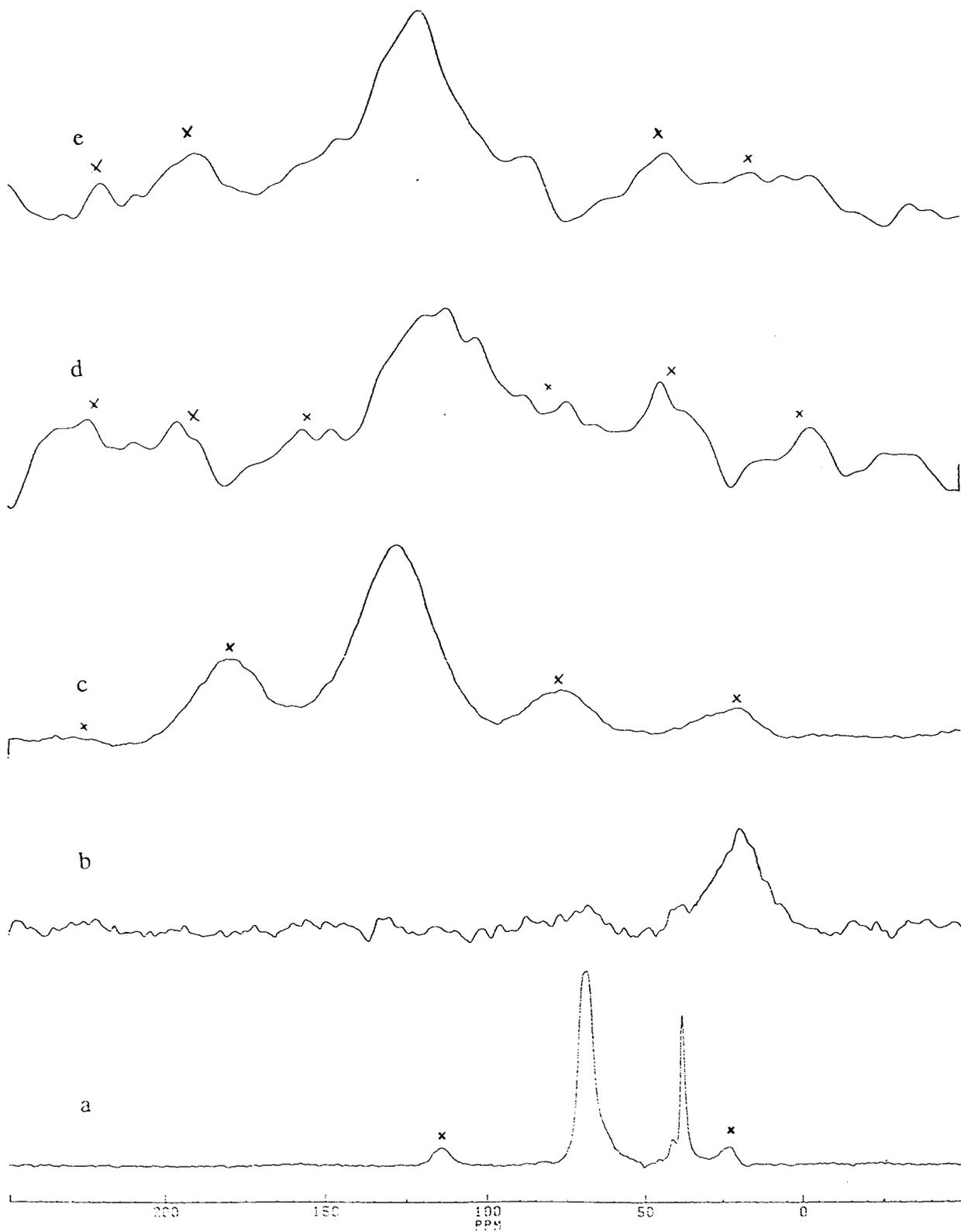
En plus de la méthode de la rotation à l'angle magique, nous avons aussi utilisé la technique de la polarisation croisée. Cette étude doit nous permettre de caractériser les chaînes hydrocarbonées. Les figures **17**, **18** représentent les spectres des différents échantillons et les tableaux (5,6) regroupent les valeurs des déplacements chimiques ( $\delta$ ) ainsi que leurs attributions.

— Le spectre de l'échantillon traité à  $190^\circ\text{C}$  présente deux signaux à  $\delta = 37,6$  ppm et  $\delta = 41$  ppm qui peuvent être attribués à des carbones quaternaires dans un (des) ester(s), le signal vers  $\delta = 68$  ppm correspond à des groupements méthylènes.

— Le spectre du matériau traité à  $280^\circ\text{C}$  présente:

- \* un nouveau signal à 20 ppm attribuable à un alkyle phosphate (**40**) qui résulterait de la rupture de l'ester avec transfert de proton, ou à des structures hydrocarbonées ayant des groupements alkyles branchés (**41**),
- \* un signal à 70 ppm ( $65 < \delta < 85$ ) attribué aux groupements méthylènes (**42**),

Figure 17: Spectres CP/MAS  $^{13}\text{C}$  de PPA-PER  
a-190°C, b-280°C, c-350°C, d-430°C, e-560°C.  
x: Bandes de rotation.



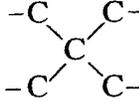
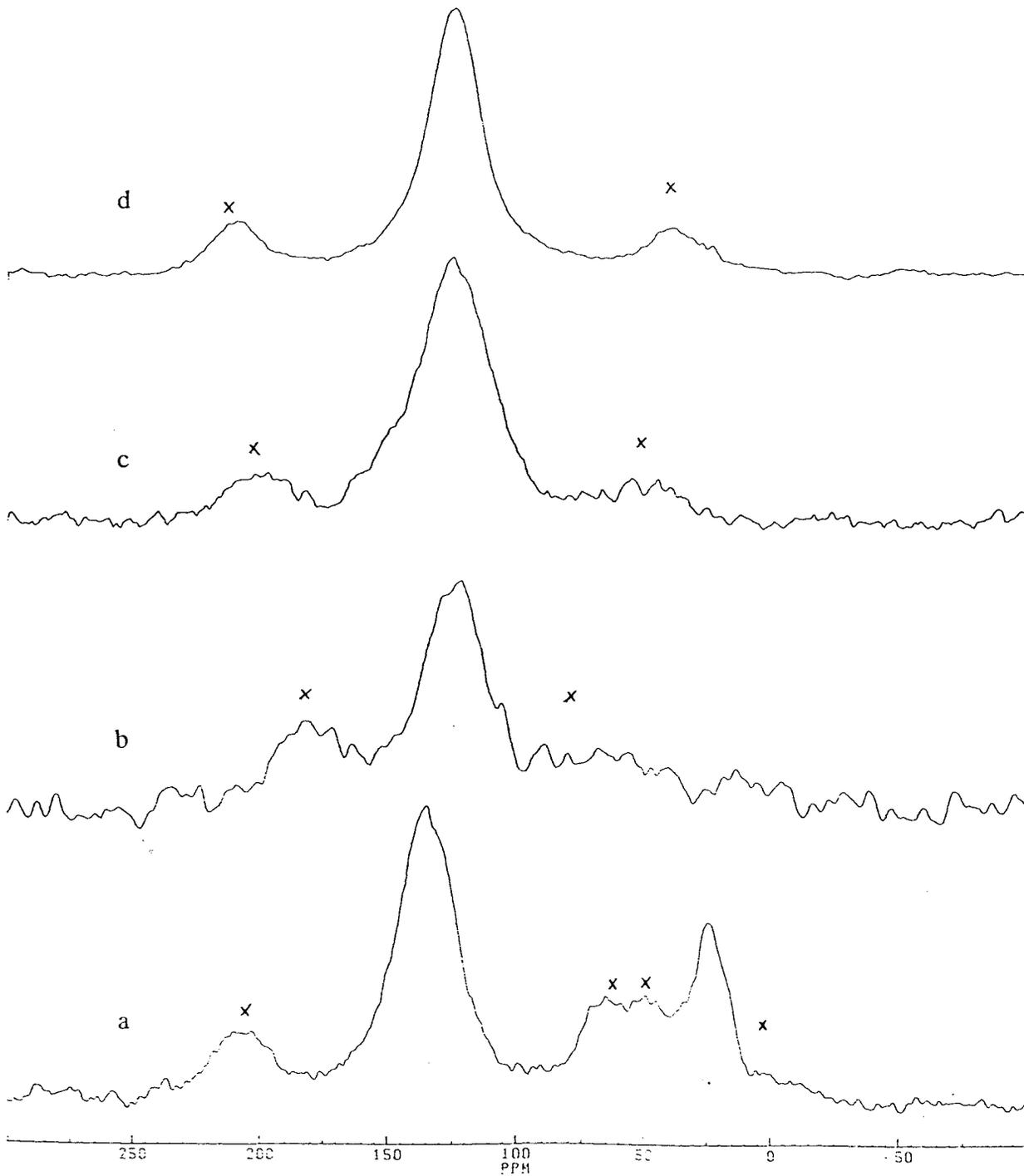
Températures (°C)	Déplacements chimiques (ppm)	Attributions
190	37,6 41	Carbones quaternaires 
	67,8	groupements méthylènes -CH <sub>2</sub> -O-
280	20 (10 - 30)	carbones aliphatiques
	70 (65 - 85)	groupements méthylènes
	130	espèces aromatiques C <sub>ar</sub> -O, C <sub>ar</sub> -N, C <sub>ar</sub> -C, C <sub>ar</sub> -H
350	129 (100 - 155)	espèces aromatiques C <sub>ar</sub> -O, C <sub>ar</sub> -N, C <sub>ar</sub> -C, C <sub>ar</sub> -H
430	112 (90 - 150)	
560	120 (90 - 140)	

Tableau (5) : Caractéristiques du spectre RMN du <sup>13</sup>C MAS de (PPA - PER) fonction de la température.

Figure 18: Spectres CP/MAS  $^{13}\text{C}$  de la fraction insoluble dans l'eau de PPA-PER  
a-280°C, b-350°C, c-430°C, d-560°C.  
x: Bandes de rotation.



Températures (°C)	Déplacements chimiques (ppm)	Attributions
280	22 (10 - 25)	carbones aliphatiques
	134 (115 - 160)	espèces aromatiques $C_{ar}-O$ , $C_{ar}-N$ , $C_{ar}-C$ , $C_{ar}-H$
350	124 (120 - 150)	espèces aromatiques $C_{ar}-O$ , $C_{ar}-N$ , $C_{ar}-C$ , $C_{ar}-H$
430	124 (90 - 165)	
560	124 (90 - 160)	

Tableau (6) : Caractéristiques du spectre RMN du  $^{13}C$  MAS de la fraction insoluble dans l'eau de (PPA - PER) fonction de la température.

\* un signal à 130 ppm attribuable à des carbones aromatiques qui peuvent être différemment substitués:  $C_{ar}-C$ ,  $C_{ar}-O$ ,  $C_{ar}-N$ ,  $C_{ar}-H$ (43).

La RMN du  $^{13}C$  ne permettant pas de différencier ces structures nous ne pouvons trancher sur l'attribution du pic. Néanmoins, l'existence de ces espèces peut s'expliquer comme suit:

- la présence des  $C_{ar}-O$  peut être due à la formation de structures phosphocarbonées ( $P-O-C$ ), d'espèces phénoliques ou encore de  $C_{ar}-O-C$ ,
- l'existence des  $C_{ar}-N$  peut être due aux espèces ammonium qui peuvent réagir pour former des amines ou des amides.

A cette température, le spectre de la fraction insoluble dans l'eau présente les mêmes signaux, à l'exception du pic à 70 ppm. Cette disparition des groupements méthylènes peut s'expliquer par une rupture de la liaison  $P-O-C$  causée par l'action des ions  $H^+$ .

— Aux températures supérieures:  $350^\circ C$ ,  $430^\circ C$  et  $560^\circ C$ , nous retrouvons les mêmes espèces dans les échantillons avant ou après lavage à l'eau. Les spectres montrent uniquement la présence de structures aromatiques ( $C_{ar}-H$ ,  $C_{ar}-C$ ,  $C_{ar}-O$ ,  $C_{ar}-N$ ) quelle que soit la température du traitement.

L'existence des structures phénoliques peut paraître douteuse à haute température. En effet, ces espèces peuvent réagir avec les acides carboxyliques ou les espèces phosphates acides afin de former des structures phosphocarbonées. Dans ce cas, les  $C_{ar}-O$  sont alors dues essentiellement à la présence de  $C_{ar}-O-P$  et  $C_{ar}-O-C$ .

**En conclusion**, l'étude R.M.N. du  $^{13}C$  apporte un certain nombre d'informations:

- \* elle confirme l'existence de la réaction d'estérification dès  $190^\circ C$ ,
- \* elle met en évidence à  $280^\circ C$ , la dégradation de(s) ester(s) par l'apparition d'un signal à 20 ppm attribuable à des groupements alkyles inexistant à  $190^\circ C$ . Elle caractérise également la formation de structures aromatiques à cette température.

\* elle montre la disparition à partir de 350°C du signal à 20 ppm qui peut s'expliquer par la participation des groupements alkyles dans un processus de condensation ou de désalkylation pour développer la formation des espèces aromatiques.

#### II-2-2-d- Analyse R.M.N. du $^1\text{H}$ :

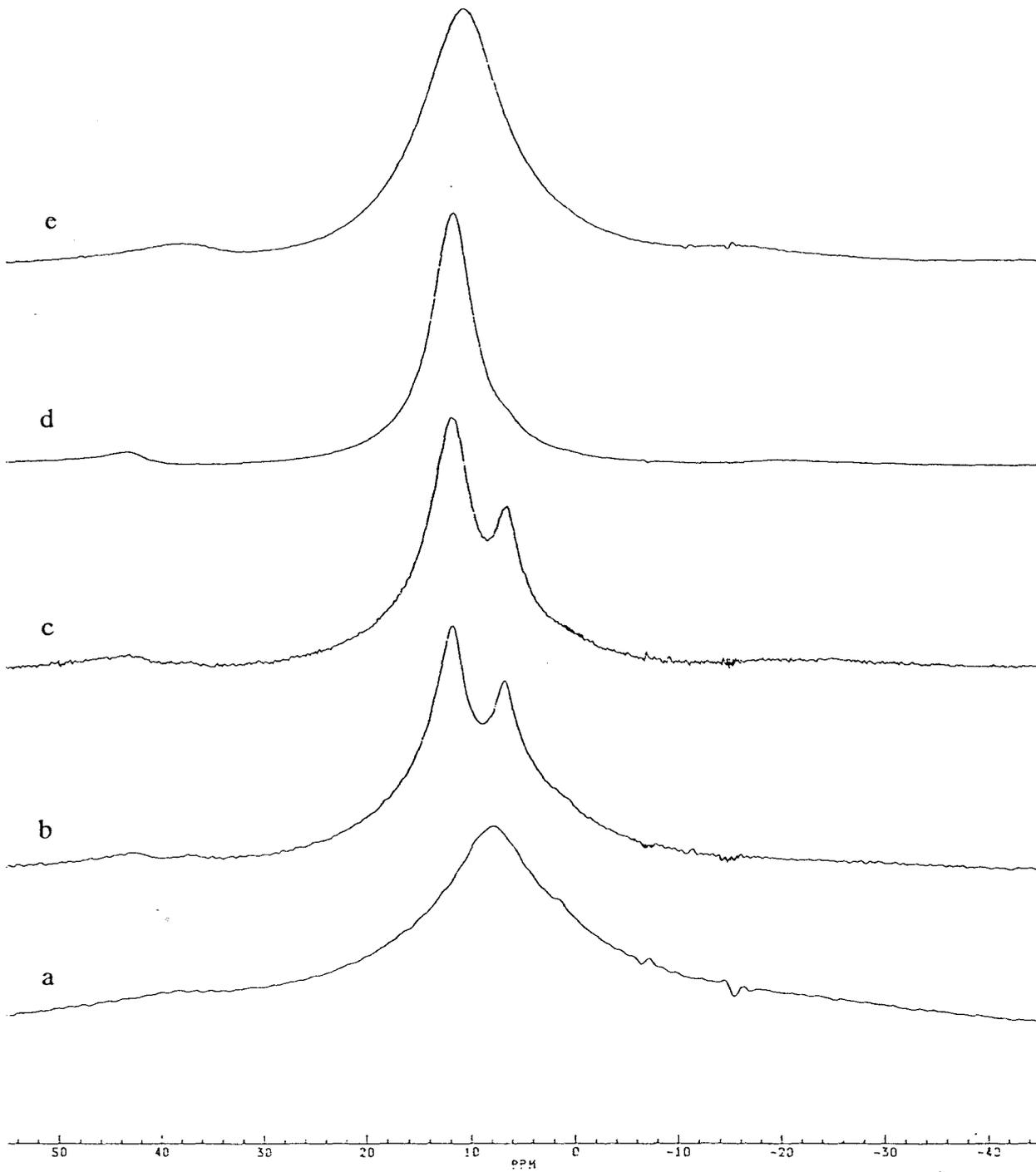
La figure 19 représente les spectres R.M.N.  $^1\text{H}$  avec rotation à l'angle magique des divers échantillons à l'état solide. Les valeurs des déplacements chimiques et leurs attributions sont données dans le tableau (7).

— Le spectre du matériau traité à 190°C montre un pic très large centré autour de 7 ppm. Il pourrait être attribué à des protons aromatiques ou bien à des protons dans des groupements P-OH. La première hypothèse est à éliminer puisque les études spectroscopiques n'ont pas mis en évidence la présence d'aromatiques à cette température. L'hypothèse de protons appartenant à des groupements P-OH semble donc plus probable.

— Avec l'augmentation de la température, l'allure des spectres change considérablement. Dès 280°C, nous obtenons deux pics bien distincts. Cependant, nous pouvons noter que le pic situé vers 6.5 ppm diminue progressivement d'intensité. A partir de 430°C nous n'observons plus qu'un seul pic, très large.

Pour une meilleure attribution des raies une déconvolution a été réalisée dans l'hypothèse de courbes gaussienne ou lorentzienne en utilisant le logiciel PEAKFIT de

Figure 19: Spectres RMN du  $^1\text{H}$  (MAS) de PPA-PER  
a-190°C, b-280°C, c-350°C, d-430°C, e-560°C.

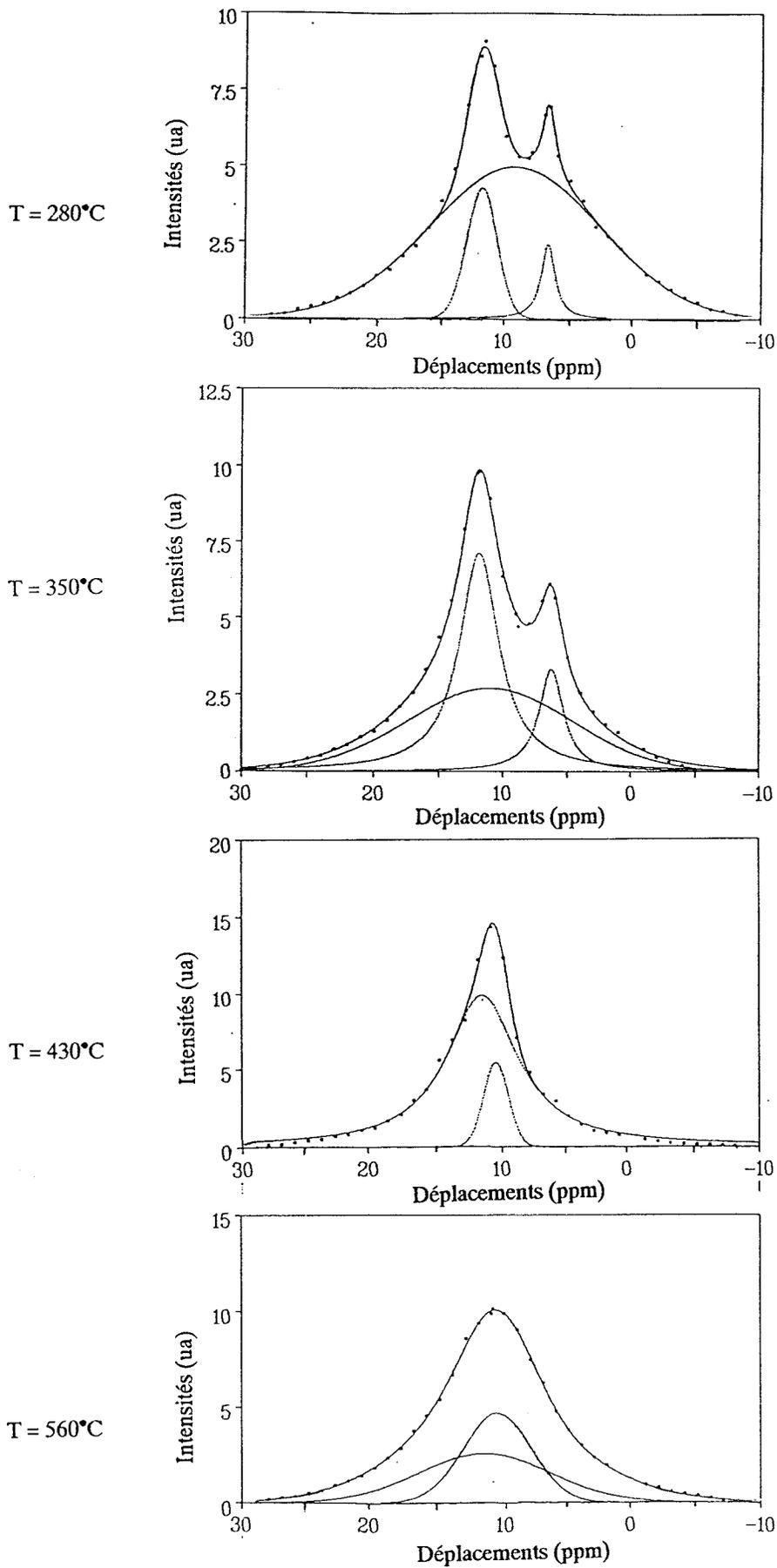


Température (°C)	Déplacements (ppm)	Attributions
190	massif large 7,8	P-OH et/ ou H <sub>ar</sub>
280	6,8 11,7	P-OH H <sub>ar</sub> et/ou H <sub>COOH</sub> et/ou H <sub>ar</sub> -OH
350	6,4 11,8	P-OH H <sub>ar</sub> et/ou H <sub>COOH</sub> et/ou H <sub>ar</sub> -OH
430	11,8	H <sub>ar</sub> et/ou H <sub>COOH</sub> et/ou H <sub>ar</sub> -OH
560	10,9	H <sub>ar</sub> et/ou H <sub>COOH</sub> et/ou H <sub>ar</sub> -OH

Tableau (7) : Caractéristiques du spectre RMN <sup>1</sup>H MAS de (PPA-PER) en fonction de la température

Températures (°C)	Déplacements (ppm)	Attributions
280	6,7 9,3 11,9	P-OH H aromatiques H carboxyliques
350	6,3 10,5 11,9	P-OH H aromatiques H carboxyliques
430	10,6 11,7	H aromatiques H carboxyliques
560	10,6 11,5	H aromatiques H carboxyliques

Tableau (8) : Caractéristiques du spectre RMN <sup>1</sup>H MAS de (PPA - PER) après déconvolution des signaux

Figure 20: Spectres RMN  $^1\text{H}$  MAS de PPA-PER après déconvolution.

JANDEL scientifique. Les courbes obtenues sont présentées figure 20, les résultats sont regroupés dans le tableau (8).

+ Pour les échantillons traités à 280°C et 350°C, la déconvolution fournit trois pics pour chaque température. Le premier centré vers 6,5 ppm peut être attribué aux protons des groupements P-OH. Les deux autres correspondent respectivement à des protons aromatiques et carboxyliques (44).

+ Pour les matériaux traités à 430°C et 560°C, la déconvolution différencie deux pics attribuables respectivement à des espèces aromatiques et carboxyliques.

Il faut noter qu'à partir de 430°C, nous n'obtenons plus de signal attribuable aux protons des groupements P-OH, alors que la R.M.N. du  $^{31}\text{P}$  et l'I.R. prouvent leur présence jusque 560°C.

Deux hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer ce résultat:

- soit le pourcentage des groupements P-OH dans le matériau est faible comparativement aux autres espèces. Les interactions entre ces groupements n'étant pas suffisamment fortes, elles ne donnent pas de signal en RMN du  $^1\text{H}$ ,

- soit leur pourcentage est, au contraire, très important. Les interactions homonucléaires sont alors très intenses. Il en résulte un signal très large que nous ne distinguons pas dans la gamme étudiée, comprise entre 30 ppm et -10 ppm.

**En résumé**, cette analyse montre la formation de structures aromatiques dès 280°C ainsi que leur développement aux hautes températures, ce qui confirme les résultats de l'analyse R.M.N. du  $^{13}\text{C}$ . L'attribution des déplacements chimiques compris entre 9 et 10,5 ppm peut paraître discutable puisqu'il est généralement admis que les  $\text{H}_{\text{ar}}$  se situent vers 6-9 ppm. Cependant, dans une récente étude, Rosenberger (45) a montré que dans certains cas, ces déplacements pouvaient atteindre 13 ppm.

**En conclusion**, l'étude R.M.N.  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ , permet de préciser le mécanisme de dégradation thermique du système d'additifs:

La formation du revêtement intumescent passe d'abord par la formation d'esters en particulier de structure spiro. La dégradation de ces esters conduit à des espèces orthophosphates et pyrophosphates acides ainsi que des polyphosphates.

A  $350^\circ\text{C}$ , température correspondant au maximum d'intumescence, nous pouvons noter, en plus des différentes espèces phosphates, l'apparition d'espèces aromatiques qui peuvent contenir des hétéroatomes.

Aux températures supérieures, le revêtement protecteur se dégrade. Les espèces phosphates et aromatiques restent présentes. Parallèlement, il y a disparition totale des groupements aliphatiques et apparition de l'oxyde  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

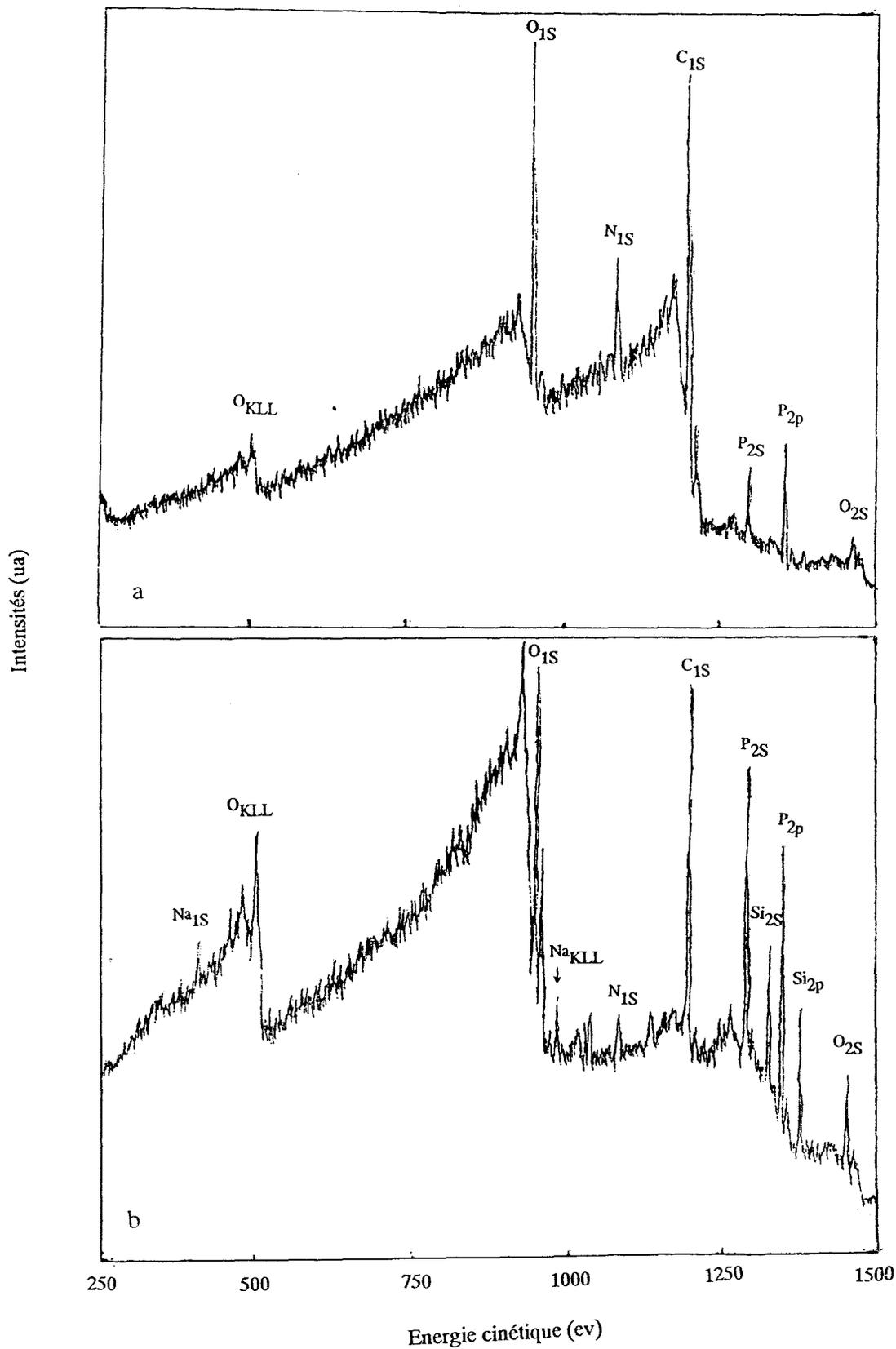
#### II-2-2-e- Analyse X.P.S.:

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (X.P.S) est une analyse qui permet d'obtenir des informations sur l'état et l'environnement d'un atome en mesurant avec précision l'énergie de ses niveaux électroniques par détection des photoélectrons issus d'un bombardement de rayons X.

Cette technique est applicable essentiellement sur des échantillons solides et seule la couche superficielle est analysée. Elle présente, en outre, l'avantage d'être non destructive, sensible et applicable à tout atome sauf l'hydrogène et l'hélium.

Dans notre cas, nous avons réalisé une étude X.P.S. sur les échantillons ( PPA-PER ) traités thermiquement aux différentes températures caractéristiques. Pour la détermination des énergies de liaison, nous avons pris comme référence l'énergie de liaison 1s du carbone de contamination provenant du système de pompage ( 285 eV ).

Figure 21: Spectre XPS global de PPA-PER  
a-280°C, b-560°C.



La figure 21 représente le spectre X.P.S. global du mélange des additifs à deux températures: 280°C et 560°C. Les éléments mis en évidence sont:

- \* le carbone :  $C_{1s}$
- \* l'oxygène :  $O_{1s}$ ,  $O_{2s}$
- \* le phosphore :  $P_{2s}$ ,  $P_{2p}$
- \* l'azote :  $N_{1s}$

ainsi que des impuretés en faible quantité qui proviennent des nacelles en verre qui contiennent les échantillons lors du traitement thermique:

- \* le sodium :  $Na_{1s}$
- \* le silicium :  $Si_{2s}$ ,  $Si_{2p}$ .

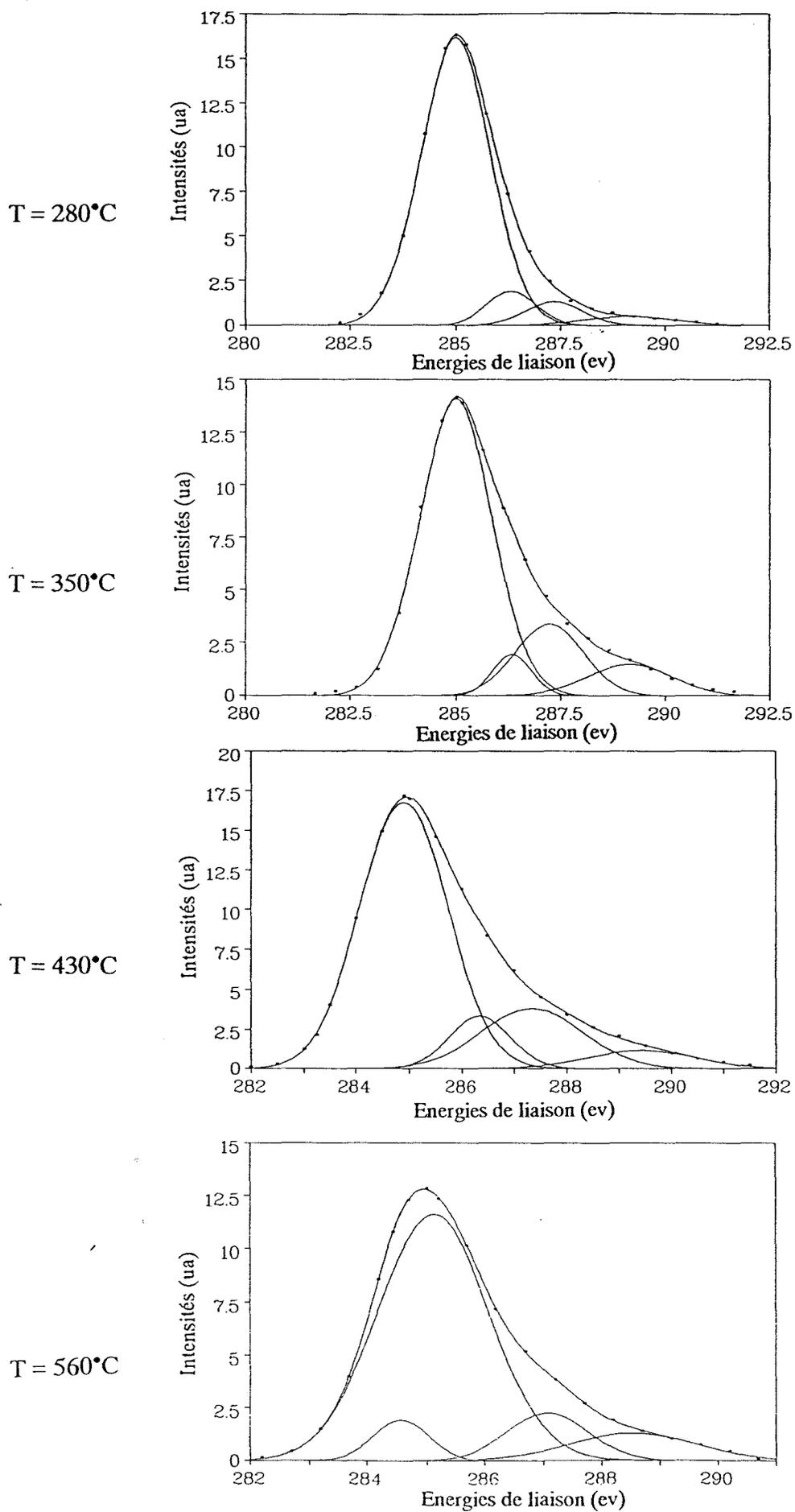
Nous avons procédé à l'étude X.P.S. des éléments:  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$ ,  $N_{1s}$  et  $P_{2p}$  pour l'ensemble de nos échantillons mis à part le produit à 190°C qui n'est pas stable et évolue très rapidement lors de la mesure.

\* Etude du carbone 1s ( $C_{1s}$ ):

Les spectres X.P.S. du  $C_{1s}$  aux différentes températures (figure 22) présentent tous une large bande asymétrique dont le maximum d'intensité se situe autour de 285 eV.

La déconvolution met en évidence quatre pics à toutes les températures. Le tableau 9 rassemble les valeurs des énergies de liaison trouvées pour chaque température ainsi que leurs attributions.

Les carbones identifiés peuvent être attribués à des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, à des hydroxyles ou éthers, des cétones ou encore des acides carboxyliques (46, 47, 48, 49, 50, 51). Ainsi, la dissymétrie de la bande peut s'expliquer par la présence de ces espèces hydrocarbonées oxydées.

Figure 22: Spectres XPS du C<sub>1s</sub> de PPA-PER en fonction de la température

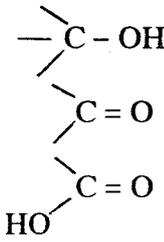
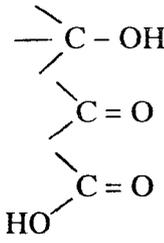
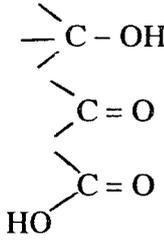
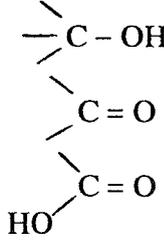
Températures de traitement (°C)	Energies de liaison (eV)	Attributions
280	285 286,3 287,3 289,1	hydrocarbure aliphatique ou aromatique 
350	285 286,3 287,2 289,1	hydrocarbure aliphatique ou aromatique 
430	284,9 286,3 287,3 289,4	hydrocarbure aliphatique ou aromatique 
560	284,9 286,1 287,0 288,2	hydrocarbure aliphatique ou aromatique 

Tableau (9) : Attributions des énergies de liaison  $E_1$  XPS du  $C_{1s}$

D'après une étude de TAKAHAGI et al (47) , la largeur à mi-hauteur  $\Delta v_{1/2}$  est caractéristique du degré d'organisation des structures carbonées . Ce degré d'organisation s'accroît avec l'augmentation de la température et se traduit par la réduction de la largeur à mi-hauteur.

Le tableau (10) regroupe les valeurs des largeurs à mi-hauteur en fonction de la température. Nous pouvons remarquer que la largeur à mi-hauteur  $\Delta v_{1/2}$  est assez importante (supérieure à 2 ev). Elle croît avec la température et passe par un maximum à 430°C.

Cette évolution peut s'expliquer par le fait qu'entre 280°C et 430°C il y a développement du revêtement intumescent qui se présente sous forme de structure en voie d'organisation. Ce résultat se traduit par un élargissement de la largeur  $\Delta v_{1/2}$ .

Au-delà de 430°C, le système tend vers une organisation avec parallèlement la dégradation de la structure intumescence. Il en résulte une diminution de la largeur des pics à 560°C.

Le tableau (11) représente pour chaque température les rapports des surfaces des pics  $C_i/C_1$ . La déconvolution dégage une contribution plus importante des groupements hydroxyles ou éthers à 280°C. Mais, à partir de 340°C, cette évolution s'inverse au profit des groupements cétone dont la proportion devient plus importante.

A 560°C, les groupements carboxyliques deviennent prépondérants. Il y a donc oxydation des espèces carbonylées.

**En conclusion**, la forme des spectres, leur largeur à mi-hauteur et les rapports respectifs des surfaces des pics des divers groupements caractéristiques par rapport à celles du carbone aliphatique et/ou aromatique montrent que le système évolue vers une organisation de la structure. Cette évolution est fonction de la température. L'analyse caractérise également la présence d'espèces carbonylées qui s'oxydent, à haute température pour donner des espèces carboxylées.

Température (°C)	$\Delta v_{1/2}$ (eV)
280	2,19
350	2,58
430	2,59
560	2,43

Tableau (10) : Variation de la largeur à mi-hauteur  $\Delta v_{1/2}$  en fonction de la température.

Température (°C)	280	350	430	560
$C_2 / C_1$	0,083	0,072	0,140	0,132
$C_3 / C_1$	0,067	0,225	0,266	0,142
$C_4 / C_1$	0,040	0,122	0,084	0,169

Tableau (11) : Variation des rapports  $C_i / C_1$  en fonction de la température

$C_1$  : hydrocarbure aliphatique ou aromatique

$C_2$  : groupement hydroxyle ou ether

$C_3$  : groupement cétone

$C_4$  : groupement carboxylique

\* Etude de  $O_{1s}$ :

la figure 23 présente les spectres X.P.S. de l'oxygène  $1s$ : ( $O_{1s}$ ) aux différentes températures. Le tableau (12) caractérise les différents pics.

A  $280^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$  et  $430^{\circ}\text{C}$ , la déconvolution fait ressortir trois pics, ce qui signifie que l'oxygène est présent dans trois types de groupements différents à chaque température.

– Le pic centré vers  $E_{11} = 533.5 \text{ eV}$  caractérise la présence d'un oxygène relié par une double liaison:  $\text{O}=\text{X}$  X pouvant être un carbone ou un phosphore.

– Le pic centré vers  $E_{12} = 532 \text{ eV}$  peut être attribué à un atome d'oxygène doublement lié (50, 51, 52):  $\text{Y} - \text{O} - \text{Z}$  Y, Z étant un carbone, phosphore ou un hydrogène.

– Le troisième pic centré sur  $534 \text{ eV}$  peut être attribué à  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbée à la surface du matériau. La largeur à mi-hauteur très importante de ce pic, de l'ordre de  $4.55 \text{ eV}$ , à  $350^{\circ}\text{C}$  et  $430^{\circ}\text{C}$  montre que cette eau doit se situer dans différents environnements. Cette bande serait, en fait, l'enveloppe de plusieurs pics caractéristiques.

Nous pouvons remarquer que dans l'intervalle de température  $280 \text{ C} - 430 \text{ C}$ , les raies s'affinent et deviennent plus intenses quand la température augmente, en particulier la bande caractéristique des oxygènes liés par l'intermédiaire d'une double liaison.

A  $560^{\circ}\text{C}$ , le spectre  $O_{1s}$  ne présente plus qu'un seul pic symétrique centré autour de  $E_1 = 533.2 \text{ eV}$  attribuable à un oxygène possédant une double liaison.

**En résumé**, l'étude de  $O_{1s}$  en X.P.S. montre une tendance du système vers la formation d'espèces contenant le groupement  $\text{X} = \text{O}$ . Cette évolution doit correspondre à la formation de structures carbonylées et carboxylées ainsi que celles des groupements  $\text{P}=\text{O}$ .

\* Etude de  $N_{1s}$ :

La figure 24 présente les spectres obtenus aux différentes températures et le tableau (13) rassemble les énergies de liaison de  $N_{1s}$  ainsi que leurs attributions. La déconvolution des pics dont la largeur à mi-hauteur est supérieure à  $3 \text{ eV}$  permet de caractériser deux types d'azote se situant dans des environnements différents. La bande située vers  $400 \text{ eV}$  peut être attribuée à une amide et/ou pyrrole alors que celle vers  $401 \text{ eV}$  correspond à une amine.

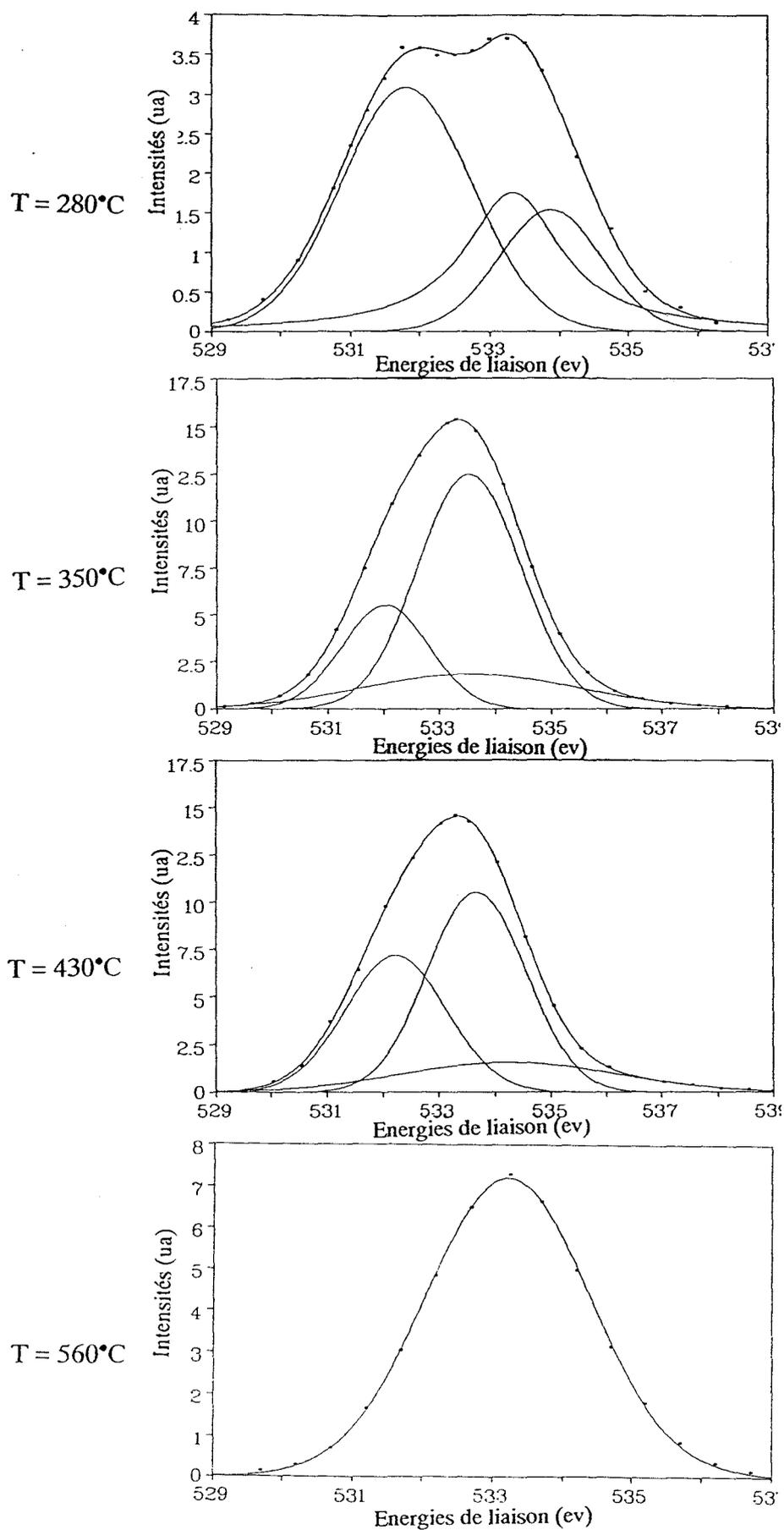
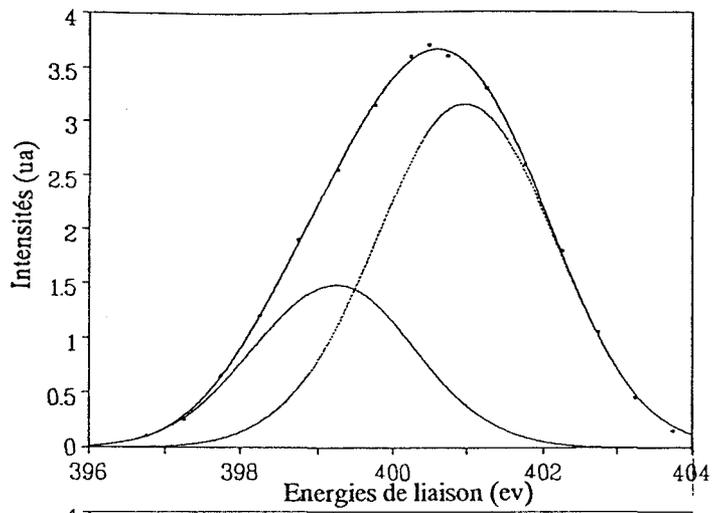


Figure 23: Spectres XPS de O<sub>1s</sub> de PPA-PER en fonction de la température.

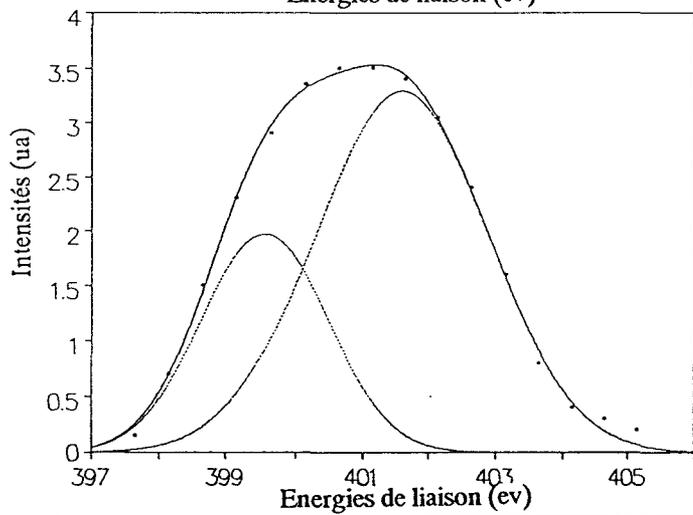
Température (°C)	Largeur à mi-hauteur $\Delta v_{12}$	Energie de liaison $E_1$ (eV)	Attributions
280	3,8	531,8 533,4 534,0	- O - O = H <sub>2</sub> O
350	3	532,0 533,5 533,5 (bl)	- O - O = H <sub>2</sub> O
430	3	532,2 533,7 534,3 (bl)	- O - O = H <sub>2</sub> O
560	2,7	533,2	O =

Tableau (12) : XPS de O<sub>1s</sub> Attributions des énergies de liaison  
bl: bande large

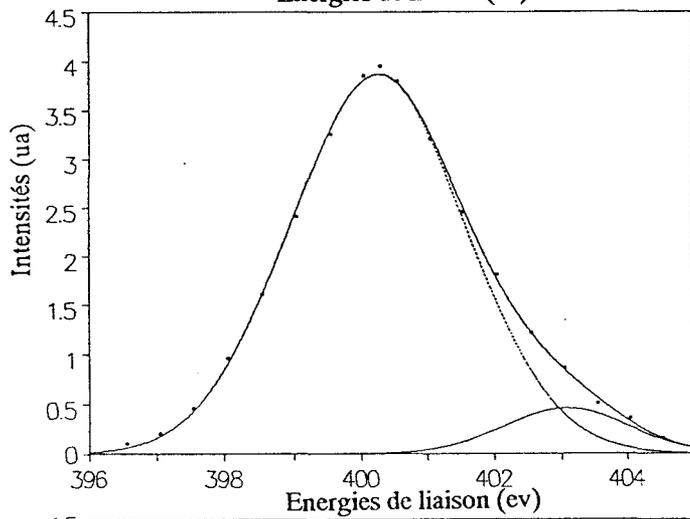
T = 280°C



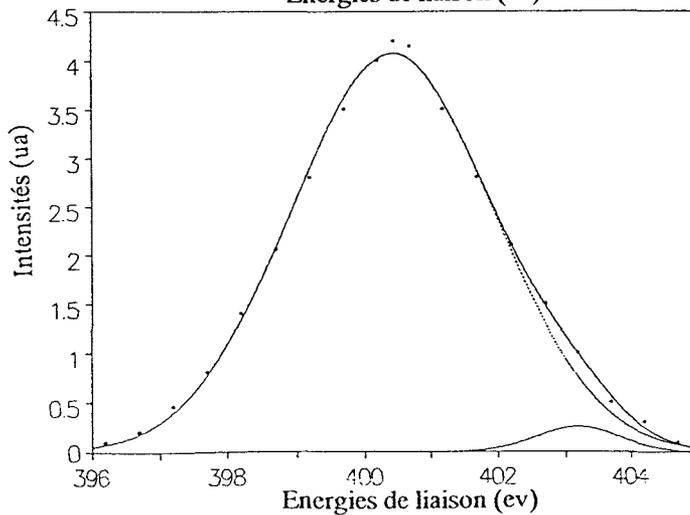
T = 350°C



T = 430°C



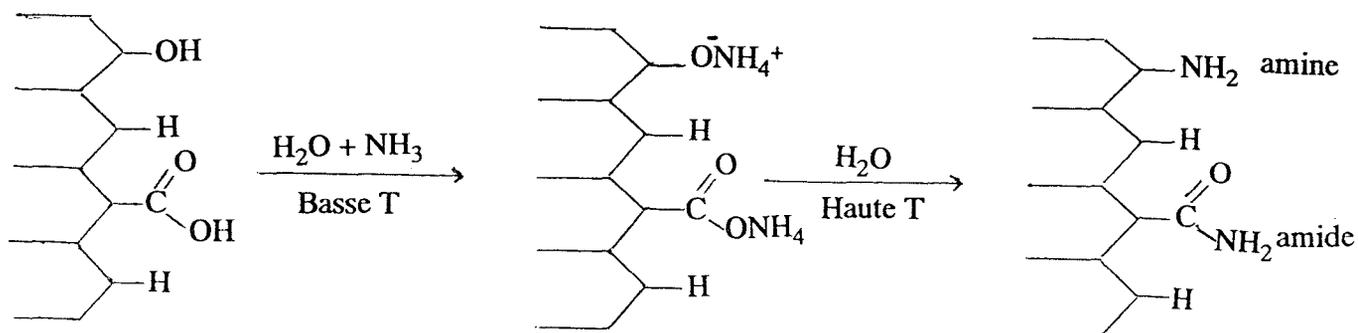
T = 560°C

Figure 24: Spectres XPS de  $N_{1s}$  de PPA-PER en fonction de la température.

Température (°C)	$E_1 N_{1s}$ (eV)	Attributions	$E_1 P_{2p}$ (eV)	Attributions
280	399,5	amide et/ ou pyrrole	134,1	$PO_3^-$
	401	amine		
350	399,7	amide et / ou pyrrole	134,6	$P_2O_5$
	401,7	amine		
430	400,1	amide et/ ou pyrrole	134,7	$P_2O_5$
	401,6	amine		
560	399,9	amide et/ou pyrrole	135	$P_2O_5$
	401,4	amine		

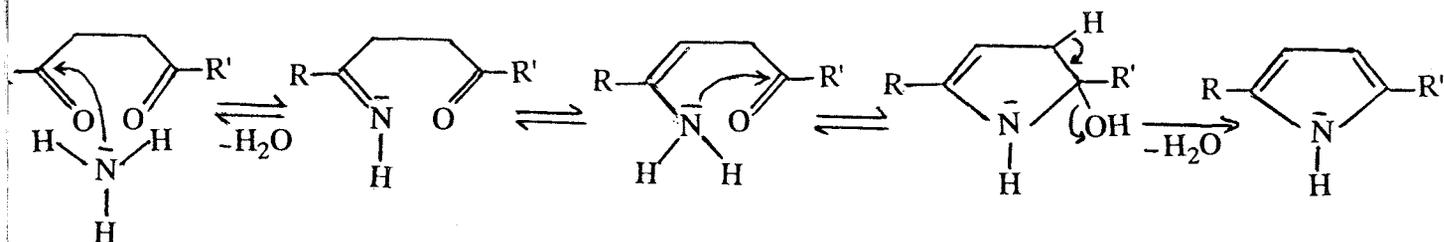
Tableau (13): Attributions des énergies de liaison  $E_1$  XPS de  $N_{1s}$  et de  $P_{2p}$ .

Nous pouvons supposer que les fonctions azotées (52) résultent d'une réaction des ions ammonium. En particulier, les amines et les amides peuvent provenir du chauffage de sels ammonium d'acides carboxyliques suivant la réaction:



L'existence de ces amides pourrait être prouvée par le signal vers 287 eV (C-N) sur le spectre C1s, mais il coïncide avec celui de C-O.

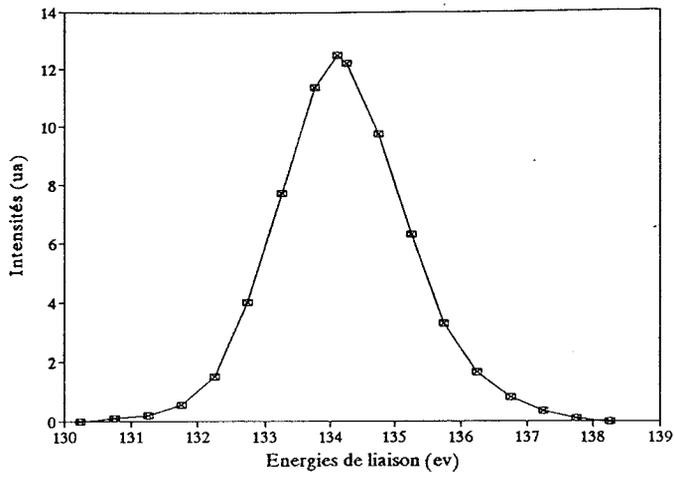
D'autre part, la présence du pyrrole peut s'expliquer par la réaction d'une amine primaire ou  $\text{NH}_3$  sur une dicétone-1,4 (synthèse de PAAL-KNORR):



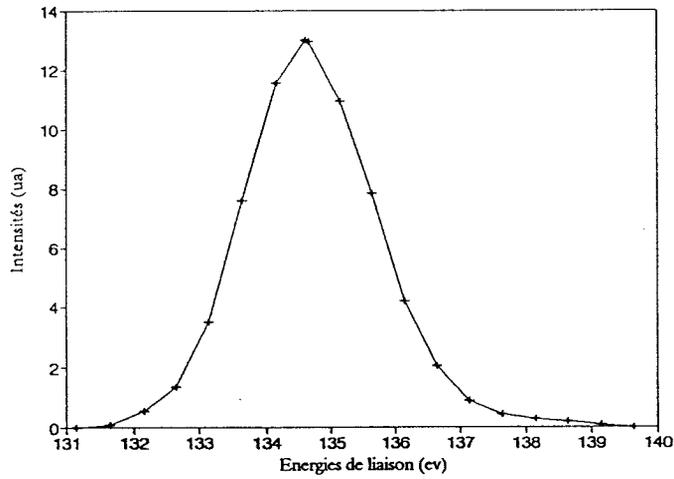
#### \* Etude du $\text{P}_{2p}$ :

La figure 25 et le tableau (13) représentent respectivement les spectres et les attributions des énergies de liaisons de l'analyse X.P.S. du  $\text{P}_{2p}$ . Les spectres obtenus aux différentes températures présentent un pic dont la largeur à mi-hauteur (de l'ordre de 2,4 eV) n'est pas très importante. A  $280^\circ\text{C}$ , l'énergie de liaison de l'ordre de 134 eV correspond au groupement  $\text{PO}_3^-$ . Lorsque la température augmente,  $E_1$  tend vers 135 eV, valeur attribuable aux espèces  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

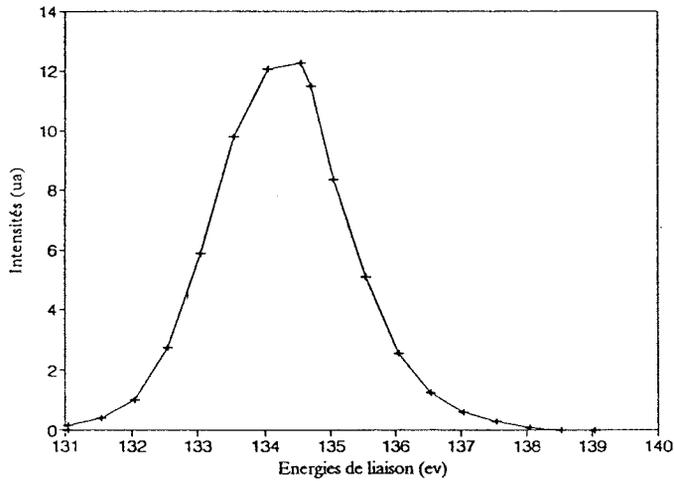
$T = 280^{\circ}\text{C}$



$T = 350^{\circ}\text{C}$



$T = 430^{\circ}\text{C}$



$T = 560^{\circ}\text{C}$

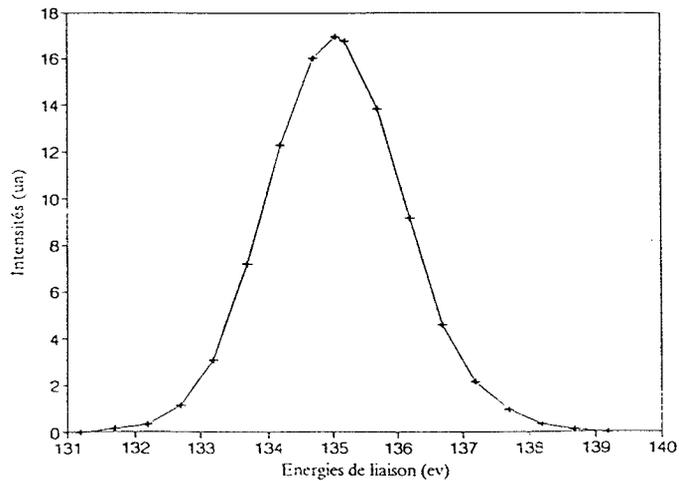


Figure 25: Spectres XPS de P<sub>2p</sub> de PPA-PER en fonction de la température.

**En conclusion**, l'analyse X.P.S. montre l'influence de la température sur le système. En effet, celui-ci est constitué de structures partiellement oxydées qui tendent vers une certaine organisation avec l'augmentation de la température. Ces structures peuvent également être substituées par des fonctions azotées telles que amine, amide ou pyrrole. Nous pouvons également noter qu'avec l'élévation de la température, les espèces phosphates conduisent à des groupements  $P_2O_5$ , résultat qui est en accord avec la R.M.N. du  $^{31}P$ .

#### II-2-2-f- Analyse RAMAN:

La spectrométrie RAMAN est une technique d'analyse non destructive qui présente d'intéressantes possibilités pour la caractérisation du carbone. Elle a été réalisée sur les échantillons (PPA-PER) aux diverses températures caractéristiques. Les spectres représentés par la figure 26 ont été enregistrés dans la gamme spectrale  $1100 - 1700\text{cm}^{-1}$ .

Pour l'échantillon traité à  $190^\circ\text{C}$ , nous n'observons qu'un fond continu de fluorescence. Les échantillons traités aux températures supérieures montrent deux raies larges aux environs de  $1580\text{ cm}^{-1}$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$ .

La raie observée à  $1580\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration  $E_{2g}$  (vibration des liaisons C=C dans les couches d'aromatiques). La raie à  $1350\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration  $A_{1g}$  dans les couches bidimensionnelles de carbone. Ce mode de vibration est en général, inactif en RAMAN dans un cristal de graphite infini à symétrie hexagonale. Lorsque le graphite dévie de la symétrie hexagonale par l'existence de défauts de structure, comme dans le cas de carbones non graphitables possédant de petits cristallites, le mode de vibration  $A_{1g}$  devient actif en RAMAN (53). Ainsi, cette raie est très sensible à la nature du matériau carboné et s'explique par les imperfections du réseau.

La figure 27 résume l'évolution des spectres RAMAN en fonction du taux de graphitisation (54). Nous pouvons constater que la raie  $A_{1g}$  a tendance à disparaître lors de ce processus. La comparaison de nos spectres à cette figure nous permet de déduire que nous sommes en présence d'une structure en voie d'organisation.

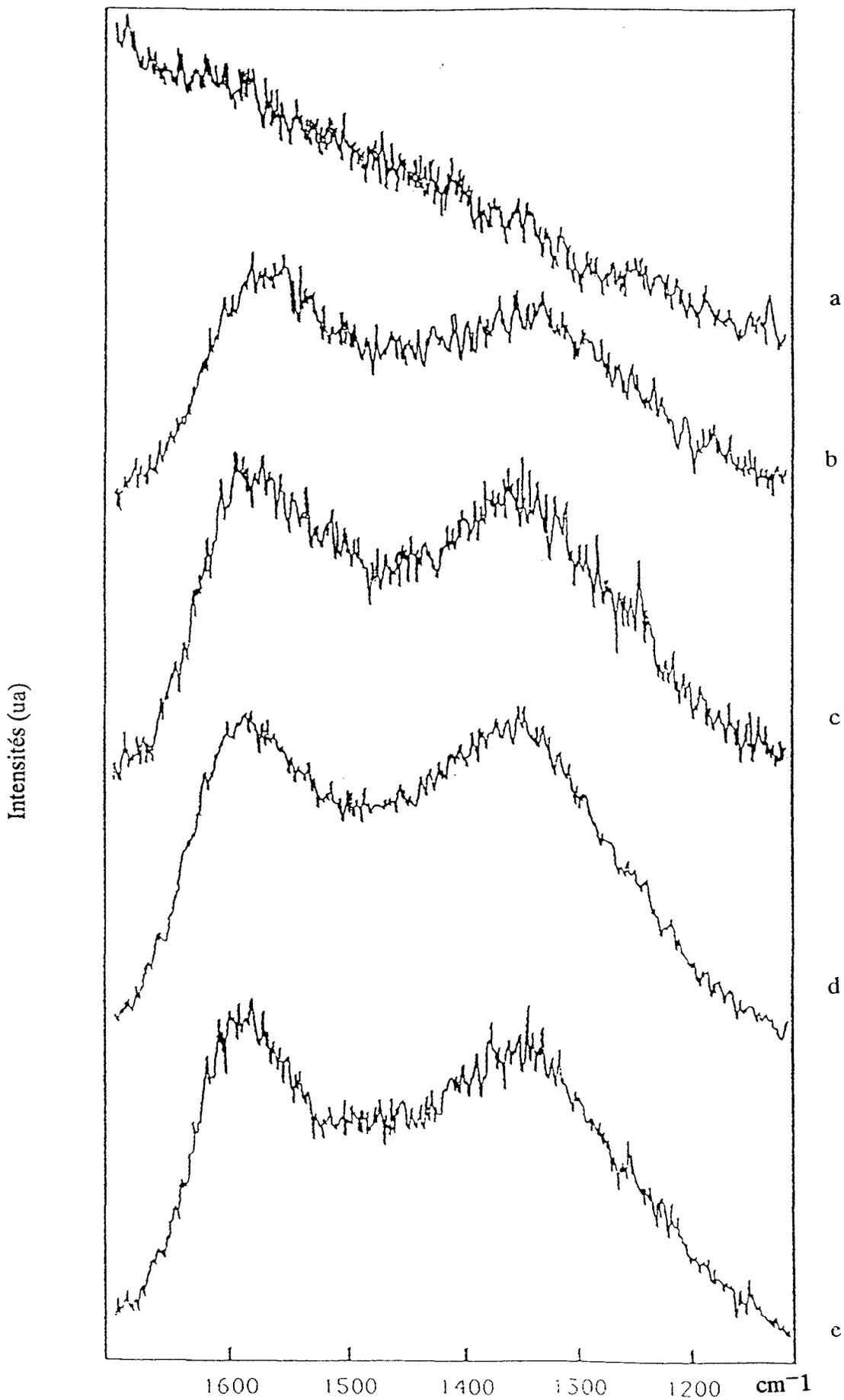


Figure 26: Spectres Raman de PPA-PER en fonction de la température  
a-190°C, b-280°C, c-350°C, d-430°C, e-560°C.

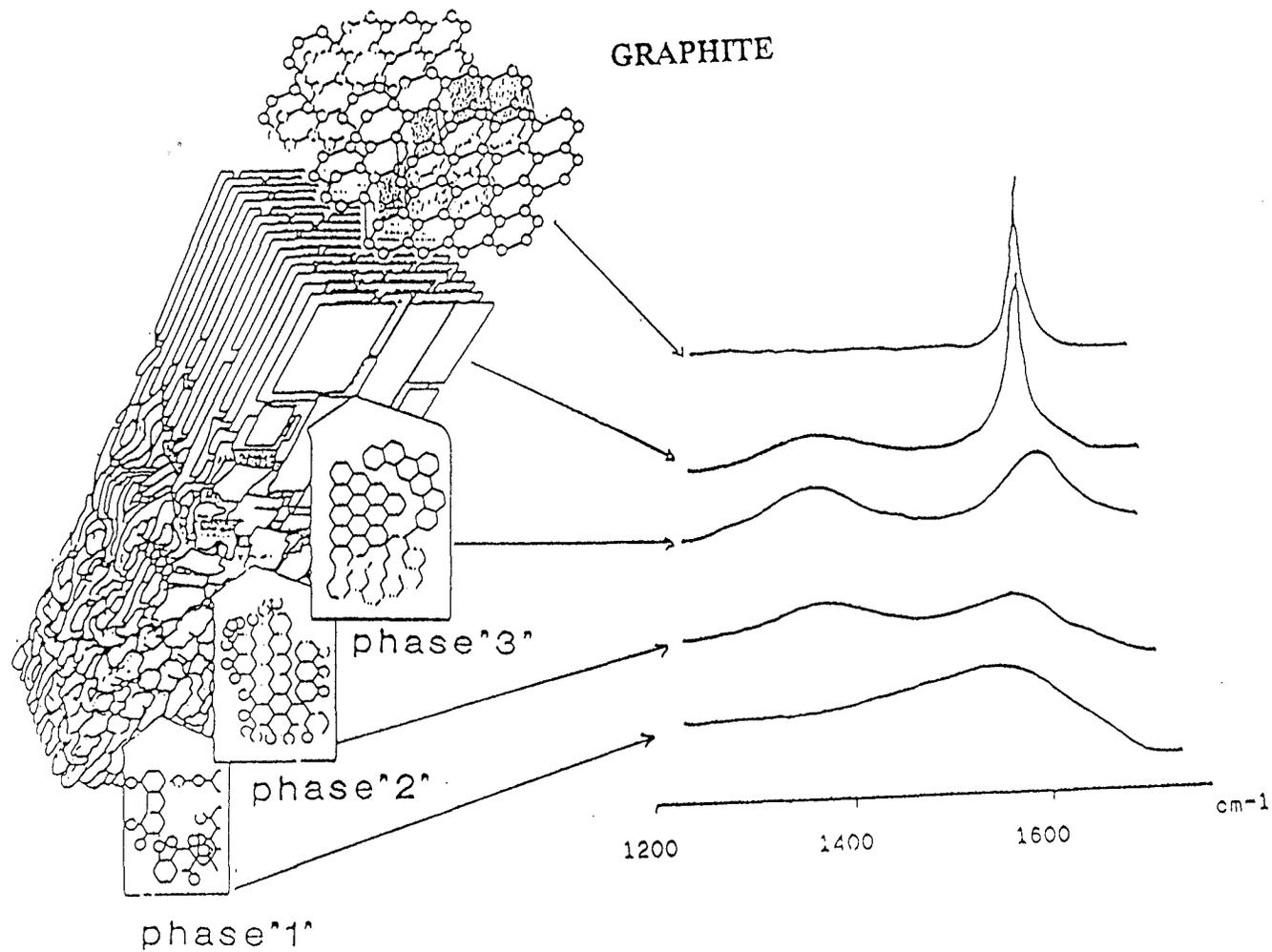


Figure 27: Evolution des spectres Raman en fonction du taux de graphitisation (§4).

D'après certains auteurs (55), l'organisation progressive des carbonés s'accompagne entre autres:

- d'un déplacement de la fréquence  $\nu_{E_{2g}}$  de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à  $1580 \text{ cm}^{-1}$
- d'une diminution de la largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu_{E_{2g}}$

La caractérisation des matériaux carbonés par RAMAN a montré que la raie  $E_{2g}$  située à  $1582 \text{ cm}^{-1}$  s'accompagne d'un signal supplémentaire vers  $1600 \text{ cm}^{-1}$ - $1620 \text{ cm}^{-1}$ . L'origine de ce signal peut être attribuée au désordre du réseau des carbonés mal organisés, il se présente sous forme d'un épaulement dont l'intensité diminue lorsque l'organisation augmente. Nous observons dans ce cas, un affinement de la raie  $E_{2g}$ .

L'évolution des largeurs à mi-hauteur de la raie  $E_{2g}$ , présentée par le tableau (14) vérifie ce résultat sur le système étudié.

Températures (°C)	Largeurs à mi- hauteur ( $\text{cm}^{-1}$ )
280	141,66
350	133,33
430	129,16
560	112,50

Tableau 14 : Variation de la largeur à mi-hauteur de la raie  $E_{2g}$  en fonction de la température

En conclusion, l'étude RAMAN confirme l'organisation de la structure carbonée en fonction de l'augmentation de la température.

#### II-2-2-g- Etude par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.):

Le phénomène de carbonisation se fait selon plusieurs auteurs par un processus radicalaire avec formation de radicaux libres par des réactions de rupture de liaisons.

Certains intermédiaires radicalaires sont instables et ne peuvent être détectés par les techniques spectroscopiques conventionnelles (56). Cependant, les résidus carbonés peuvent

contenir une quantité significative de radicaux libres stables pouvant être détectés par la technique de la R.P.E.

Ces radicaux présentent un paramagnétisme de spin  $g$  de l'ordre de 2.0023 (57). Ils peuvent être créés lors de la formation de la structure polyaromatique ou être associés à la formation de "complexes" oxydés superficiels (57, 58) qui se forment dans le cadre de réaction entre le polyaromatique et l'oxygène du milieu.

Deux types de radicaux libres peuvent être formés par rupture d'une liaison dans une molécule aromatique:

- le premier est un radical  $\sigma$  produit par rupture d'une liaison carbone - hydrogène. Cette réaction demande beaucoup d'énergie. L'électron libre est localisé et le radical est très instable.
- le second est un radical  $\pi$  aromatique, beaucoup plus stable que le précédent. L'électron célibataire est, en général, stabilisé par résonance.

L'étude R.P.E. est réalisée en suivant l'évolution de différents paramètres:

- +  $g$ : facteur de proportionnalité entre le moment magnétique et le moment angulaire, il dépend de toutes les interactions qui se produisent avec l'électron.
- +  $B/A$ : forme du signal: Gaussien si  $B/A=2$ ; Lorentzien si  $B/A=4$
- +  $\Delta H_{pp}$ : largeur pic à pic
- +  $n_S$ : nombre d'espèces paramagnétiques; nombre de spin  $g^{-1}$ .

La raie de résonance paramagnétique a tendance à varier en fonction de la température du traitement. A basse température elle présente généralement une allure Gaussienne qui tend à devenir Lorentzienne avec la croissance de la température.

La largeur de cette raie ( $\Delta H_{pp}$ ), définie comme étant la distance entre les deux maximums dépend et de la nature du matériau précurseur du "carbone" et de la température.

Le tableau (15) et la figure 28 résument les résultats trouvés.

\* Les spectres R.P.E. des échantillons traités aux différentes températures donnent sensiblement la même valeur du facteur spectroscopique  $g=2.0023$ . Ce résultat prouve la présence de radicaux libres stables qui seraient piégés dans une structure polyaromatique.

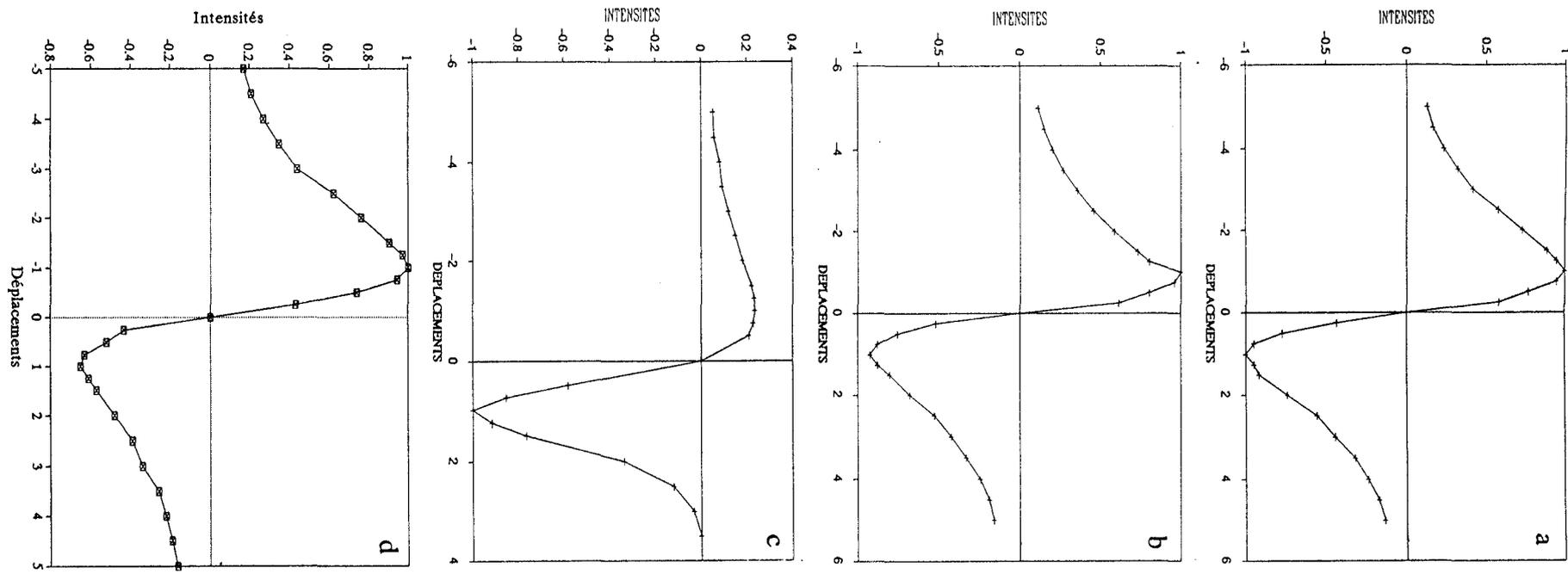


Figure 28: Spectres RPE de PPA-PER en fonction de la température  
a-280°C, b-350°C, c-430°C, d-560°C.

Température (°C)	B/A	g	$n_s$ spin. g <sup>-1</sup>	log $n_s$	$\Delta H_{pp}$ (G)
280	3,26	2,0037	$2,84 \cdot 10^{16}$	16,454	3,79
350	4,22	2,0030	$3,96 \cdot 10^{17}$	17,598	1,39
430	4,75	2,0052	$2,44 \cdot 10^{17}$	17,387	2,78
560	3,20	2,0019	$2,98 \cdot 10^{17}$	17,474	0,50
PP-PPA-PER LOI	4,16	2,0035	$1,75 \cdot 10^{16}$	16,24	3

Tableau (15): Caractéristiques des spectres RPE de PPA-PER en fonction de la température et dans les conditions de feu.

Le signal obtenu pour le matériau traité à 280°C est assez large par comparaison à ceux obtenus aux températures supérieures. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à 280°C le matériau doit être constitué de molécules aromatiques pas ou peu condensées avec un rapport H/C assez important.

Avec l'accroissement de la température, il y a développement d'un phénomène de condensation qui conduit à la formation de structures polyaromatiques.

La formation de ces structures aromatiques à partir des esters à basse température peut passer par la formation de carbocations par l'intermédiaire d'un certain nombre de réactions. Par analogie aux travaux de CAMINO (59), nous pouvons proposer dans ce domaine de température le mécanisme suivant:

- formation de carbocations qui subissent des réarrangements de type WAGNER-MERWEIN,
- élimination de protons et formation de liaisons oléfiniques,
- formation de structures cycliques par des réactions de type DIELS-ALDER,
- formation de structures aromatiques ou polyaromatiques par condensation, déshydrogénation et aromatisation.

Cependant, lorsque la température augmente, le mécanisme cationique entre en compétition avec un mécanisme par voie radicalaire qui devient prépondérant.

\* La figure 29 représente la variation de la concentration en radicaux libres en fonction de la température. Après une augmentation initiale, elle se stabilise à partir de 350°C.

D'après LEWIS et SINGER (60), cela peut être expliqué par un processus de deshydrogénation-condensation d'espèces polyaromatiques qui impose une concentration en radicaux libres constante. Dès qu'un radical se forme par départ d'un hydrogène, il réagit avec un autre afin de former une liaison.

Parallèlement, il existe un phénomène de desalkylation suivant un mécanisme radicalaire qui conduit au développement du processus de condensation (à partir des radicaux aromatiques) et à la formation de produits volatils (à partir des radicaux alkyles).

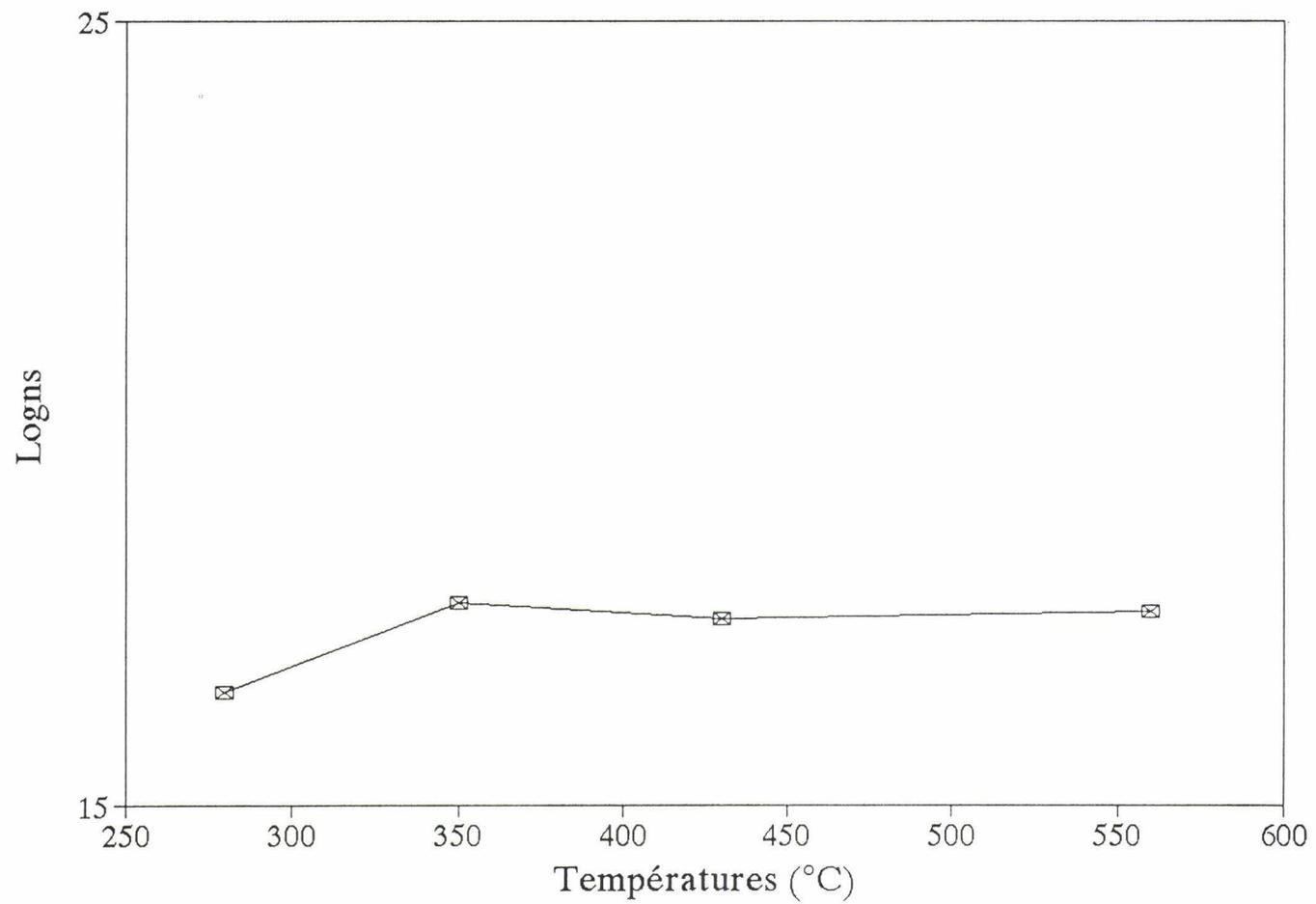


Figure 29: Variation de la concentration en radicaux libres en fonction de la température.

\* L'évolution du rapport B/A montre que le système étudié tend plutôt vers une distribution gaussienne. Ce résultat signifie que dans le processus de carbonisation, il y a participation de différentes espèces radicalaires qui possèdent une valeur de  $g$  comparable.

\* La largeur pic à pic  $\Delta H_{pp}$ , globalement diminue lorsque la température augmente. Elle passe, cependant, par un maximum à 430°C puis, rediminue. Par analogie avec certains travaux (61, 62) nous pouvons attribuer cette variation à la présence d'oxygène. En effet, les valeurs de  $\Delta H_{pp}$  varient en fonction du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  qui dépend fortement de la présence d'oxygène.

**En conclusion**, l'étude R.P.E. montre que la carbonisation qui correspond au développement de structures polyaromatiques se développe dans le domaine des basses températures par un mécanisme qui fait intervenir des carbocations. Lorsque la température augmente, elle se poursuit par un mécanisme radicalaire faisant intervenir plusieurs espèces.

#### II-2-2-h - Etude par spectrométrie de masse:

L'étude a été réalisée sur les échantillons obtenus après traitement thermique isotherme aux différentes températures caractéristiques. L'objectif est de préciser la nature des composés chimiques formés au cours du processus de carbonisation. La caractérisation des produits a été réalisée en utilisant un ensemble analytique constitué d'un chromatographe en phase vapeur associé à un spectromètre de masse utilisé comme détecteur.

L'analyse a été faite sur les produits obtenus après extraction au soxhlet pendant trois heures par le mélange de solvants benzène - méthanol 60% - 40% (en % volumique) ainsi que par le toluène. Ces solvants sont couramment utilisés pour extraire des produits organiques. Les spectres obtenus en utilisant les différents solvants ne présentant pas de différences sensibles, nous ne proposons dans ce travail que les résultats obtenus après extraction par le mélange benzène - méthanol.

### Résultats:

Les "mapping" ( spectres de masse en trois dimensions en fonction du rapport  $m/e$ , du temps de rétention et de l'intensité ) obtenus montrent une légère évolution en fonction de l'augmentation de la température. A titre d'exemple, la figure 30 montre le mapping du matériau traité à 350°C.

Sur les échantillons traités à 190°C et 280°C, l'analyse montre essentiellement la présence de produits dont la masse est relativement faible. Par contre, sur celui traité à 350°C, on note la présence de produits sur pratiquement toute la gamme des masses analysables par notre appareil ( $10 < m/e < 650$ ). Sur le matériau traité à 560°C, nous pouvons noter la disparition des produits intermédiaires dont  $m/e$  est compris entre 220 et 650.

Les chromatographes obtenus aux différentes températures présentent tous vers  $T_R$  (temps de rétention) = 150s un pic attribuable au méthanol et un autre vers  $T_R = 300s$  qui correspond au benzène. Le spectre à 560°C présente quatre pics en début d'analyse dont deux sont attribuables aux solvants.

\* L'analyse du chromatographe obtenu après traitement de l'échantillon à 190°C caractérise la présence de divers produits dans la zone  $T_R$  comprise entre 3500 et 4500 s. Il peut s'agir d'hydrocarbures aliphatiques, de cétones ou encore d'éthers mis en évidence par la série:  $m/e = 27, 41, 55, 69$ . Il est difficile de trancher entre ces différents composés, leur masse moléculaire reste cependant faible.

\* L'étude de l'échantillon traité à 280°C paraît plus intéressante. Le pic vers  $T_R = 450s$  montre la présence d'aromatiques confirmée par un pic relativement intense pour  $m/e = 79$  dans le spectre de masse (le rapport  $m/e = 79$  correspond à un ion résultant du réarrangement d'aromatiques substitués).

Vers  $T_R = 1715s$ , l'étude met en évidence la présence de composés de masse égale à  $m/e = 179$ . Ce pic peut être attribué à divers produits tels que le fluorène - imine, la benzoquinoline ou encore à la phénanthridine. Cependant, il peut également provenir de la

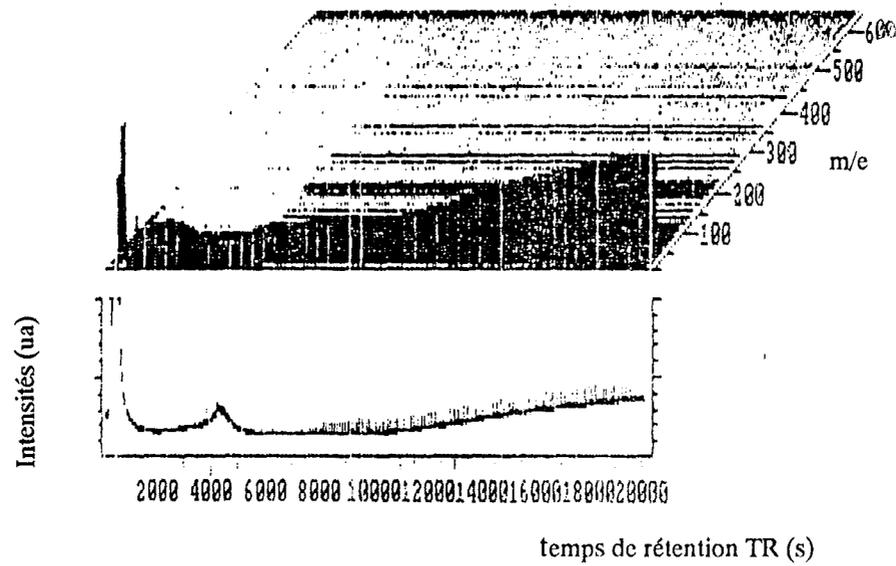


figure 30: Mapping de (PPA-PER) à 350°C.

fragmentation de composés plus lourds puisque nous trouvons des masses de l'ordre de  $m/e = 640$ .

En fait, nous pouvons considérer qu'il y a formation de structures aromatiques faiblement condensées pouvant éventuellement contenir un hétéroatome tel que l'azote ou l'oxygène. Parallèlement, nous avons noté la présence, sur le même spectre de masse, d'un pic à  $m/e = 149$  dont l'attribution reste difficile.

A cette même température, il y a apparition en faible concentration de pics à  $m/e = 206$ , 207 et 280. Ces pics peuvent correspondre à des aromatiques condensés type indène, phénanthrène et anthracène.

\* Les spectres obtenus après traitement des échantillons à 350°C et 430°C caractérisent essentiellement une augmentation de la concentration de ces dernières espèces avec néanmoins, la présence d'acides carboxyliques.

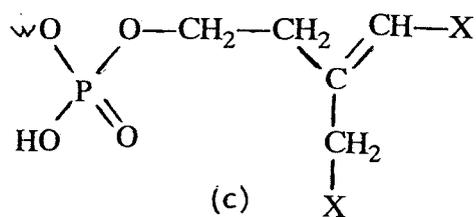
\* Le spectre de l'échantillon traité à 560°C ne met plus en évidence que des produits de masse assez importante attribuable à des structures polyaromatiques condensées. La mise en évidence de composés de masse moléculaire plus faible doit correspondre à des substituants sur ces structures polyaromatiques. L'étude met en particulier, en évidence la présence de fonctions carboxyliques.

**En conclusion**, la technique chromatographie en phase vapeur – spectrométrie de masse montre une évolution certaine du système en fonction de l'augmentation de la température. Les résultats obtenus confirment les études spectroscopiques précédentes, à savoir, aromatisation à partir de 280°C, puis condensation des structures aromatiques avec l'augmentation de la température.

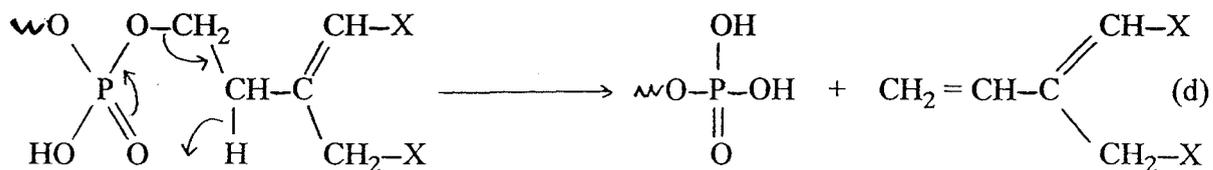
### **Discussion:**

D'après les analyses thermiques et spectroscopiques, nous savons que le processus de carbonisation se fait, dans un premier temps, selon un mécanisme impliquant la formation de carbocation puis, dans un second temps, par voie radicalaire.

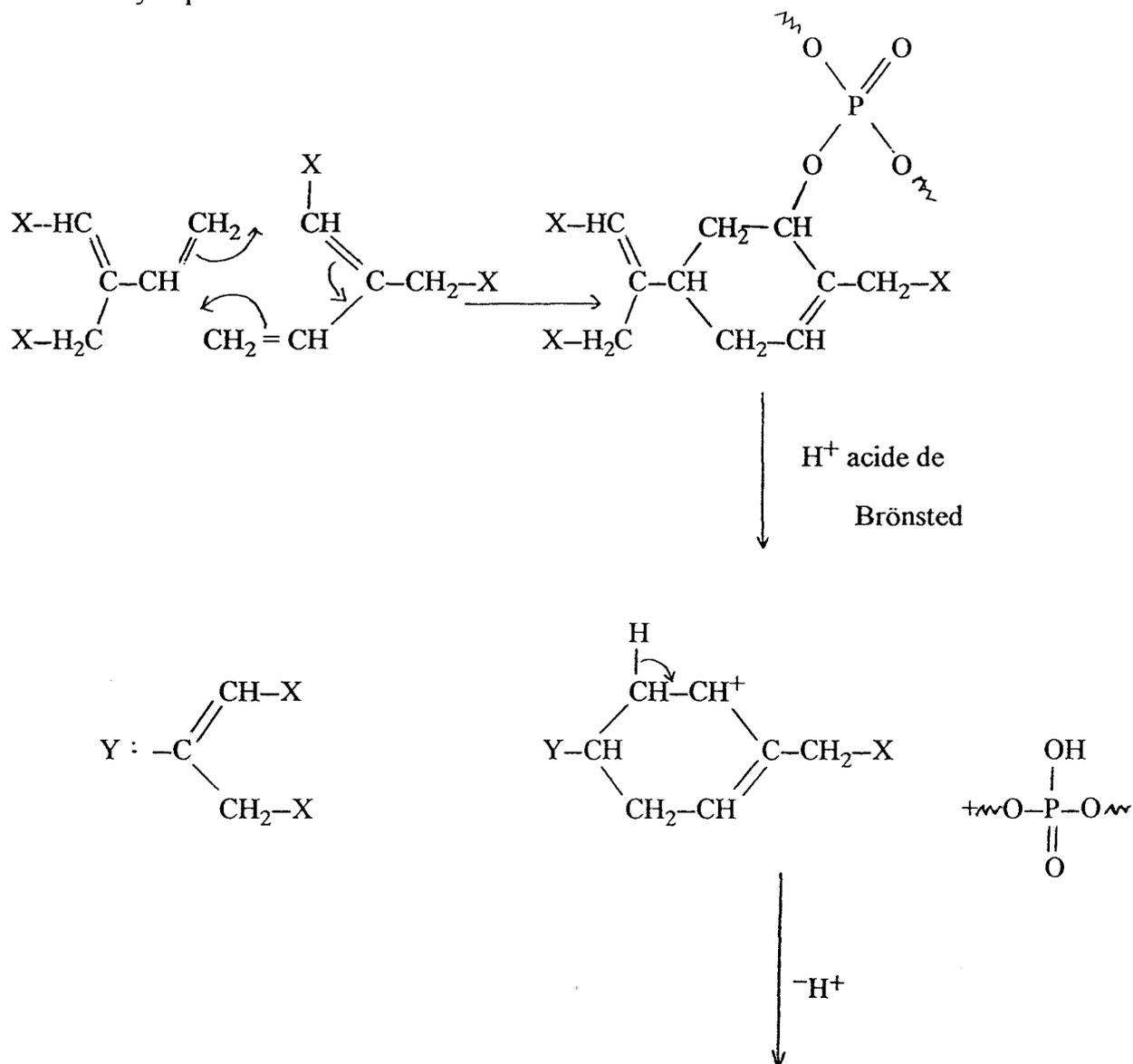


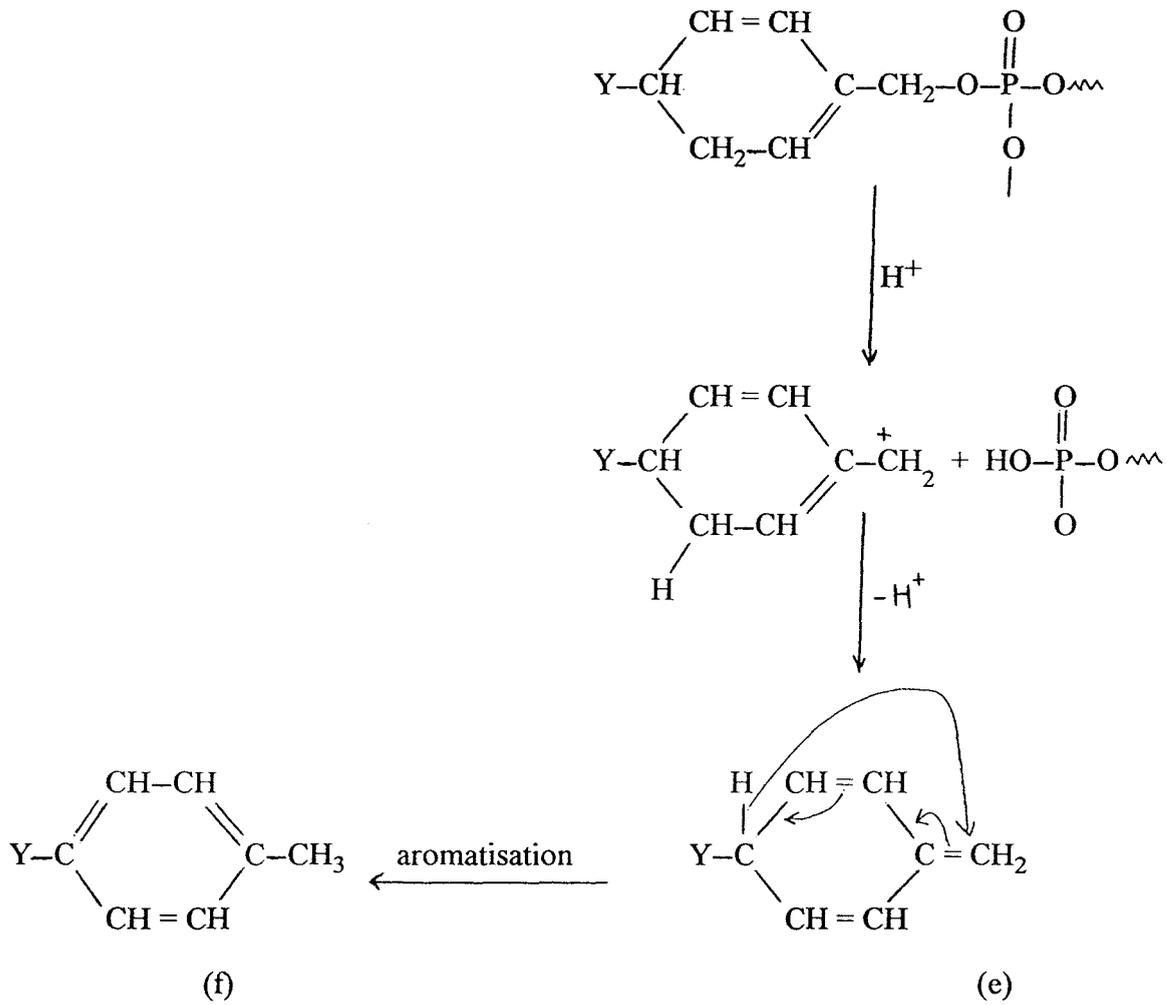


Par élimination cyclique, il y a formation de composés oléfiniques:

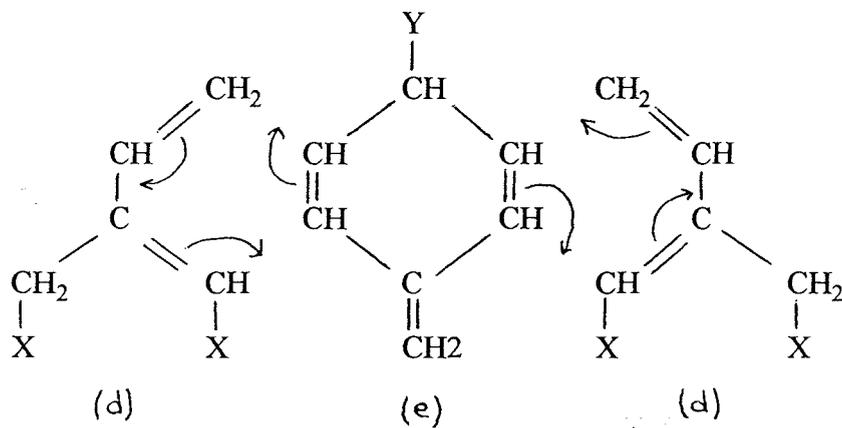


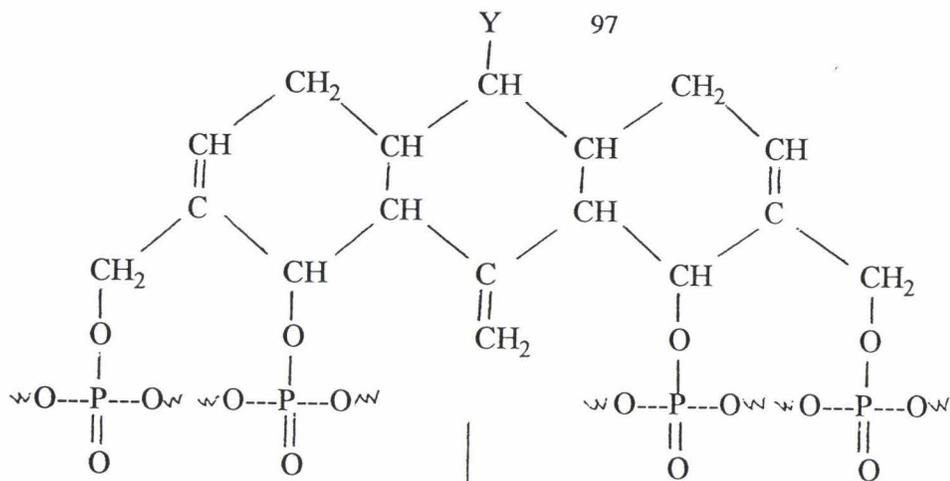
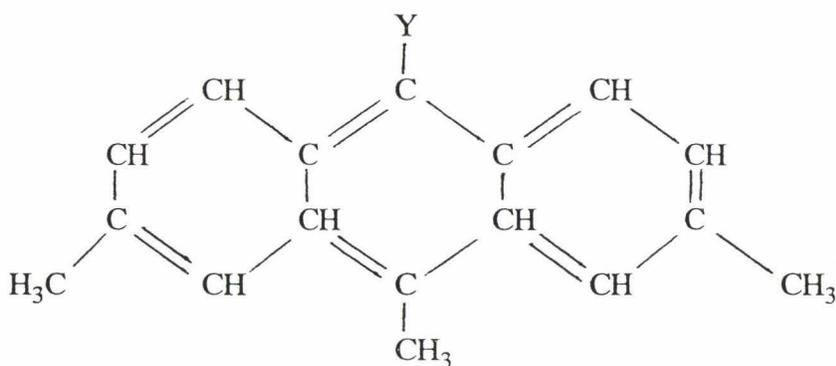
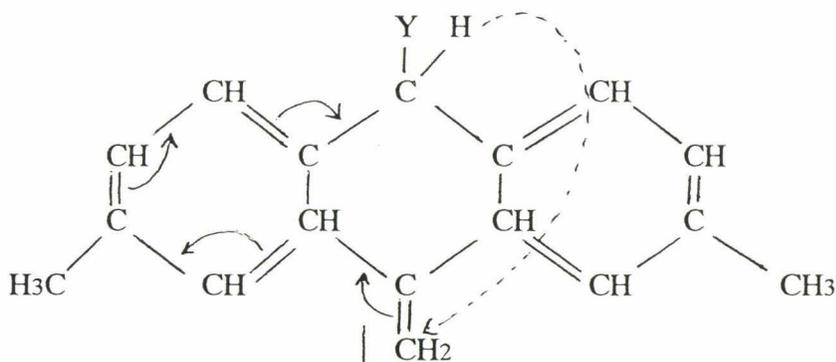
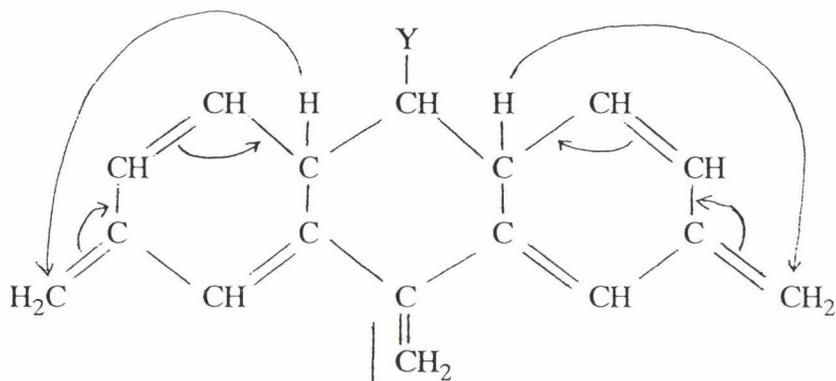
Le produit (d) subit avec lui-même une réaction de type DIELS-ALDER pour donner une structure cyclique:





Une condensation de type DIELS-ALDER peut se faire entre les composés (e) et (d):



H<sup>+</sup>

Ce mécanisme est en bon accord avec les résultats trouvés en R.M.N. qui mettent en évidence la dégradation des esters dès 280°C avec formation d'aromatiques substitués par des groupements alkyles.

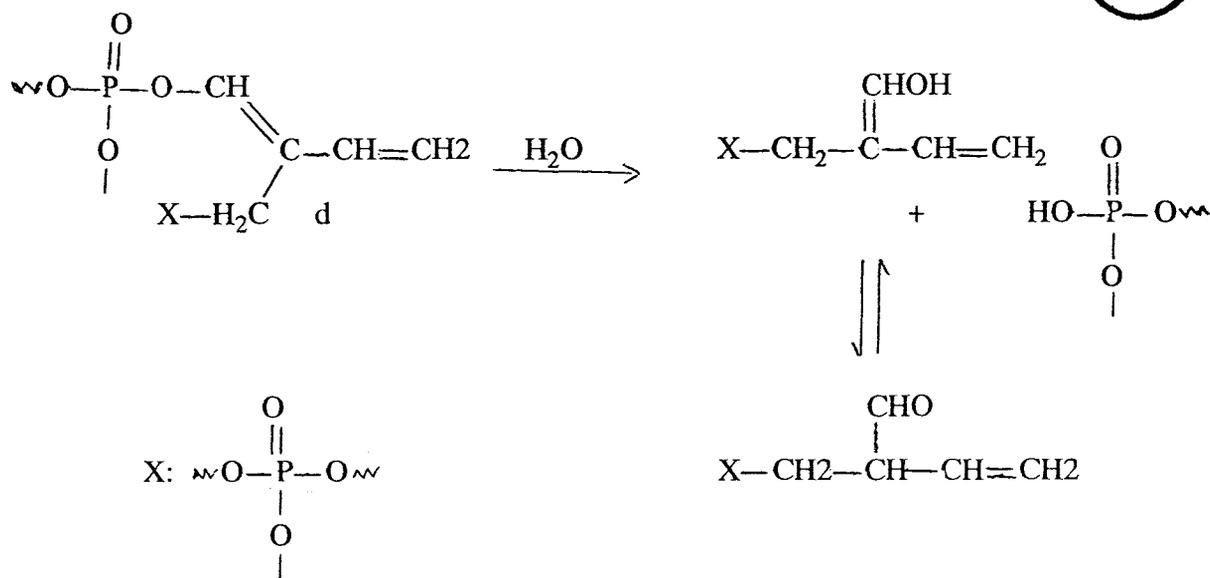
Cependant, au-delà de 280°C, ce mécanisme cationique entre en compétition avec un mécanisme par voie radicalaire, la température devenant suffisante pour activer ce processus.

Ce mécanisme radicalaire passe d'abord par la formation d'un radical libre par rupture d'une liaison C-H (radical  $\sigma$ ) ou plus généralement par rupture de la liaison avec les groupements alkyles (radical  $\pi$  plus stable).

La structure aromatique radicalaire formée subit alors diverses réactions telles que des réarrangements moléculaires, polymérisations thermiques et condensations aromatiques. Il est difficile de proposer un mécanisme précis dans la mesure où le nombre de produits formés peut être très important. En effet, la complexité du mécanisme de la carbonisation réside dans l'existence de divers sites de polymérisation dans une molécule aromatique. Si nous prenons l'exemple de l'anthracène, il existe onze produits de dimérisation. Et, comme le processus évolue, le nombre de structures isomères augmente très rapidement.

L'étude spectroscopique caractérise la formation de molécules polyaromatiques de taille très importante pouvant comprendre des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène. Ces composés peuvent être substitués par des groupements alkyles, des espèces phosphates, des fonctions carbonyles et acides ou encore phénoliques.

L'existence des fonctions acides est confirmée par l'étude RMN et X.P.S. Leur formation peut s'expliquer par l'oxydation des fonctions carbonyles qui peuvent se former selon le mécanisme suivant:



L'existence des polyaromatiques est également confirmée par l'analyse RPE. Leur concentration en radicaux libres reste constante lorsque la température du traitement augmente. Ceci peut s'expliquer, comme nous l'avons vu précédemment par un processus de déshydrogénation - condensation de ces mêmes espèces, processus qui conduit à un état d'organisation de la structure carbonée.

Ce résultat est également confirmé par l'étude RAMAN qui montre la formation dès 280°C de précurseurs de la mésophase, produit formé de sphérules constituées de couches de molécules aromatiques disposées parallèlement les unes par rapport aux autres et dont la taille augmente par coalescence en fonction de l'augmentation de la température.

Enfin, l'étude par spectrométrie de masse conforte ces résultats en démontrant l'évolution du système étudié vers la formation de macromolécules aromatiques pouvant être substituées et contenir des hétéroatomes.

## REFERENCES

- 1- H.L. Vandersall, *J.Fire and Flammability*, 1971, 2, 97,
- 2- K. Kishore et K. Mohandas, *Combustion & Flame*, 1981, 43, 145,
- 3- G. Montaudo, E. Scamporino et D. Vitalini, *J.Polym.Sci., Polym.Chem.*, 1983, 21, 3361,
- 4- G. Camino, Actes du "1<sup>er</sup> Colloque Francophone sur l'Ignifugation des Polymères", Saint-Denis (1985), B.Martel ed., Saint-Denis, 1985, 36,
- 5- N. Ouassou, R. Delobel et M. Le bras, Actes du "2<sup>eme</sup> 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.*, 1985, 30, 1449,
- 7- A.P. Legrand *l'actualité chimique*, mars 1985, 27,
- 8- J.R. Van Wazer et S. Norvel, *J.Am.Chem.Soc*, 1966, 88, 4415,
- 9- G. Camino, L. Costa et L. Trossarelli, *Polym. Deg. and Stab*, 1985, 12, 203,
- 10- G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, F.Costanzi et G.Landoni, *Polym. Deg. and Stab*, 1984, 8, 13,
- 11- G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, F.Costanzi et A.Pagliari, *Polym.Deg. and Stab*, 1985, 12, 213,
- 12- J.L. Lemaitre, P. Goving Menon and F. Delannay, *Heterogeneous Catalysts*, ed.F.Delannay (Marcel Dekker, NewYork, 1984), 15, 299,
- 13- I.C. Lewis and J.B. Barr, *Mol. Cryst, Liq. Cryst*, 1981, 72, 65,
- 14- J. Barr and I.C. Lewis, *Thermochim*, 1982, 52, 297,
- 15- R. Delobel, S. Bourbigot, M. Le bras and J.M. Leroy, *Conference Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Octobre 1990,
- 16- R. Delobel, M. Le bras, N. Ouassou et F. Alistiqsa, *J.Fire Sci*, 1990, 8(2), 85,
- 17- J.R. Van Wazer, C.F. Callis, J.N. Shoolery and R.C. Jones, *J.Phys.Chem.Soc*, 1956, 78, 5715,
- 18- A. Herold, N. Platzter et R. Setton, "Les Carbones", A.Pacault ed., Masson et Cie Pub., Paris, 1965, 548,
- 19- U. Sternberg, F. Pietrowski, W. Priess, *J. Phys. Chem.*, 1990, 168, 115,

- 20- G.M. Blackburn, J.S. Cohen, L. Todd, *Tetrahedron.Lett.*, 1964, 39, 2873,
- 21- "Studies in Inorganic Chemistry, 6-Phosphorus an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology" , D.E.C.Corbridge.ed., Elsevier sci., NewYork, 1985, 157,
- 22- 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, NewYork, 1975, 96,
- 23- P.C. Haake et F.W. Wanstheimer, *J.Am.Chem.Soc.*, 1961, 83, 1102,
- 24- "Infrared Spectroscopy- Its Use in The Coatings Industry" Chicago soc for paint technology ed., Federation of societies for paint technology pub, Philadelphly, 1969, 40,
- 25- T. Flora, *Thermochim Acta*, 1984, 76, 21,
- 26- D.E.C. Corbridge et J. Lowe, *J.Chem.Soc.*, 1954, 493,
- 27- D. Houalla, Thèse Toulouse, 1968, 71,
- 28- C. Hetzer, Thèse Paris, 1964, 46,
- 29- L.S. Mayantz, E.M. Popov et M. Kabachnik, *Optics & Spectrosc*, 1959, 7, 2999,
- 30- 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,
- 31- M. Draoui, Thèse Lille, 1985, 59,
- 32- C. Laffite, Thèse Montpellier, 1965, 53,
- 33- J.A.A. Ketlaar et H.R. Gersman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1959, 78, 192,
- 34- L.W. Daasch et D.C. Smith, *Anal.Chem*, 1951, 23, 853,
- 35- L.C. Thomas. " Interpretation of the Infrared Spectra of Organic Phosphorus Compounds", Heyden Pub, London, 1974,
- 36- J.K. Kailisis, *Eur.Polym. J.*, 1986, 2 (3), 260,
- 37- F.S. Mortimer, *Spectrochim. Acta*, 1957, 9, 270,
- 38- D.W. McKee, *Carbon*, 1984, 22(3), 285,
- 39- L.C. Thomas and Rosemary A. Chittenden, *Spectrochim. Acta* 1964, 20, 489,
- 40- J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, "Organic Chemistry" (volume 24), A.T. Bolmquist et H. Wasserman ed., Academic Press, NewYork, 1972, 159,

- 41- E. Breitmaier, G. Haas et W. Voelter, "Atlas of Carbon-13 NMR Data", Heyden & Son, London, 1975, 249,
- 42- T.M. Duncan, J.Phys.Chem.Ref.Data, 1987, 16 (1), 125,
- 43- W.L. Earl and D.L. Vanderhart, J.Magn.Res, 1982, 48, 35,
- 44- L.M. Ryan, R.E. Taylor, A.J. Paff and B.C. Gerstein, J.Phys.Chem. 1980, 72(1), 508,
- 45- H. Rosenberger et G. Sheler, Z.Chem. 1983, 23, 34,
- 46- P.L. Gai and B.H.M. Billinge and A.M. Brown, Carbon 1989, 27, n°1, 41,
- 47- T. Takahagi and A. Ishitani, Carbon 1984, 22, n°1, 43,
- 48- Y. Nakayama, F. Soeda and A. Ishitani, Carbon 1990, 28, n°1, 21,
- 49- G. Marletta, C. Oliveri, G. Ferla and S. Pugnaturo, Surface and Interface Analysis, 1988, 12, 447-454,
- 50- D.L. Perry and A. Grint, Fuel 1983, 62, 7,
- 51- A.R. Gonzalez-Elipe, A. Martinez-Alonso and J.M.D. Tascon, Surface and Interface Analysis 1988, 12, 565,
- 52- C. Kozlowski and P.M.A. Sherwood, Carbon 1986, 24, n°3, 357,
- 53- M. Nakamizo, Carbon, 1991, 29(6), 757,
- 54- D.Cottinet, P. Couderc and J.L. Saint Romain , Carbon, 1988, 26(3), 339,
- 55- P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi et F. Cruege, Carbon, 1984, 22 (4/5), 375,
- 56- I.C. Lewis and L.S. Singer, Am.Chem.Soc.,1988, 269,
- 57- I.C. Lewis and L.S. Singer, J.Phys.Chem., 1981, 85, 354,
- 58- A. Pacault et J. Uebersfeld, "Les Carbones" (Tome I), A.Pacault ed., Masson, Paris, 1975, 306,
- 59- G. Camino, G. Martinasso, L. Costa et R. Gobetto, Polym.Degr.and Stab, 1990, 28, 17,
- 60- I.C. Lewis et L.S. Singer, "Chemistry and Physics of Carbon" (volume 17), P.L. Wather et P.P. Thrower ed. Marcel Dekker, NewYork, 1984, 1-88,
- 61- C. Simon, H. Estrade, D. Tchoubar and J. Conard, Carbon, 1977, 15, 211,
- 62- J. Smidt and D.W. Van.Krevelen, "Chemical Structure and Properties of Coal".

## **CHAPITRE III**

### **ETUDE DE LA FORMULATION**

## INTRODUCTION

La protection d'un polymère par développement d'un revêtement intumescent peut être reliée à la conductibilité thermique du bouclier protecteur qui se forme à la surface du matériau. Cette conductibilité thermique dépend de la structure et de la composition, de ce revêtement, qui peuvent être différentes selon que le polymère participe ou non à sa formation.

Plusieurs études (1,2) montrent l'intervention du polymère dans le mécanisme qui conduit à la formation du revêtement protecteur. Le polypropylène isotactique est un polymère qui ne présente pas un phénomène de carbonisation naturelle lors de sa pyrolyse dans les conditions standards. Sa dégradation thermo - oxydante conduit à des produits oxydés qui dépendent des conditions du traitement thermique (température, temps du traitement).

En présence des différents additifs ou de leurs produits de réaction ou de dégradation, ces composés oxydés peuvent réagir et conduire à un bouclier protecteur de composition différente.

Les travaux présentés dans ce chapitre précisent les interactions entre le polymère (PP) et les additifs (PPA-PER).

L'analyse thermogravimétrique permettra de définir les domaines de températures caractéristiques au cours du processus de dégradation thermique du matériau. Une étude comparative du traitement thermique sous air et sous atmosphère inerte permettra de déterminer l'influence de l'oxygène.

Différentes techniques spectroscopiques : RMN du  $^{31}\text{P}$ , RMN du  $^{13}\text{C}$  et I.R., ont été utilisées afin de caractériser les produits qui se forment dans les différents domaines de température définis par l'étude thermogravimétrique. L'objectif de ce travail sera de préciser le processus réactionnel qui conduit à la propriété "retard au feu".

L'étude a été réalisée sur le système [PP-PPA-PER] pour un taux de charge en additifs de 20% et un rapport PER/PPA = 1/3 qui correspond au maximum de synergie.

### III - 1 - ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DU MATERIAU PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE :

L'étude a été faite, à la fois, sous air et sous azote, sur les produits pulvérulents et sur les échantillons obtenus après mise en forme suivant le processus décrit au chapitre I. L'objectif est de vérifier l'influence respectivement de l'oxygène et de l'opération de mise en forme sur la dégradation du matériau.

#### III-1-1- Analyse thermogravimétrique sous air:

La figure 31 présente la courbe thermogravimétrique sous air, de la formulation [PP-PPA-PER] après mise en forme. Elle définit plusieurs domaines de températures caractéristiques précisées sur la courbe de différence figure 32.

Cette courbe représente la différence entre les pertes de masse expérimentales et calculées (sur la base des dégradations isolées du PP et du mélange des additifs retardateur de flamme), en fonction de la température. Le calcul a été réalisé à partir des équations suivantes:

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

$$\text{avec } (\Delta M(\text{PPA-PER})_T)_C = (x. (\Delta M(\text{PPA})_T)_E) + (y. (\Delta M(\text{PER})_T)_E)$$

dans lesquelles  $(\Delta M(A)_T)_E$  et  $(\Delta M(A)_T)_C$  sont respectivement les pertes de masse expérimentales et calculées d'un composé A à la température T. x et y sont respectivement les teneurs massiques en PPA et en PER du mélange. Cette courbe met en évidence quatre domaines de température.

Figure 31 : Courbes thermogravimétriques du système PP-PPA-PER après mise en forme sous air: A-PP; B-PPA-PER; C-PP-PPA-PER (courbe expérimentale); D-PP-PPA-PER (courbe calculée)

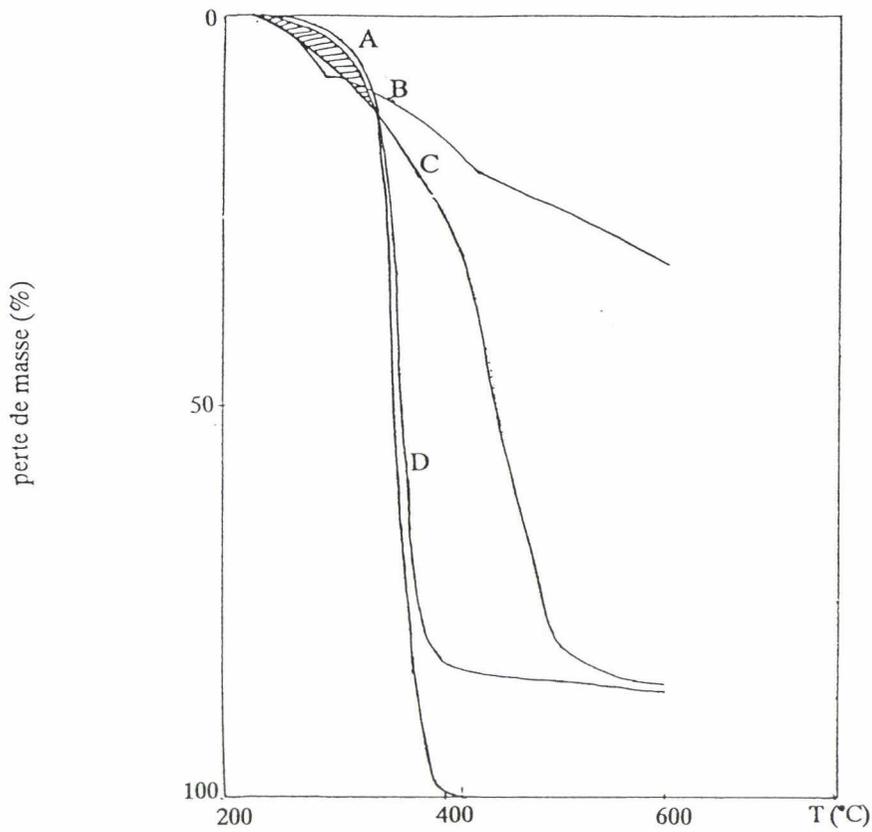
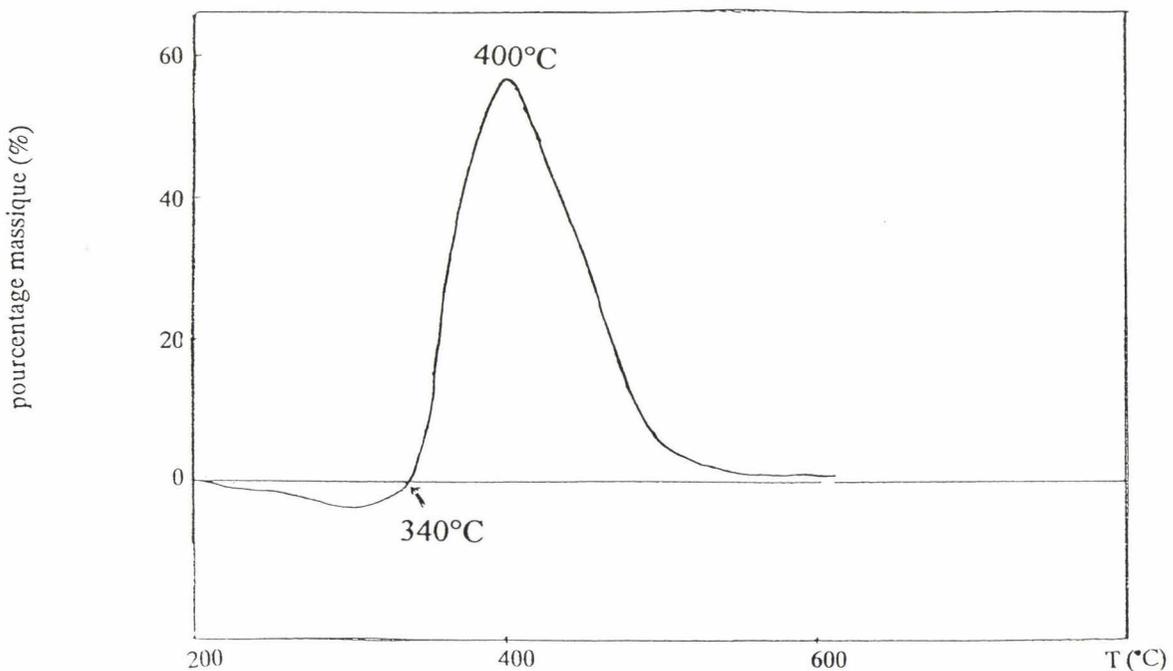


Figure 32: Différence entre courbe expérimentale et courbe calculée du système (PP-PPA-PER) après mise en forme sous air.



- Entre 225°C et 340°C, la dégradation de la formulation est observée, la perte de masse expérimentale est supérieure à la perte de masse calculée ( elle est représentée par la surface hachurée de la figure 31 ).

- Entre 340°C et 400°C, la dégradation est fortement ralentie. La perte de masse expérimentale devient inférieure à celle calculée. La différence est maximale à 400°C, de l'ordre de 55%.

L'observation du matériau montre la formation d'un résidu charbonneux dès 225°C, puis le développement d'un phénomène d'intumescence avec la température. Cependant, ce dernier est beaucoup moins développé que dans le cas des additifs seuls.

La protection du polymère peut être reliée à certaines propriétés du revêtement intumescent qui va en particulier limiter les transferts de chaleur de la flamme vers le matériau, réduire la diffusion de l'oxygène moléculaire dans la formulation ou encore limiter l'apport de carburant dans la flamme.

- Dans le domaine de température compris entre 400°C et 500°C, l'effet protecteur décroît assez brutalement, la cinétique de dégradation s'accélère,

- Au-delà de 520°C, il reste une quantité de résidu stable supérieure à celle calculée. Elle est de l'ordre de 12,50% en pourcentage massique, ce qui correspond approximativement au pourcentage théorique.

En résumé, l'analyse thermogravimétrique met en évidence un changement dans le processus de dégradation du PP lorsqu'il est en présence des additifs, en particulier entre 225°C et 500°C. Ce comportement signifie qu'il existe une réaction entre le PP et/ou ses produits de dégradations avec les additifs et/ou leur produits de réactions.

### III-1-2- Analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte:

Afin de déterminer le rôle joué par l'oxygène dans la dégradation thermique de la formulation, une étude sous atmosphère inerte a été réalisée. Les figures 33 et 34 représentent respectivement la courbe thermogravimétrique de la formulation sous azote et la différence entre les pertes de masse expérimentales et calculées.

La dégradation débute vers 220°C. Jusqu'à 340°C la perte de masse expérimentale est sensiblement identique à la perte de masse théorique. Au-delà de 340°C, elle est inférieure, la différence de masse étant maximale à 450°C, de l'ordre de 45%. Aux températures supérieures à 500°C, la perte expérimentale redevient supérieure à la perte théorique.

L'étude montre que le processus de dégradation thermique, que ce soit sous air ou sous azote, se fait suivant les mêmes étapes. La cinétique de dégradation est toutefois plus rapide sous air jusque 400°C. Cependant, aux températures plus élevées, la quantité de résidu obtenu sous air est plus importante.

**En conclusion**, cette étude montre que l'oxygène accélère, dans un premier temps, la dégradation du système pour former, dans une seconde étape, une structure thermiquement plus stable.

### III-1-3- Influence de l'opération de mise en forme:

Afin de préciser l'influence de l'opération de mise en forme sur le comportement thermique du matériau, nous avons procédé à une étude comparative des dégradations thermiques de (PP-PPA-PER) sur les échantillons pulvérulents et mis en forme.

Les comportements de [PP-PPA-PER] sont différents (figure 35). Nous observons une différence de 100°C entre le début de la dégradation des deux matériaux. Entre 120°C et 320°C, la perte de masse est légèrement plus importante pour la formulation pulvérulente. Ce comportement pourrait s'expliquer par le départ de certains produits tels que des monomères

Figure 33: Courbes thermogravimétriques du système PP-PPA-PER après mise en forme sous azote: A-PP; B-PPA-PER; C-PP-PPA-PER (courbe expérimentale); D-PP-PPA-PER (courbe calculée)

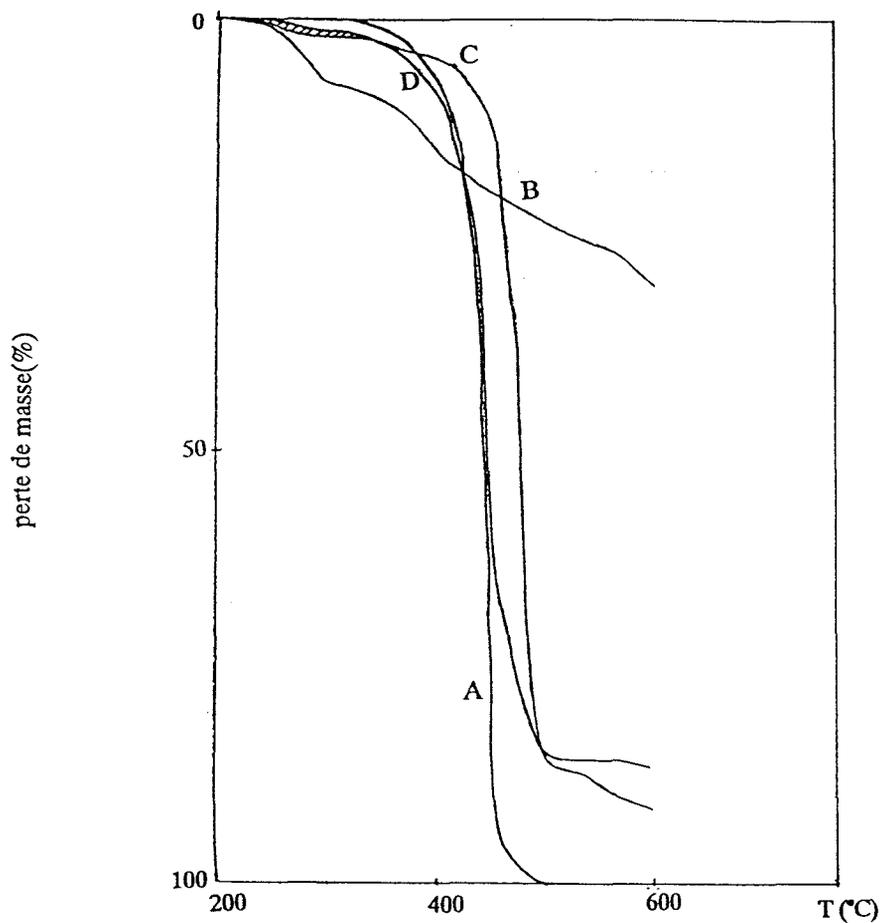


Figure 34: Différence entre courbe expérimentale et courbe calculée du système (PP-PPA-PER) après mise en forme sous azote.

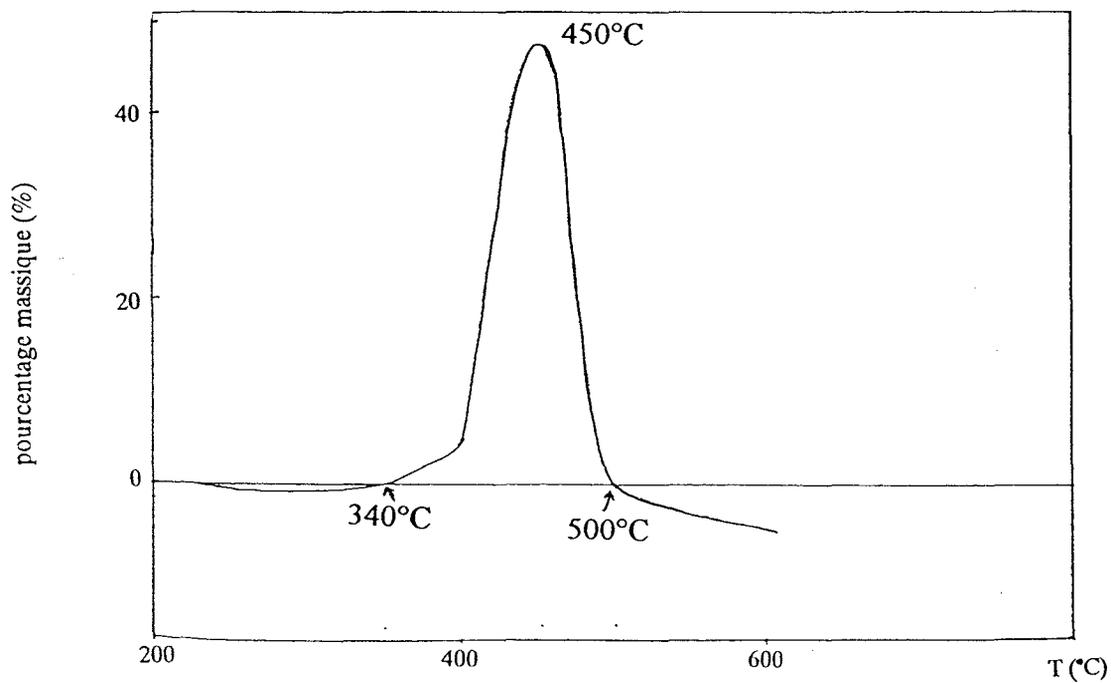
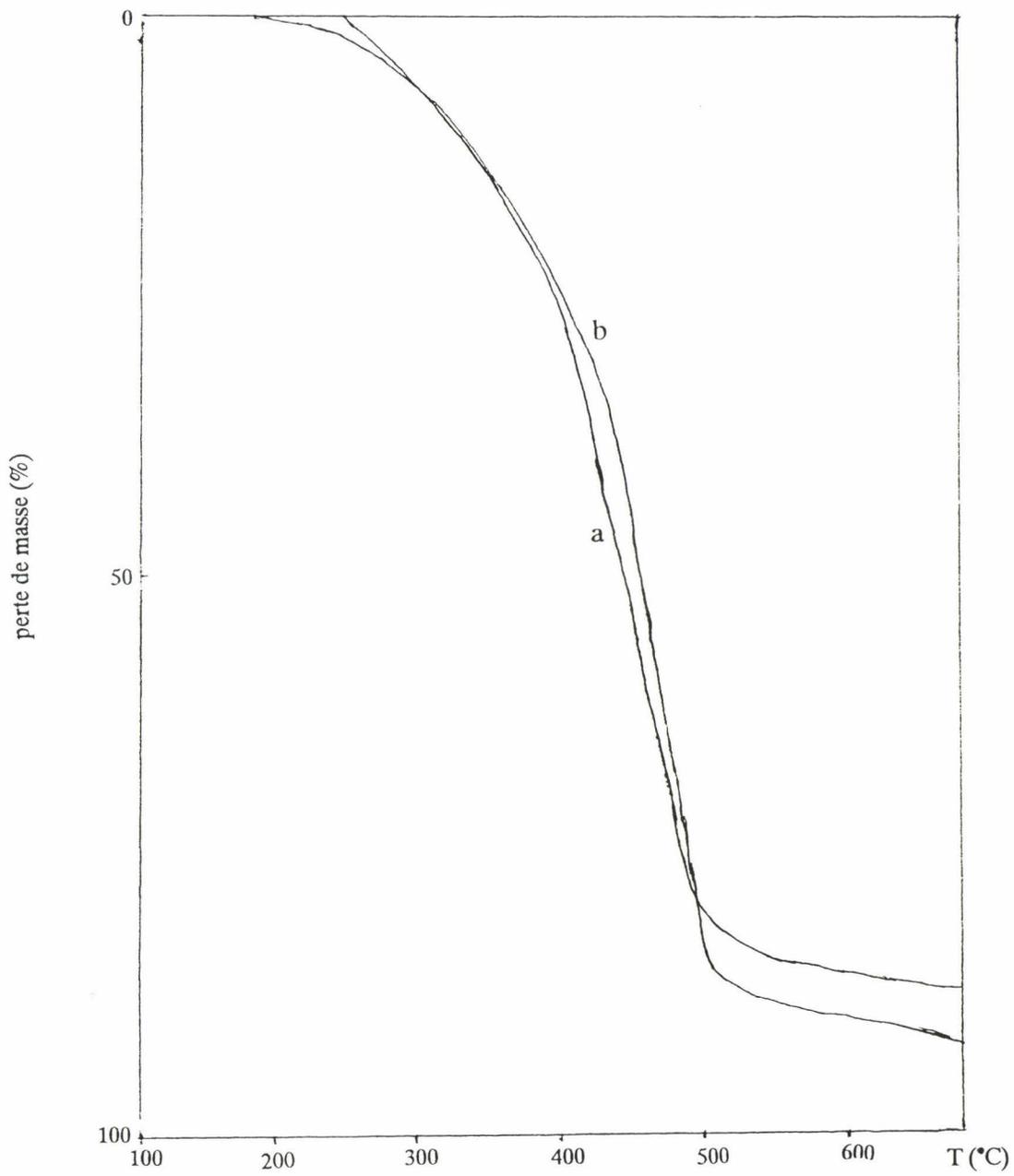


Figure 35: Etude de l'influence de la mise en forme  
a-système mis en forme; b-système pulvérulent



qui seraient présents initialement dans le matériau. Nous pouvons considérer que ces produits sont éliminés lors de la mise en forme. Entre 320°C et 500°C, les évolutions restent très proches.

Au-delà de 500°C, nous pouvons constater l'existence d'un résidu en quantité plus importante et donc, de structure plus stable pour le matériau mis en forme.

**En conclusion**, l'étude met en évidence l'influence de l'opération de mise en forme dans le processus de dégradation thermique qui peut être expliquée par un début de réactivité entre les différents composants de la formulation.

## III – 2 – Etude spectroscopique du PP :

### III-2-1- Analyse I.R.:

La figure 36 représente les spectres I.R. du PP pulvérulent et sous forme de film. Cette opération provoque une modification dans l'environnement des carbones du polymère. Certaines absorptions ont pu être attribuées par référence à la littérature (1,2,3,4,5,6).

Les bandes caractéristiques des modes de vibration des groupements aliphatiques ( $2800\text{ cm}^{-1}$  –  $3000\text{ cm}^{-1}$ ), ainsi que celles attribuables aux modes de déformation symétrique et asymétrique ( $1370\text{ cm}^{-1}$  –  $1470\text{ cm}^{-1}$ ) sont moins bien résolues dans le cas des échantillons mis en forme.

Cette évolution peut s'expliquer par le fait que les mouvements moléculaires restent beaucoup plus libres sur des matériaux pulvérulents.

L'apparition vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  d'une bande peu intense mais assez large peut être attribuée à des groupements carbonyles conjugués ou liés à une oléfine.

Nous constatons également une diminution de l'intensité de la bande vers  $1000\text{ cm}^{-1}$  attribuable aux liaisons C-C.

L'étude I.R. met donc, en évidence des modifications de structure consécutives à une dégradation partielle du polymère par un processus thermo – oxydant.

### III-2-2- Analyse R.P.E.:

Le spectre R.P.E. du PP mis en forme représenté par la figure 37 donne une valeur de  $g = 2,02$  et  $\Delta H_{pp} = 1,7 \cdot 10^{-3}\text{ T}$ , ce qui correspond à une concentration en espèces paramagnétiques de l'ordre de  $10^{-10}\text{ spin} \times \text{g}^{-1}$ .

Nous pouvons donc préciser que l'opération de mise en forme peut développer la formation de radicaux libres sur le polymère.

**En conclusion**, la mise en forme du matériau modifie la matrice du polymère et peut donc influencer son comportement thermique.

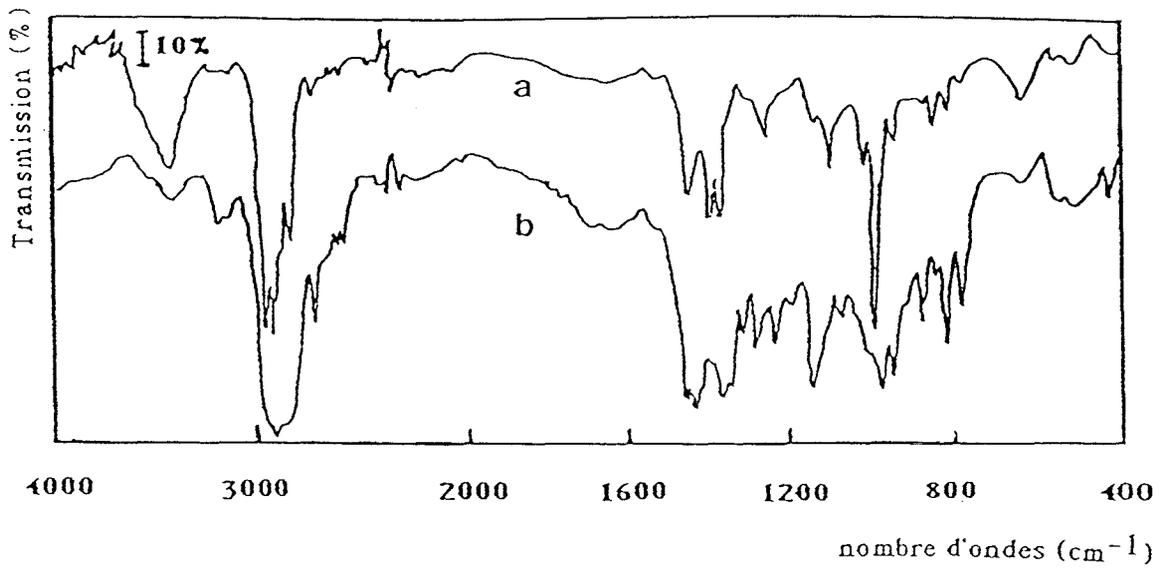


Figure 36: Spectre I.R. du PP: a-pulvérulent; b-mis en forme

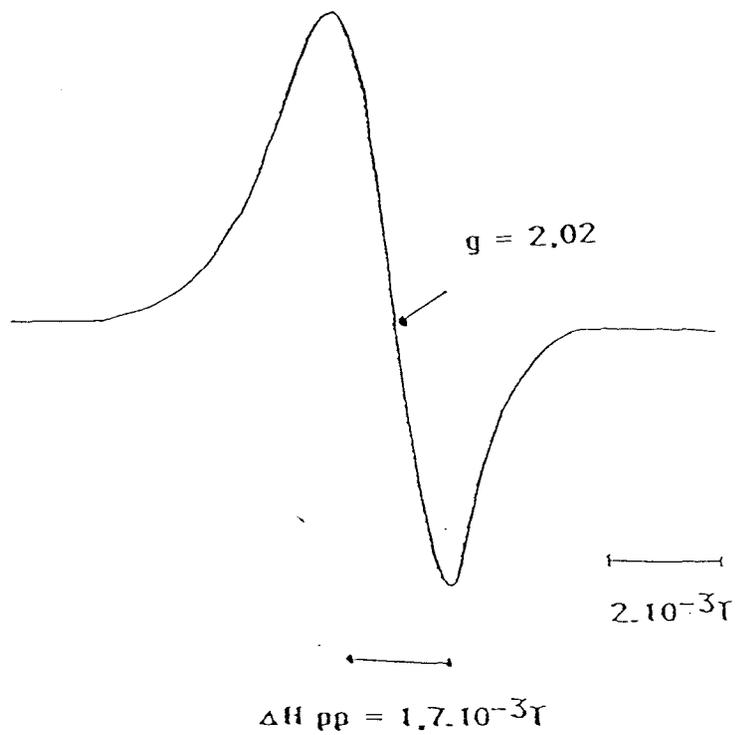


Figure 37: Spectre RPE du PP après mise en forme

### III - 3 - Etude spectroscopique du(PP-PPA-PER) :

#### III-3-1- Analyse RMN du $^{31}\text{P}$ :

L'étude a été réalisée sur des échantillons mis en forme et traités thermiquement respectivement à 240°C, 300°C, 360°C et 430°C. Ces températures caractéristiques du matériau ont été déduites de l'analyse thermogravimétrique.

##### III-3-1-a- *Analyse R.M.N. du $^{31}\text{P}$ en solide:*

Les spectres RMN $^{31}\text{P}$  des solides (sans rotation) et leurs attributions sont représentés respectivement par la figure 38 et le tableau (16).

A 240°C et 300°C, les spectres caractérisent la présence d'orthophosphates ainsi que des groupements terminaux et centraux de polyphosphate. La comparaison des concentrations relatives des groupements montre, sans ambiguïté, la présence de pyrophosphates.

Nous pouvons cependant, remarquer que la concentration des différentes espèces n'évolue pas de manière importante entre 240°C et 300°C.

Le spectre du matériau traité à 360°C ne présente plus que deux signaux attribuables respectivement aux orthophosphates en proportions très importantes et aux pyrophosphates.

A 430°C, le spectre caractérise la seule présence d'orthophosphates.

**En conclusion**, ces résultats montrent une évolution du processus de dégradation thermique en présence du PP. Les espèces phosphates évoluent vers la formation uniquement d'orthophosphates lorsque la température s'accroît. Ce phénomène peut s'expliquer par un processus d'hydrolyse des espèces polyphosphates, accentuée par la présence d'eau qui se forme au cours de la dégradation thermo - oxydante du polymère.

##### III-3-1-b- *Analyse R.M.N. $^{31}\text{P}$ en liquide:*

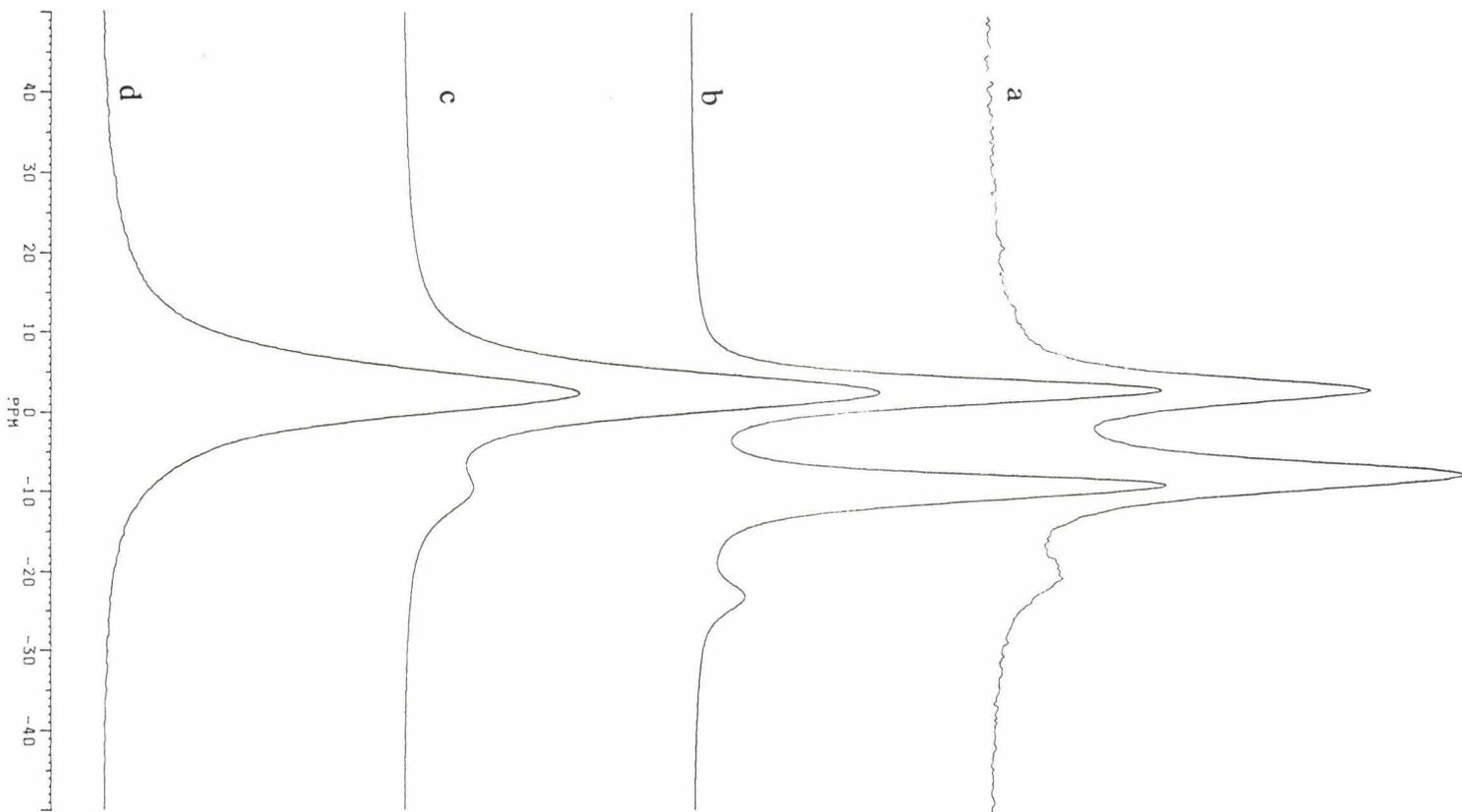


Figure 38: Spectres RMN du  $^{31}\text{P}$  (large bande) de PP-PPA-PER  
a-240°C, b-300°C, c-360°C, d-430°C

Températures (°C)	Espèces observées								
	Orthophosphates			Polyphosphates groupements terminaux et/ou pyrophosphates			Polyphosphates groupements centraux		
	$\delta$ (ppm)	FWHM (Hz)	C(P) (%)	$\delta$ (ppm)	FWHM (Hz)	C(P) (%)	$\delta$ (ppm)	FWHM (Hz)	C(P) (%)
240	2,90	749	41	-7,81	832	49	-20,34	1414	10
300	2,53	666	48	-9,83	666	44	-23,21	916	8
360	2,33	1041	88,7	-9,55	1416	11,3			
430	2,18	1299	100						
PP - PPA - PER (L.O.I)	1,66	670	75	-9,63	830	18	-22	1420	<7

Tableau ( 16) : Attributions des spectres RMN  $^{31}\text{P}$  de (PP - PPA - PER) en fonction de la température et après traitement dans les conditions du feu.

( $\delta$ ) : déplacement chimique ; (FWHM) : largeur à mi-hauteur ;  
(C(P)) : pourcentage relatif du phosphore.

L'étude RMN  $^{31}\text{P}$  du matériau en solution dans  $\text{D}_2\text{O}$  a également été effectuée. Les spectres sont présentés sur la figure 39 et les attributions des raies caractéristiques sont rassemblées dans le tableau (17).

Nous pouvons remarquer que l'évolution reste très proche de celle observée dans le cas de l'analyse des échantillons solides.

Nous pouvons, cependant, noter à  $240^\circ\text{C}$  la présence d'une raie caractéristique à  $-1,16$  ppm avec une constante de couplage  $^3\text{J}_{\text{P-O-CH}}$  d'environ 12Hz attribuable à la présence d'ester(s) (7, 8), résultat de la réaction entre les additifs et/ou les additifs et le polypropylène oxydé.

Par ailleurs, le déplacement chimique des espèces orthophosphates diminue lorsque la température augmente, ce qui indique une évolution dans le sens de la formation d'acide phosphorique.

**En conclusion**, l'étude RMN du  $^{31}\text{P}$  montre une évolution différente des échantillons (PP-PPA-PER) de celle des additifs seuls. Lorsque la température augmente, le système s'oriente vers la formation unique d'orthophosphates. Les autres espèces phosphates ne sont pas mises en évidence au-delà de  $300^\circ\text{C}$  alors que dans le système d'additifs, elles sont présentes dans toute la gamme de températures étudiées. Ce comportement est dû à l'hydrolyse des espèces polyphosphates qui résulte en partie de la présence du PP et plus précisément des alcools qui se forment au cours de sa dégradation thermo - oxydante.

Or, d'après une étude réalisée par Mac Kee (9), les phosphates organiques peuvent s'adsorber à la surface du carbone à température ambiante. Par traitement thermique entre  $300$  et  $600^\circ\text{C}$ , ces espèces se décomposent pour donner des groupements qui inhibent fortement l'oxydation du matériau et devraient donc limiter le processus de dégradation thermo - oxydant. Néanmoins, les espèces adsorbées rendent la surface du matériau hydrophile par adsorption de vapeur d'eau à température ambiante, ce qui permet la formation des espèces orthophosphates par hydrolyse.

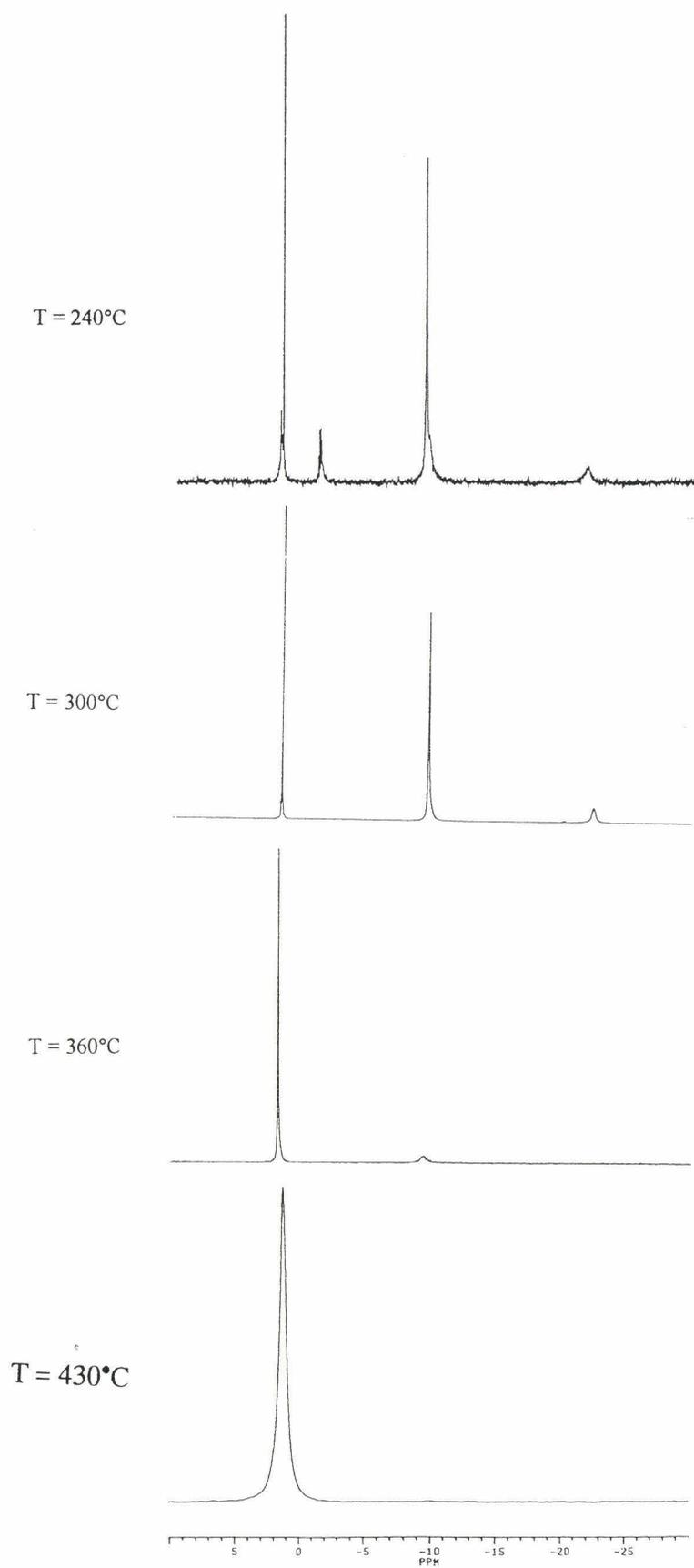


Figure 39: Spectres RMN du  $^{31}\text{P}$  de PP-PPA-PER solubilisé dans  $\text{D}_2\text{O}$

Températures (°C)	Espèces observées	
240	1,81 massif 1,72 -1,16 massif -9,15 massif -21,6 massif	orthophosphates orthophosphates ester groupements terminaux polysphosphates et/ou pyrophosphates groupements Centraux polyphosphates
300	1,6 triplet -9,64 -22,37	orthophosphates groupements terminaux polyphosphates et/ou pyrophosphates groupements centraux polyphosphates
360	1,66 -9,54	orthophosphates pyrophosphates
430	1,10	orthophosphates
PP - PPA - PER LOI	0,90 -2,00 massif -9,24 massif	orthophosphates orthophosphates pyrophosphates

Tableau (17) : Attribution des spectres RMN  $^{31}\text{P}$  de (PP - PPA - PER) en fonction de la température et dans les conditions du feu dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

### III-3-2- Analyse I.R.:

L'étude par spectroscopie I.R. du matériau a été réalisée afin de compléter les résultats. Les spectres sont représentés par la figure 40. L'analyse met en évidence quelques modifications de raies caractéristiques en fonction de la température du traitement thermique.

- Sur le spectre de l'échantillon traité à 250°C, les absorptions situées entre 2800 – 3000  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que celle entre 1450  $\text{cm}^{-1}$  et 1460  $\text{cm}^{-1}$  attribuables à des chaînes aliphatiques (C-H) sont très bien définies.

\* A 3400  $\text{cm}^{-1}$ , nous observons une bande assez large attribuable aux ions  $\text{OH}^-$ . Les groupements ammonium sont également caractérisés par une bande large vers 3150  $\text{cm}^{-1}$  et une autre plus fine vers 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

Les groupements phosphates, sont représentés par plusieurs bandes d'absorptions :

\* une large bande vers 1250  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des modes de vibration des groupements C-O-(P) et / ou des groupements P = O (10, 11, 12),

\* une raie vers 1000  $\text{cm}^{-1}$  des modes de vibration des P-O-(C) (13, 14, 15),

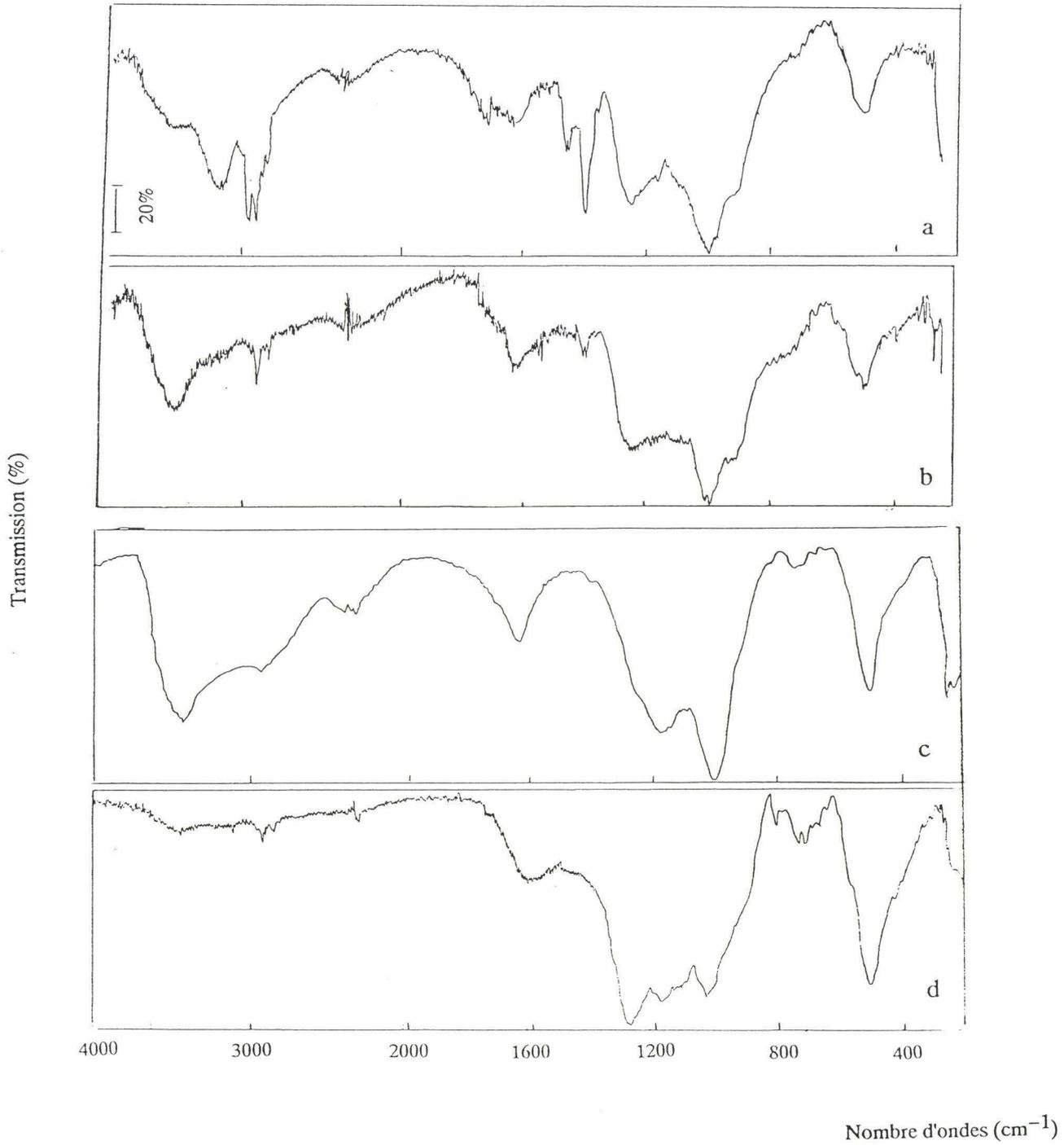
\* un signal vers 915  $\text{cm}^{-1}$  attribuable aux modes de vibration antisymétrique des P-O-P, (16)

\* une bande à 500  $\text{cm}^{-1}$  qui peut correspondre aux modes de déformation des liaisons P-O-P et / ou P = O (17).

- Nous pouvons remarquer une évolution du spectre du matériau traité à 360°C, en particulier, la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques des ions ammonium (3150  $\text{cm}^{-1}$  et 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) permettant une meilleure résolution de la raie attribuable aux ions  $\text{OH}^-$ .

- Le spectre du matériau traité à 400°C montre que les bandes d'absorption attribuables aux ions ammonium disparaissent tandis que les intensités des bandes correspondant aux groupements aliphatiques diminuent d'intensité. Parallèlement, nous observons l'apparition de bandes de faible intensité vers 800  $\text{cm}^{-1}$  – 670  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à des groupements aromatiques.

Figure 40: Spectres I.R. du système PP-PPA-PER:  
a-250°C, b-360°C, c-400°C, d-500°C.



– D'autres modifications sont observées sur le spectre de l'échantillon traité à 500°C:

\* l'intensité de la bande caractéristique des OH<sup>-</sup> diminue fortement ,

\* les bandes attribuables aux espèces aliphatiques existent toujours mais leurs intensités restent très faibles alors que l'intensité des bandes attribuables aux C-H aromatiques augmentent (18),.

\* Les bandes caractéristiques des espèces phosphates dans les structures phosphocarbonées sont toujours présentes à cette température. En effet, le spectre montre la présence des groupements P-O-C aliphatique avec une bande d'absorption vers 1030 cm<sup>-1</sup> ainsi que l'existence des groupements P-O-C aromatique (1270, 1170 cm<sup>-1</sup>).

En comparant les spectres I.R. de la formulation et des additifs seuls, nous pouvons remarquer quelques différences:

Les bandes d'absorption caractéristiques des espèces phosphates sont moins bien définies en présence du PP. Lorsque la température augmente elles évoluent vers des fréquences supérieures, ce qui s'explique par un changement de leur environnement.

A haute température, l'intensité des bandes caractéristiques des liaisons C-H aromatiques est supérieure en présence de PP. Le développement du processus d'aromatisation avec la température, apparaît donc plus important en présence du polymère.

**En conclusion**, le comportement thermique de la formulation présente quelques différences par rapport à celui des additifs seuls. L'étude I.R. montre en particulier la participation du PP dans le processus de carbonisation. Mais, nous ne pouvons trancher sur sa participation dans la formation des groupements P-O-C qui existent dans toute la gamme de température étudiée.

Cependant, sachant que la proportion du PP est quatre fois plus importante que celles des additifs, et que l'intensité des absorptions relatives de ces groupements reste très importante, nous pouvons émettre l'hypothèse d'une éventuelle participation du polymère et donc sa stabilisation par la formation de structures phosphocarbonées.

### III-3-3- Analyse R.M.N. du $^{13}\text{C}$ :

L'étude du matériau par R.M.N du  $^{13}\text{C}$  MAS a été effectuée afin de compléter les informations.

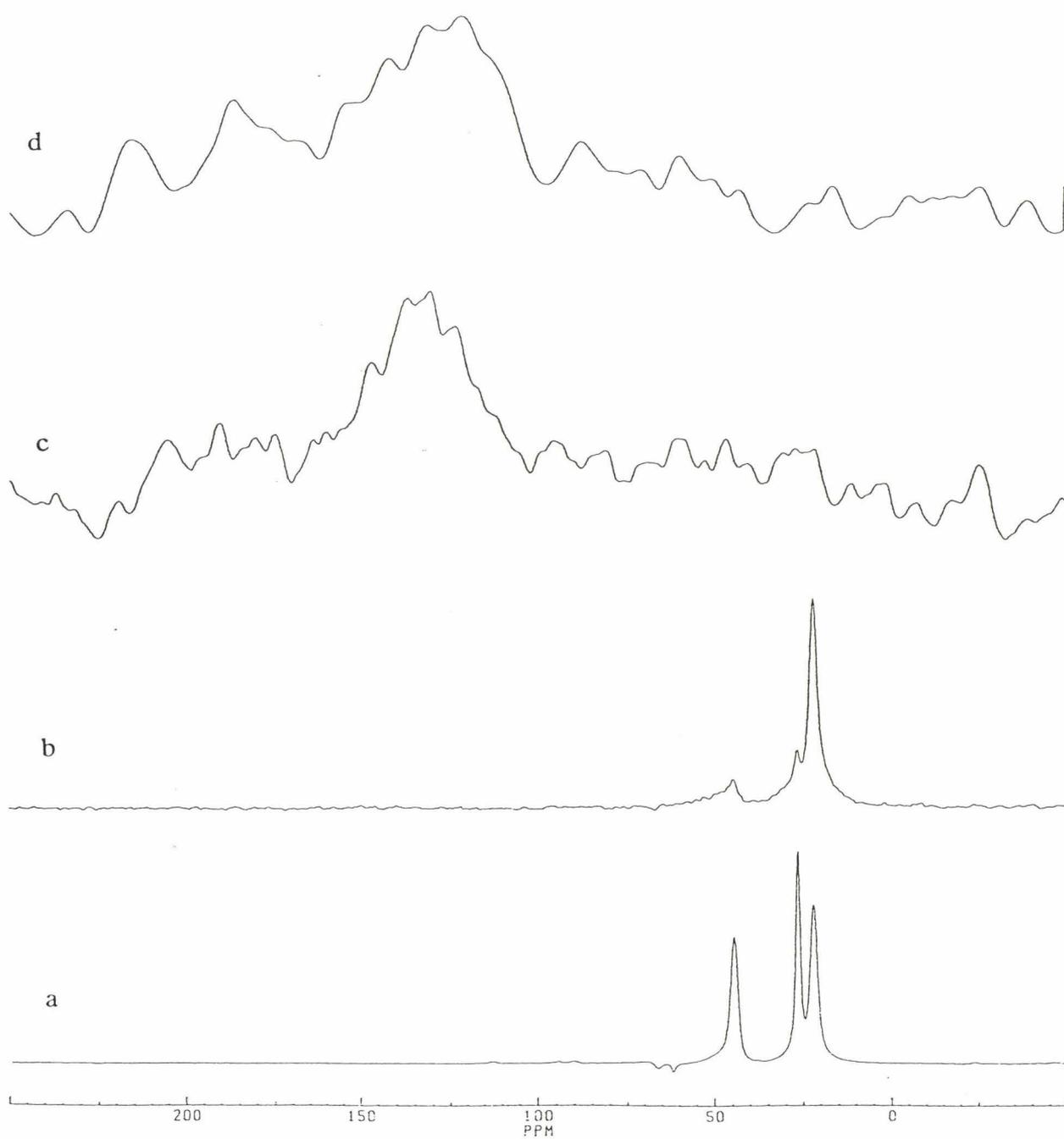
Les spectres du matériau aux différentes températures caractéristiques ainsi que leurs attributions sont respectivement présentés sur la figure 41 et dans le tableau (18).

Pour les échantillons traités à 190°C et 280°C, nous observons trois signaux correspondant à trois types de carbones . Les deux premiers signaux se situent vers 21,7 ppm et 26,4 ppm. Ils peuvent être attribués à des carbones aliphatiques (19). Le troisième signal vers 44,5 ppm correspond à des groupements  $-\text{CH}_2-$  et/ou à des carbones entièrement substitués, que l'on retrouve en particulier dans les structures spiro.

Aux températures supérieures, les spectres des matériaux traités à 360°C et 430°C présentent un massif large centré, respectivement à 130 et 120ppm attribuable aux liaisons  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}$ ,  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ ,  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}$  ou encore  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$  des espèces aromatiques (20).

Ainsi, la R.M.N du  $^{13}\text{C}$  montre le développement d'un processus d'aromatization à partir de 360 °C. La disparition des carbones aliphatiques peut s'expliquer par leur participation dans un processus de déshydrogénation , condensation et aromatisation.

Figure 41: Spectres RMN CP/MAS  $^{13}\text{C}$  de PP-PPA-PER  
a-190°C, b-280°C, c-360°C, d-430°C.



Températures (°C)	Raies (ppm)	Attributions
190	21,7	carbones aliphatiques
	26,2	
280	44,3	carbones quaternaires
	21,8	carbones aliphatiques
	26,5	
360	44,6	carbones quaternaires
	132	espèces aromatiques
430	120	

Tableau (18) : Attribution des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  MAS de (PP – PPA – PER) en fonction de la température .

Les analyses spectroscopiques de la formulation mettent en évidence quelques différences entre le comportement thermique des additifs seuls ou en présence du PP.

En particulier, l'analyse I.R. montre la participation du polymère dans le processus de carbonisation caractérisée par une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption des liaisons C-H des structures aromatiques. Si ces liaisons étaient le résultat uniquement d'une réaction entre les additifs, l'intensité des bandes devrait diminuer compte tenu des proportions importantes du polymère. Par ailleurs, l'étude R.M.N du  $^{31}\text{P}$  montre une évolution du système vers la formation uniquement d'orthophosphates lorsque la température augmente.

Sur la base de ces résultats, il apparaît que le processus de carbonisation n'est pas sensiblement différent de celui défini dans le cas des additifs seuls. L'augmentation de la concentration en aromatiques doit correspondre à une(des) réaction(s) entre les produits de dégradation du PP et les additifs ou leurs produits de réaction, ce qui conduit à une stabilisation du polymère.

### III-4- Caractérisation spectroscopique de la formulation après traitement dans les conditions du feu :

L'étude a été réalisée sur le matériau obtenu après inflammation dans les conditions de la mesure de l'indice d'oxygène (LOI + 1).

#### III-4-1- Analyse R.M.N. du $^{31}\text{P}$ :

##### III-4-1-a- *Analyse R.M.N. du $^{31}\text{P}$ en solide:*

Le spectre R.M.N du  $^{31}\text{P}$  (sans rotation), représenté par la figure 42 et le tableau (16), montre la présence à la fois de groupements orthophosphates, de groupements terminaux et centraux de polyphosphates. La comparaison des concentrations respectives des groupements terminaux et centraux de polyphosphates caractérise la présence d'espèces pyrophosphates. Le pourcentage des espèces orthophosphates formées est assez important de l'ordre de 75 %, il peut s'expliquer par la réaction d'hydrolyse qui se produit lors de la combustion, les quantités d'eau dégagées étant très importantes.

##### III-4-1-b- *Analyse R.M.N. du $^{31}\text{P}$ en liquide:*

Le spectre R.M.N  $^{31}\text{P}$  du matériau en solution dans  $\text{D}_2\text{O}$  est représenté sur la figure 43, tableau (17). Nous pouvons observer trois pics correspondants respectivement à des pyrophosphates et à des orthophosphates. Les dernières espèces sont majoritaires et se présentent sous forme de deux types (deux signaux). Cela peut s'expliquer par un environnement différent pour chacun d'eux, le premier étant très proche de l'acide phosphorique.

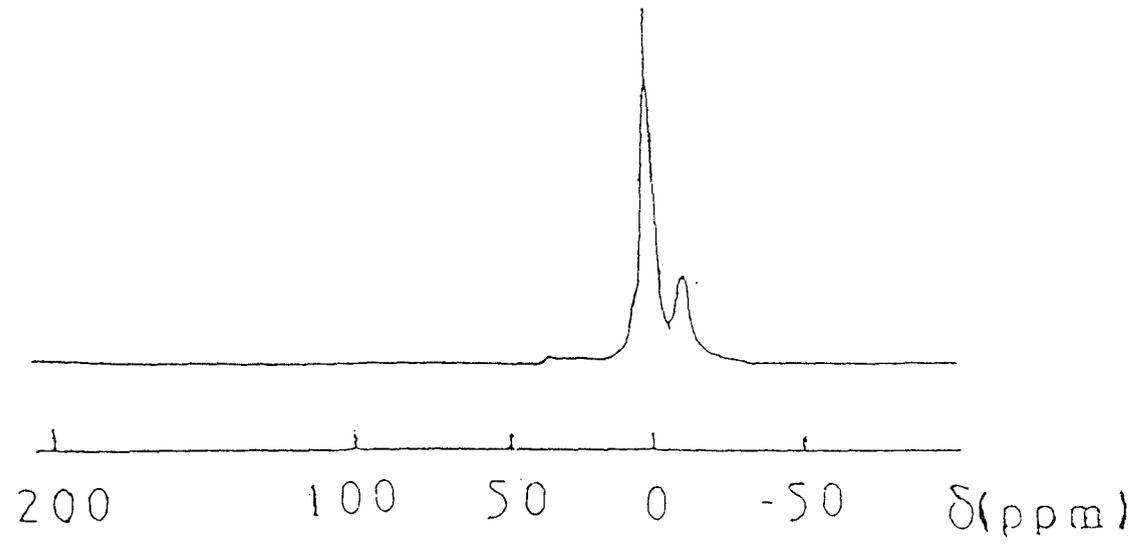


Figure 42: Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (large bande) de PP-PPA-PER mis dans les conditions de feu

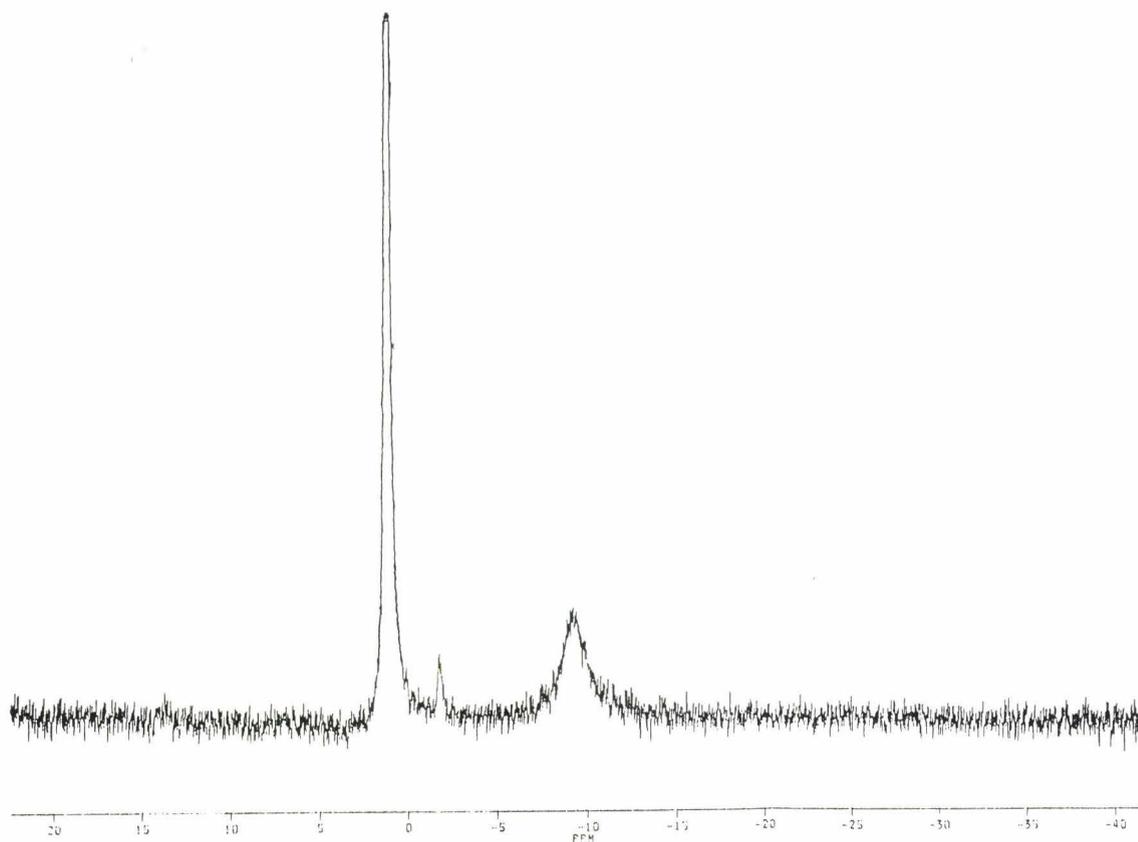


Figure 43: Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de PP-PPA-PER mis dans les conditions de feu, solubilisé dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

**En conclusion**, l'étude R.M.N du  $^{31}\text{P}$  montre l'existence des espèces polyphosphates et en particulier pyrophosphates en plus des orthophosphates comme dans le cas de la formulation (PP-PPA-PER) traitée à  $360^\circ\text{C}$ , température qui se situe dans le domaine où il y a formation de la structure intumescence.

### III-4-2- Analyse I.R.:

Le spectre I.R. du matériau figure 44 présente des bandes d'absorption caractéristiques :

- des chaînes aliphatiques entre  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  ainsi que vers  $1460\text{ cm}^{-1}$ ,
- des ions  $\text{OH}^-$  vers  $3440\text{ cm}^{-1}$ ,
- des ions ammonium vers  $3160\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ ,
- des liaisons C-O-(P) et / ou P = O vers  $1260\text{ cm}^{-1}$ ,
- des liaisons P-O-(C) vers  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,
- des liaisons P-O-P vers  $930\text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{ cm}^{-1}$ ,

En comparaison avec les spectres I.R. de la formulation traitée aux diverses températures, il apparaît que celui-ci est très proche de celui du matériau obtenu après traitement à  $360^\circ\text{C}$  dans lequel la protection du polymère est assurée.

### III-4-3- Analyse X.P.S.:

Les spectres X.P.S. des éléments  $\text{C}_{1\text{S}}$ ,  $\text{O}_{1\text{S}}$  et  $\text{P}_{2\text{p}}$  sont représentés par la figure 45.

\* Le spectre  $\text{C}_{1\text{S}}$  du matériau est différent de ceux obtenus pour le mélange des additifs aux différentes températures. En effet, celui-ci se présente sous une forme symétrique avec une largeur à mi-hauteur relativement faible de l'ordre de  $1.8\text{ eV}$ . Ce résultat montre qu'il n'y a pas présence d'une quantité significative d'espèces carbonées oxydées.

L'absence de ces espèces peut s'expliquer par le fait que dans les conditions de combustion, elles évoluent rapidement vers la formation de CO et de  $\text{CO}_2$ .

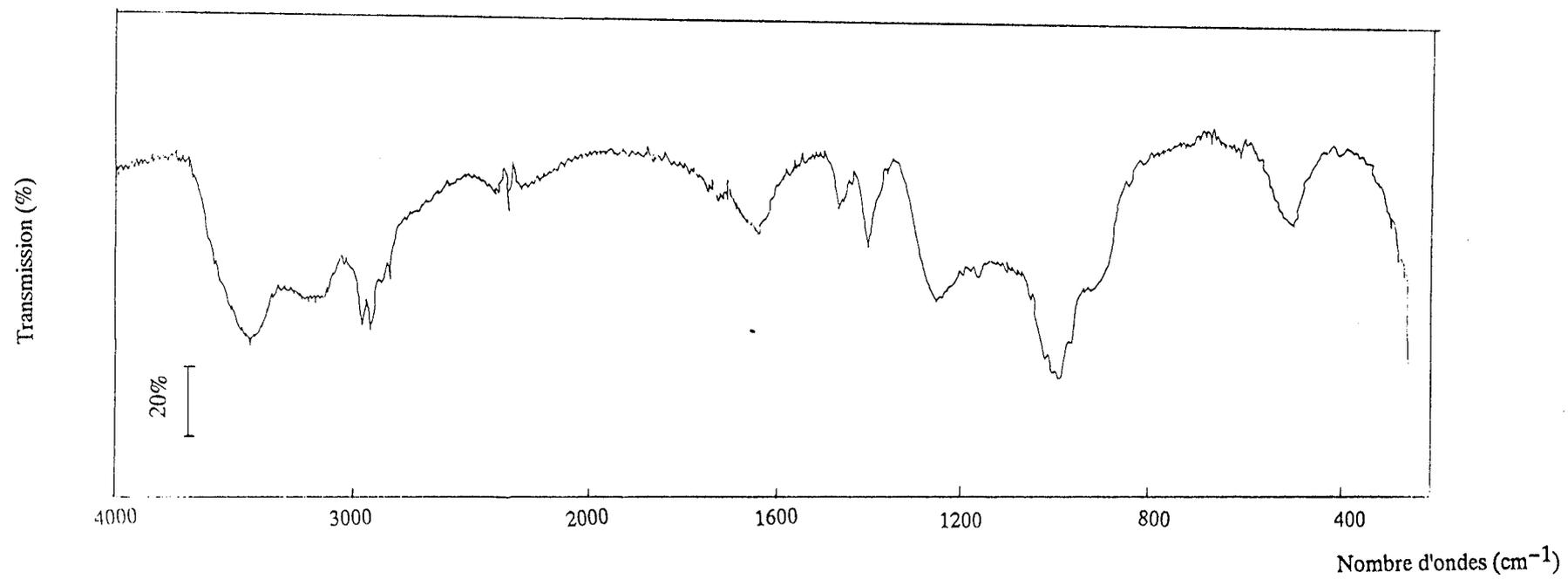


Figure 44 : Spectre I.R. de PP-PPA-PER mis dans les conditions de feu.

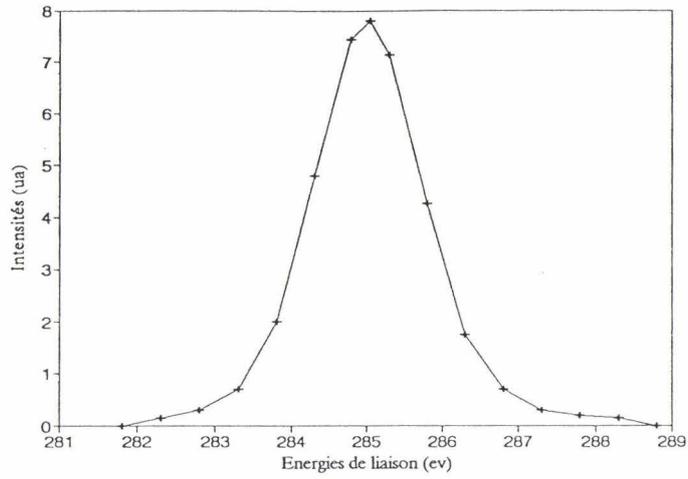
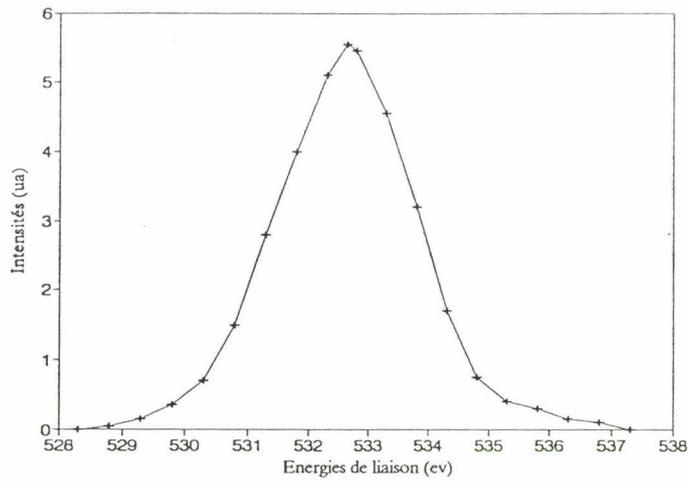
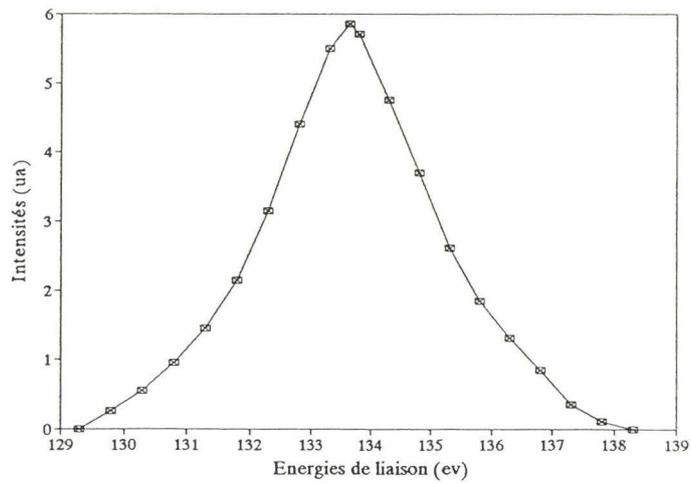
C<sub>1s</sub>O<sub>1s</sub>P<sub>2p</sub>

Figure 45: Spectres XPS du C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> et P<sub>2p</sub> de PP-PPA-PER mis dans les conditions de feu.

\* Le spectre  $O_{1s}$  présente également un seul pic, peu intense, symétrique, centré autour de 532,6 eV attribuable à un oxygène lié par l'intermédiaire d'une double liaison.

\* Le spectre ne caractérise pas la présence de  $N_{1s}$ . Ce résultat peut s'expliquer dans la mesure où les proportions d'azote deviennent très faibles en présence de PP.

\* Le spectre  $P_{2p}$  est assez large ( $\Delta u_{1/2} = 2,9$  eV), il est symétrique centré autour de 133,6 eV et peut être attribué à la présence des groupements  $PO_3^-$  ou  $PO_4^{3-}$ .

#### III-4-4- Analyse R.P.E.:

Le spectre R.P.E du matériau est présenté sur la figure 46 et ses caractéristiques sont précisées dans le tableau (15).

La valeur de g trouvée de l'ordre de 2.003 montre la présence de radicaux libres probablement piégés dans des structures aromatiques ce qui montre que le processus de carbonisation passe par un mécanisme radicalaire.

Les caractéristiques physico-chimiques de la formulation traitée dans les conditions du feu se rapprochent de celles des composés obtenus après traitement thermique de cette même formulation à 360°C. Cette température se situe dans le domaine où il y a développement de la structure intumescence et où la protection du matériau est maximale dans la mesure où cette structure limite les transferts de chaleur de la flamme vers le matériau.

#### **DISCUSSION:**

L'ensemble des études thermiques et spectroscopiques montrent qu'il existe une interaction entre les additifs et/ou leurs produits de dégradation avec

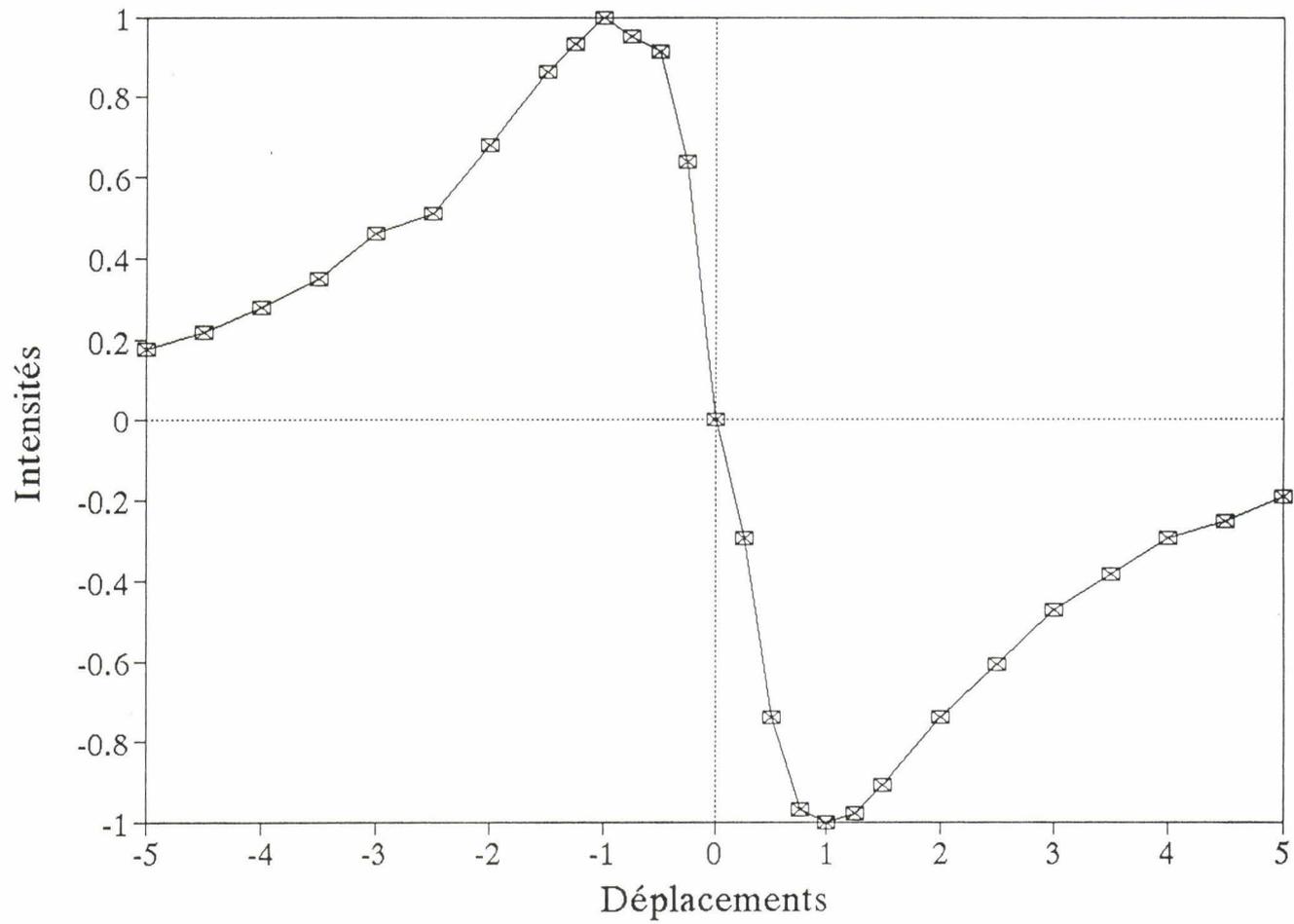


Figure 46: Spectre RPE de PP-PPA-PER mis dans les conditions de feu.

le PP et plus probablement avec ses produits de dégradation thermo - oxydante, lorsque la température augmente ou quand le matériau est mis dans les conditions du feu.

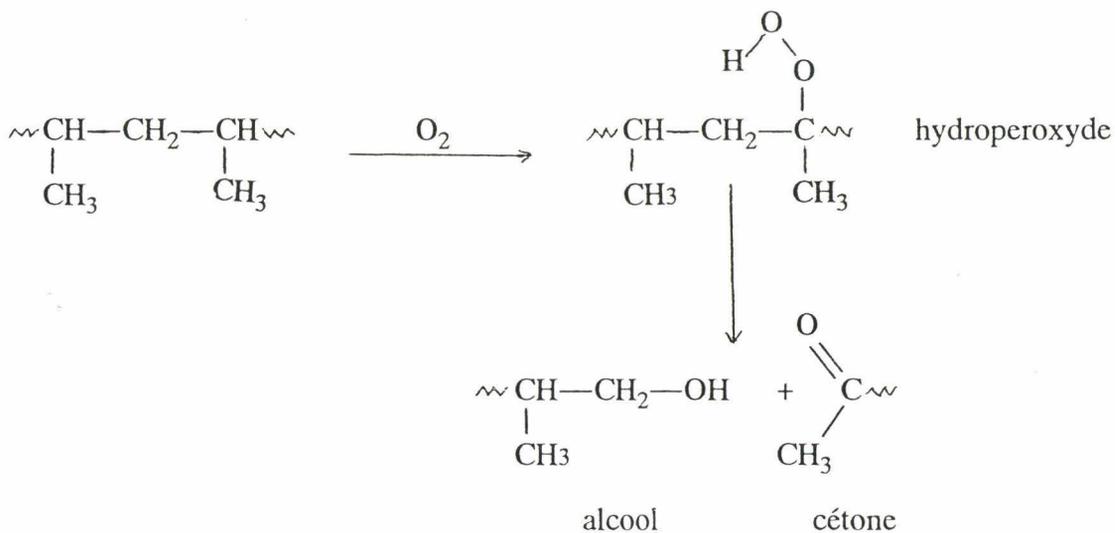
Par ailleurs, une étude réalisée récemment au sein du laboratoire (21) conforte ces résultats. En effet, elle montre que l'évolution des lois de dégradation est différente selon que le polymère est utilisé seul ou en présence des additifs.

Cette interaction modifie donc, le processus de dégradation du polymère et conduit à la formation d'une structure thermiquement plus stable.

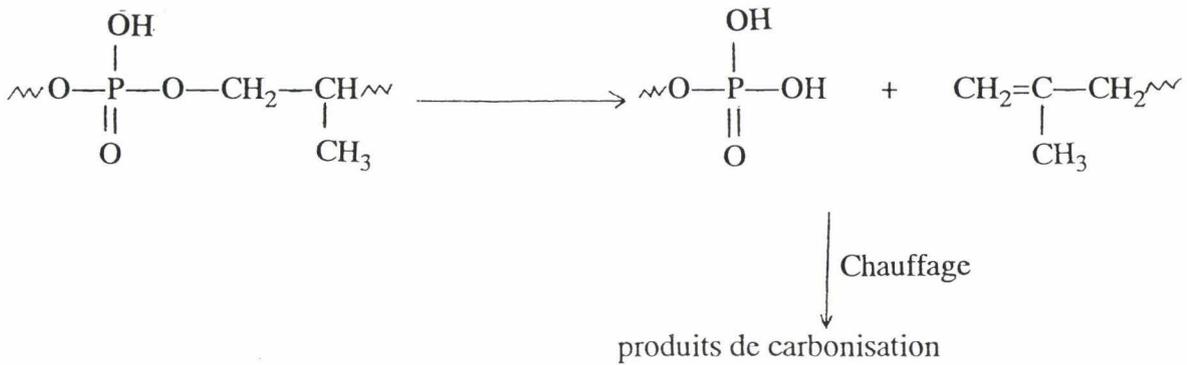
Sur la base des résultats que nous avons obtenus, nous pouvons proposer un mécanisme de carbonisation. Ce mécanisme fait intervenir une réaction, entre les additifs qui conduit à la formation de la structure intumescence décrite au second chapitre. Parallèlement, il y a réaction entre les produits de dégradation des additifs et les produits de dégradation thermo - oxydante du PP qui conduit à la formation de structures phosphocarbonées thermiquement stables.

Par analogie aux travaux de Kishore (2), nous pouvons proposer le mécanisme suivant:

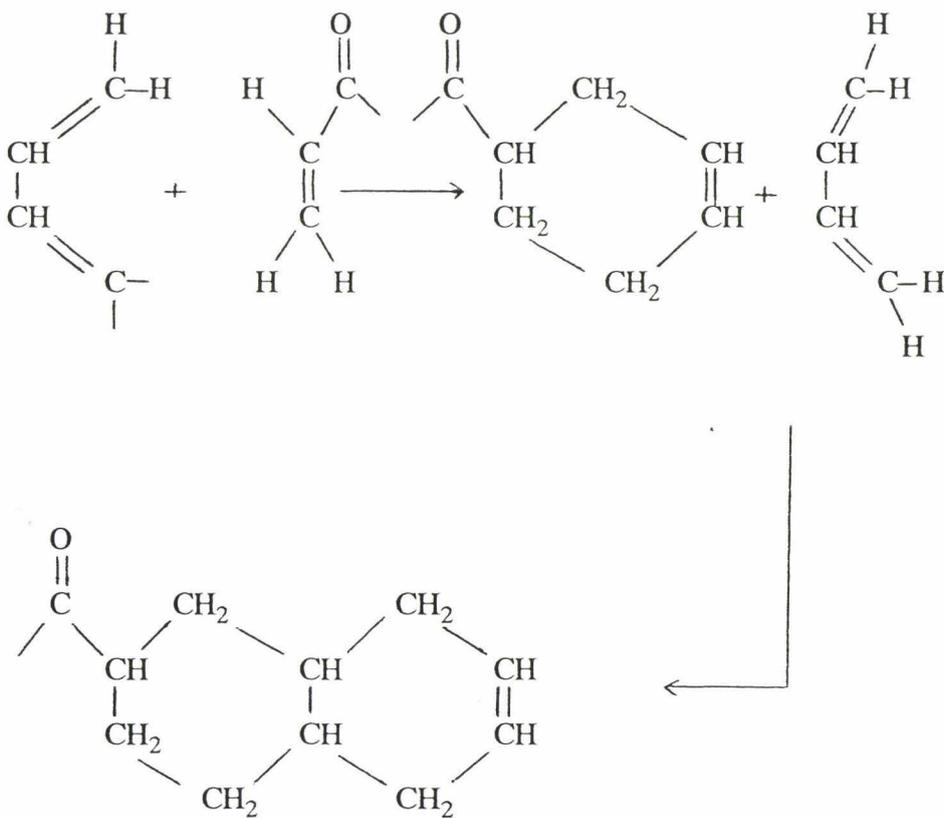
- dégradation thermo - oxydante du PP qui conduit à la formation d'alcools et de cétones,



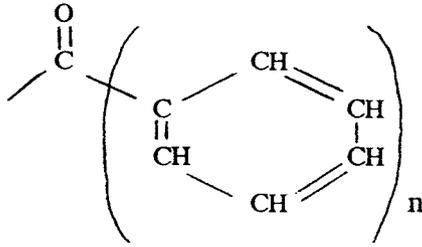
- réaction des alcools formés avec les espèces phosphates acides pour donner des esters qui subissent, aux températures supérieures, diverses réactions : protonation, réarrangement de type Wagner - Merwein et élimination cyclique :



Par ailleurs, les dérivés carbonés formés (cétones, aldéhydes) peuvent réagir avec un diène conjugué provenant de la réaction entre les additifs:



Après plusieurs condensations de type Diels –Alder suivies par des déshydrogénations, il peut se former une cétone polyaromatique de type:



Le polymère est donc stabilisé pour les températures  $\leq 400^\circ\text{C}$  par formation de structures phosphocarbonées. Aux températures supérieures, il y a hydrolyse de ces structures, dégradation du revêtement intumescent et perte du pouvoir protecteur avec parallèlement évolution du système vers une organisation de la structure carbonée par un mécanisme radicalaire qui conduit à la formation de structures polyaromatiques après plusieurs séquences de polymérisations thermiques et de condensations.

Par ailleurs, l'étude montre que la structure du matériau mis dans les conditions du feu est proche de celle obtenue après traitement thermique de la formulation à  $360^\circ\text{C}$ , température qui se situe dans le domaine où il y a développement de la structure intumescence et où la protection du matériau est maximale.

## REFERENCES

- 1- N. Ouassou, Thèse Lille, 1991,
- 2- K. Kishore et K. Mohandas, *Combustion & Flame*, 1981, 43, 145,
- 3- J.P. Lungo, *J.Appl.Polym.Sci*, 1960, 3(9), 302,
- 4- M.P. McDonald et I.M. Ward, *Polym*, 1961, 2, 341,
- 5- F. Miyazawa, Y. Ideguchi et K. Fukushima, *J.Chem.Phys.*, 1963, 38(11), 2709,
- 6- C.Y. Liang, M.R. Lytton et C.J. Boone, *J.Polym.Sci*, 1960, 47, 139,
- 7- J. Emsley et D. Hall, "The Chemistry of Phosphorus Environment, Organic, Inorganic, Biochemical and Spectroscopy Aspects", J. Emsley et D. Hall ed., Harper & Row Pub., New York, 1975, 96;
- 8- P.C. Haake et F.W. Wanstheimer, *J.Am.Chem.Soc.*, 1961, 83, 1102,
- 9- D.W. McKee, C.L. Spiro and E.J. Lamby, *Carbon* 1984, 22, n°3, 285,
- 10- D. Houalla, Thèse Toulouse, 1964, 46,
- 12- 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,
- 13- C. Laffite, Thèse Montpellier, 1965, 53,
- 14- L.W. Daasch et D.C. Smith, *Anal.Chem*, 1951, 23, 853,
- 15- L.C. Thomas " Interpretation of the Infrared Spectra of Organic Phosphorus Compounds", Heyden Pub, London, 1974,
- 16- L.C. Thomas and Rosemary A.Chittenden, *Spectrochim Acta*, 1964, 20, 489,
- 17- T. Flora, *Thermochem Acta*, 1981, 6, 21,
- 18- R.A. Greinke and J.C. Lewis, *Carbon* 1984, 22, n°3, 305,
- 19- E. Breitmaier, G. Haas et W. Voelter, "Atlas of Carbon-13 NMR Data", Heyden & Son, London, 1975, 249,
- 20- W.L. Earl and D.L. Vanderhart, *J.Magn.Res*, 1982, 48, 35,
- 21- S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras, R. Normand, *J.Chim.Phys*, mémoire n°2169 accepté pour publication

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de rechercher le mécanisme retardant de flamme du système formé par le polypropylène isotactique en présence d'un polyphosphate d'ammonium et du pentaérythritol.

L'évolution de la propriété "retard au feu" a permis de mettre en évidence un effet de synergie entre les additifs, qui se traduit par le développement d'un revêtement intumescent à la surface du polymère.

Ce revêtement protège le matériau en agissant comme barrière thermique aux transferts de chaleur et en limitant l'apport de carburant vers la flamme.

L'étude du mélange des additifs par thermogravimétrie et par différentes techniques spectroscopiques nous a permis de proposer un mécanisme de formation de ce revêtement intumescent.

La première réaction se produit entre les deux additifs et conduit, après élimination d'eau et d'ammoniac, à la formation d'esters en particulier de structure spiro.

La dégradation de ces esters, à basse température, se produit suivant un mécanisme cationique qui fait intervenir plusieurs types de réactions : formation de carbocations, réarrangement de type Wagner-Merwein, élimination cyclique, condensation de type Diels - Alder. Ces réactions conduisent à des structures cycliques qui s'aromatisent.

Au - delà de 280°C, le mécanisme se poursuit par voie radicalaire suivant diverses réactions : réarrangements moléculaires, déshydrogénations. et condensations qui conduisent à la formation de polyaromatiques.

Ces espèces peuvent contenir, dans leurs cycles, des hétéroatomes comme l'azote ou l'oxygène et peuvent également être substituées par des espèces phosphates, des fonctions acides carboxyliques ou encore des fonctions phénoliques.

L'étude de la formulation [PP -PPA -PER] montre que la présence des additifs modifie le comportement thermique du PP. Sa dégradation est fortement ralentie. Le polymère est stabilisé par la formation de structures phosphocarbonées dont la présence a été démontrée sur tout le domaine de température étudié. Leur formation est due à une réaction entre les additifs et/ou entre les produits de dégradation thermo - oxydante du PP et les additifs ou leurs produits de réaction.

Parallèlement la protection du polymère est assurée par la formation de la structure intumescence qui limite les transferts de chaleur de la flamme vers le matériau. Le mécanisme de formation de cette structure est identique à celui proposé pour les additifs seuls.



## RESUME

Le présent travail concerne le système d'additifs constitué d'un polyphosphate d'ammonium et d'un polyalcool associé au polypropylène isotactique (PP). Son objectif est de contribuer à la connaissance du mécanisme retardant de flamme qui se développe dans ce type de système.

L'association du polyphosphate d'ammonium PPA et du pentaérythritol PER engendre un effet de synergie qui se traduit par le développement d'un revêtement intumescent à la surface du polymère, qui agit comme barrière thermique aux transferts de chaleur et qui limite l'apport de carburant vers la flamme.

Un mécanisme de formation de cette structure intumescente à partir des additifs est proposé. La première étape conduit à la formation d'esters par réaction entre ces additifs. La structure intumescente se développe à partir de la dégradation de ces esters par voie cationique à basse température, ensuite, par voie radicalaire lorsque la température augmente. Parallèlement, l'étude montre qu'en présence des additifs le PP est stabilisé par formation de structures phosphocarbonées par réactions entre les produits de dégradation thermo - oxydante du polymère et les additifs ou leurs produits de réaction. Elle montre également que la formulation PP-PPA-PER génère des espèces acides stables qui contribuent au développement d'un revêtement intumescent efficace.

Mots clés: Polypropylène, polyphosphate d'ammonium, Pentaérythritol, Revêtement intumescent, retard au feu, R.M.N. C et H du solide, X.P.S., Raman.

