

50376
1993
256-1

50376
1993
256-1

N° d'ordre : 1180

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE
LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie

par

Serge BOURBIGOT

Ingénieur E.N.S.C.L.



**LES ZEOLITHES, NOUVEAUX AGENTS DE SYNERGIE
DANS LES SYSTEMES INTUMESCENTS
COMPREHENSION DES MECANISMES DE
PROTECTION DU POLYETHYLENE ET DE SES
COPOLYMERES**

TOME I : RESULTATS ET DISCUSSION

Soutenu le 11 octobre 1993, devant la Commission d'Examen

J. -M. LEROY
M. F. GRENIER-LOUSTALOT
J. -M. CATALA
P. BOURGAIN
P. BREANT
R. DELOBEL
J. M. TREMILLON

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

SCD LILLE 1



D 030 290404 7

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

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

Ce travail a été guidé efficacement par Monsieur R. DELOBEL – Professeur à l'E.N.S.C.L.– et par Monsieur M. LE BRAS – Ingénieur de Recherches à l'E.N.S.C.L.–. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir initié à la recherche et avoir suivi mon travail en me faisant bénéficier de leurs précieux conseils.

Je suis très honoré de la présence dans ce Jury de Madame M. F. GRENIER–LOUSTALOT – Professeur à l'Université de Pau et lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je prie Monsieur J. M. CATALA – Chargé de Recherches à l'Institut C. Sadron de Strasbourg–, qui m'a fait l'honneur de juger ce travail, d'accepter tous mes remerciements pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à cette étude.

J'adresse mes remerciements à Monsieur P. BOURGAIN d'avoir bien voulu faire partie de ce jury et d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie particulièrement, Messieurs P. BREANT et J. M. TREMILLON – Ingénieurs de Recherches à CERDATO et GRL d'Elf–Atochem– qui grâce à leur disponibilité constante m'ont fait profiter de leurs conseils éclairés. Je leur suis très reconnaissant de leur étroite collaboration et d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier et à associer au présent travail, Messieurs B. MOUCHEL et B. REVEL – Ingénieur et Technicien au Service Commun des Mesures R.M.N. à l'Université de Lille I– pour leur participation et leur contribution à l'étude R.M.N., Monsieur R. DESCRESSAIN –Maitre de Conférences au Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires à Lille I– pour sa collaboration et ses conseils à l'étude R.M.N. du Solide.

Je remercie Messieurs P. DHAMELINCOURT et J. LAUREYNS – Professeur et Ingénieur à l'Université de Lille I– pour leurs participations à l'étude RAMAN.

Je remercie sincèrement, Mesdames I. SAMAIN, R. VANTOURNOUT et S. BLONDEL, qui ont effectué la frappe de cette Thèse et Madame M. BEAUMARETZ, qui en a fait la reliure, ainsi que l'ensemble du personnel de l'E.N.S.C.L. qui, par sa collaboration, m'a apporté une aide appréciable lors du présent travail.

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

50376
1993
256-1

50376
1993
256-1

I
TABLE DES MATIERES



	pages
INTRODUCTION GENERALE	1
BIBLIOGRAPHIE	5

CHAPITRE I : EVALUATION DES PERFORMANCES "RETARD AU FEU"

INTRODUCTION	6
I- DETERMINATION DES MEILLEURES FORMULATIONS LRAM3,5-APP/PER-ZEOLITHES	
I-1- Introduction	9
I-2- Le système LRAM3,5-APP/PER	9
I-3- Evolution des performances "retard au feu" des formulations LRAM3,5-APP/PER-Zéolithes	
I-3-1- <i>Paramètres physicochimiques des zéolithes à étudier</i>	11
I-3-2- <i>Evaluation des propriétés "retard au feu" en fonction des différentes classes de zéolithes</i>	12
a) Formulations avec des zéolithes de type X	12
b) Formulations avec des zéolithes de type A	14
c) Formulations avec des zéolithes de type Y, Mordénite et ZSM-5	15
I-3-3- <i>Rôle de la zéolithe dans l'amélioration des performances</i>	17
a) Phénomènes d'adsorption	17
b) Rôle de l'acidité	19
c) Rôle de la structure zéolithique	19
d) Nouvelles formulations LRAM3,5-APP/PER-"Activateur"	21

II- ETUDE DE L'EFFET DE LA MATRICE POLYMERE SUR LE SYSTEME APP/PER et APP/PER-4A

II-1- Introduction	24
II-2- Résultats	24
II-3- Discussion	29
CONCLUSION	34
BIBLIOGRAPHIE	35

CHAPITRE II : DEGRADATION THERMIQUE

INTRODUCTION	36
I- ETUDE DE L'EFFET DE MATRICE PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE	
I-1- Introduction	39
I-2- Résultats et discussion	40
I-2-1- <i>Comportement thermique des formulations</i>	40
I-2-2- <i>Influence de l'oxygène</i>	45
II- CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES SYSTEMES LRAM3,5-APP/PER ET LRAM3,5-APP/PER-4A PAR LA METHODE DES PARAMETRES CINETIQUES INVARIANTS	
II-1- Introduction	48
II-2- Résultats et discussion	48
II-2-1- <i>Détermination des paramètres cinétiques invariants</i>	48
II-2-2- <i>Distribution des probabilités associées aux fonctions cinétiques</i>	56

III- ETUDE DE LA DEGRADATION DES SYSTEMES DANS LES "CONDITIONS DU FEU" (ETUDE AU CALORIMETRE A CONE)

III-1- Introduction	63
III-2- Résultats et discussion	63
III-2-1- <i>Evolution des flux de chaleur dégagés (rhr)</i>	63
III-2-2- <i>Evolution de la surface d'extinction spécifique (sea)</i>	68
a) Surface d'extinction spécifique	68
b) Vitesse et volume de production des fumées	69
III-2-3- <i>Evolution des quantités dégagées de dioxyde et monoxyde de carbone</i>	70
CONCLUSION	74
BIBLIOGRAPHIE	75

CHAPITRE III : ETUDE SPECTROCHIMIQUE

INTRODUCTION	76
I- ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES FORMULATIONS LRAM3,5-APP/PER ET LRAM3,5-APP/PER-4A ET DE LEURS ADDITIFS	
I-1- Introduction	79
I-2- Définition des températures caractéristiques	79
I-3- Analyse élémentaire	82
I-4- Etude par spectroscopie infra-rouge	88
I-5- Etude par microspectrométrie Raman	95
I-5-1- <i>Rappels théoriques</i>	95
I-5-2- <i>Résultats et discussion</i>	96

I-6- Etude CP/DD-MAS RMN ^{13}C	101
I-6-1- <i>Etude des systèmes APP/PER et APP/PER-4A</i>	101
I-6-2- <i>Etude des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A</i>	109
I-7- Etude MAS-RMN ^1H	114
I-7-1- <i>Etude des systèmes APP/PER et APP/PER-4A</i>	115
I-7-2- <i>Etude des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A</i>	121
I-8- Etude DD-MAS RMN ^{31}P	128
I-8-1- <i>Etude des systèmes APP/PER et APP/PER-4A</i>	128
I-8-2- <i>Etude des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A</i>	134
I-9- Etude MAS RMN ^{27}Al et ^{29}Si	138
I-9-1- <i>Etude MAS RMN ^{27}Al</i>	139
I-9-2- <i>Etude MAS RMN ^{29}Si</i>	143

II- ETUDE STRUCTURALE DES REVETEMENTS INTUMESCENTS PAR RMN ^1H BASSE RESOLUTION

II-1- Introduction	146
II-2- Mesure des temps de relaxation spin-réseau	147
II-3- Mesure des temps de relaxation spin-spin	147
II-4- Mesure de la taille des domaines de phase mobile	156
CONCLUSION	167
BIBLIOGRAPHIE	174
CONCLUSION GENERALE	178

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux plastiques prennent, dans de nombreux domaines d'applications, une importance croissante liée d'une part à leur facilité de mise en oeuvre et de production en grande quantité, et d'autre part à leurs propriétés mécaniques, à leur résistance à la corrosion et à leur faible densité. Ceux ayant connu un grand essor sont le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP), ainsi que leurs co/terpolymères ou alliages (*Ethylène-Acrylate de butyle, Ethylène-Acrylate de méthyle, Ethylène-Acrylate de butyle-Anhydride maléïque, Ethylène-Acétate de vinyle, ...*) du fait de leur coût modéré.

Parmi les différentes propriétés susceptibles de limiter l'utilisation de ces polymères, la tenue au feu doit être prise en compte, en particulier dans les applications : matériaux textiles et produits extrudés [1]. Afin de satisfaire ces marchés, il est donc nécessaire de rechercher de nouvelles formulations de thermoplastiques "retard au feu". Le présent travail se positionne dans cette stratégie.

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

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

Actuellement, parmi les différentes familles d'agents retardants de flamme commercialisées, les plus couramment utilisées sont des systèmes associant le trioxyde d'antimoine et des dérivés halogénés, en particulier les organobromés [2], les organochlorés [3] ou encore les paraffines chlorées [2–4]. L'utilisation de telles formulations contenant des dérivés halogénés présente un inconvénient majeur, à savoir l'émission de fumées opaques et de gaz corrosifs et toxiques (acide chlorhydrique, acide bromhydrique, dioxines et benzofuranes) au cours de leur dégradation thermique. L'opacité des fumées et la toxicité des gaz dégagés sont, d'ailleurs, souvent plus dangereuses que la propagation de la flamme. Il apparaît donc indispensable d'anticiper la réglementation qui visera à interdire l'utilisation des dérivés halogénés dans les formulations ignifuges. Notre démarche se situe dans cette stratégie. Différentes orientations peuvent être prises.

La première consiste à utiliser des systèmes développant une ou plusieurs réactions endothermiques consécutives, généralement des réactions de déshydratation. Les charges agissent dans ce cas, soit en gênant les transferts de chaleur qui conduisent à la combustion du matériau, soit en absorbant l'énergie de la flamme. Dans cette catégorie d'agents "retardant de flamme", l'hydroxyde d'aluminium est actuellement le plus utilisé [5–6–7]. Ces différents systèmes, pour être efficaces, doivent toutefois être utilisés en grandes quantités, ce qui entraîne généralement une diminution importante des propriétés mécaniques des matériaux.

Une autre orientation a été choisie dans ce travail : elle consiste à utiliser des additifs "retardants de flamme" développant dans les conditions du feu un bouclier protecteur susceptible d'empêcher ou de ralentir les transferts de matière et/ou de chaleur à l'interface" matériau–flamme. Le développement d'un tel bouclier protecteur à la surface d'un matériau polymère peut être obtenu par un phénomène d'intumescence, c'est-à-dire

par la formation d'une structure carbonée expansée, thermiquement stable et imperméable à l'oxygène. Ces systèmes ont été initialement développés dans le domaine des peintures [8]. Leur utilisation dans le domaine des matériaux thermoplastiques est actuellement étudiée [9–10–11–12–13–14].

Les différents systèmes d'additifs susceptibles de développer un revêtement intumescent dans les matériaux polymères associent généralement :

- un ou des agents de carbonisation,
- un ou des agents déshydratants,
- un ou des agents de "gonflement" qui assurent le développement du caractère expansé du revêtement.

Pour que ces systèmes soient efficaces, il est nécessaire que la source de carbone réagisse par déshydratation avec ***une espèce acide qui catalyse le processus de carbonisation*** (*phosphate par exemple*), à une température inférieure à sa propre température de décomposition thermique ou à la température de décomposition du substrat.

Le présent travail a pour objectif la mise au point et l'étude de nouvelles formulations "retardants de flamme" agissant via un processus d'intumescence. Les études ont été menées dans le PE et ses dérivés (co- et terpolymères de l'éthylène) et en particulier, un terpolymère de l'éthylène Ethylène–Acrylate de butyle–Anhydride maléïque (LRAM3,5). Ce terpolymère est principalement utilisé comme compatibilisant dans les mélanges ou alliages de polymères. Il apparaît donc intéressant de lui apporter de bonnes propriétés "retard au feu". Le mémoire comporte trois parties :

- la mise au point et l'évaluation des performances "retard au feu" de nouveaux systèmes intumescents dans le PE et ses dérivés,
- l'étude du comportement thermique des meilleures formulations intumescentes dans le PE et ses dérivés et une modélisation de la dégradation thermooxydante de ces dernières dans le terpolymère LRAM3,5,
- l'étude du mécanisme de formation du bouclier protecteur obtenu à partir des mélanges des additifs seuls et des formulations LRAM3,5-Additifs par la caractérisation des revêtements intumescents.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- *Information Chimie* **278**,198 (1986).
- 2- S.K. Brauman, *J. Fire Retardant Chem.* **3**, 121 (1976).
- 3- S.K. Brauman, N. Fishman, A. S. Brolly et D.L. Chamberlain, *J. Fire Retardant Chem.* **3**, 226 (1976).
- 4- G. Camino, L. Costa et L. Trossarelli, *Bull. Bismuth* **33**, 6 (1981).
- 5- A. Nicco, "2ème Colloque francophone sur l'ignifugation des Polymères", pp 13, (Edité par L. Delfosse), USTLFA, Lille (1987).
- 6- E. Gal, A. Pal, J. Rychly et K. Tarapcikova, "Flame Retardant 90", pp 134, (Edité par British Plastics Federation), Elsevier, New-York (1990).
- 7- G. Kirschbaum, "Flame Retardant 90", pp 143, (Edité par British Plastics Federation), Elsevier, New-York (1990).
- 8- H. L. Vandersall, *J. Fire & Flamm.* **2**, 97 (1971).
- 9- G. Camino, L. Costa et L. Trossarelli, *Polym. Deg. & Stab.* **7**, 221 (1984).
- 10- G. Montaudo et E. Scamporino, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 1449 (1985).
- 11- R. Delobel, N. Ouassou, M. Le Bras et J.M. Leroy, *Polym. Deg. & Stab.* **23**, 349 (1989).
- 12- R. Delobel, M. Le Bras, N. Ouassou et F. Alistiqsa, *J. Fire Sci.* **8(2)**, 85 (1990).
- 13- R. Delobel, S. Bourbigot, M. Le Bras et J.M. Leroy, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", (Edité par Z. Janovic), Soc. Plastics and Rubber Engineers, Zagreb (1990).
- 14- S. Bourbigot, R. Delobel et M. Le Bras, *Carbon* mémoire n°128, sous presse (1993).

**CHAPITRE I : *EVALUATION DES
PERFORMANCES "RETARD AU FEU"***

INTRODUCTION

La combustion des polymères peut être assimilée à un phénomène en phase gazeuse, car l'existence de la flamme suppose une volatilisation préalable du matériau donnant des gaz inflammables (fuel), qui alimentent la flamme et permettent la combustion. Plusieurs modèles de combustion de polymères ont été proposés, citons en particulier ceux de MARTEL [1] et TKAC [2] (*figure 1*). Ils impliquent une interdépendance des phénomènes de volatilisation et de combustion. Le processus de gazéification (transformation endothermique) est rendu possible par un transfert d'énergie thermique de la flamme (siège d'une réaction exothermique) vers le matériau. La permanence de la flamme est assurée, d'une part, par le transfert de combustibles du matériau vers la flamme et, d'autre part, par l'apport du comburant (oxygène, oxyde d'azote...).

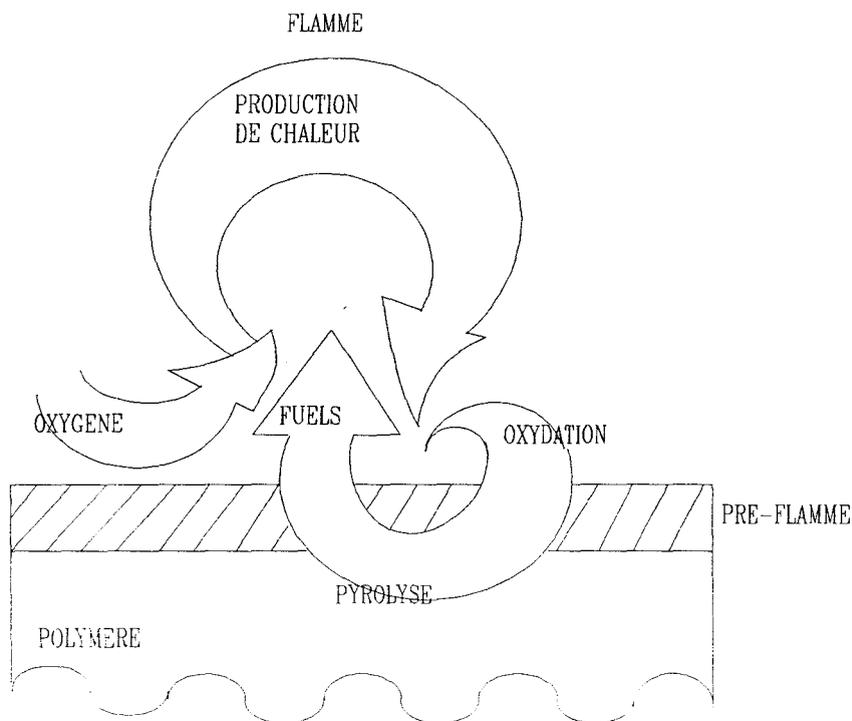


Figure 1 : modèle de combustion d'un polymère.

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

- par un processus limitant le transfert du carburant vers la flamme (revêtement imperméable au combustible).
- par un processus limitant le transfert du comburant vers le matériau et, de ce fait, interdisant le développement des dégradations thermo-oxydantes,
- par un processus limitant le transfert de chaleur de la flamme vers le matériau (revêtement isolant).

Cependant, les travaux précédemment menés par Delobel et al [3-4-5] ont montré les limites des systèmes intumescents et en particulier, de celui résultant de l'association polyphosphate d'ammomium (APP)-pentaérythritol (PER). Bien que ce système ait donné des propriétés "retard au feu" satisfaisantes dans le polypropylène (PP) [6], les résultats obtenus dans le polyéthylène restaient encore insuffisants pour envisager des applications industrielles [7]. Le but de ce travail est de formuler de nouveaux systèmes "retardants de flamme" développant un processus d'intumescence dans les "conditions du feu" et présentant des performances satisfaisantes dans le polyéthylène et dans les co/terpolymères de l'éthylène. Un nouvel agent de synergie a donc été introduit au système APP/PER avec pour objectif, d'une part, d'orienter la réaction entre les additifs et les produits de dégradation du polymère vers la formation de produits ininflammables et, d'autre part, d'adapter les propriétés dynamiques du bouclier intumescent dans les "conditions du feu". Sur la base de ce concept, nous avons développé de nouvelles formulations associant APP/PER-Zéolithe.

La comparaison de l'efficacité des différents additifs "retard au feu" rend nécessaire l'utilisation d'un test, bien qu'il soit généralement admis qu'il n'existe pas de test

"universel" capable de prévoir les performances ou d'effectuer un classement d'un matériau dit "ignifuge" dans les conditions réelles de l'incendie. En effet, il est très difficile de concevoir et de définir un état standard du feu. Ces tests dépendent soit du domaine d'application "de la matière plastique" (électricité, automobile, aviation, bâtiment...), soit de la morphologie du matériau (films, feuilles, polymères alvéolaires...). Parmi les plus couramment utilisés peuvent être cités :

- le test de l'indice d'oxygène limite,
- le test UL 94 de combustion à la verticale,
- le test au calorimètre à cône,
- le test à l'épiradiateur,
- le test UTE au fil chauffant.

Dans notre cas, les nécessités industrielles imposent des indices d'oxygène limites (LOI) largement supérieurs à 30% et un classement V-O au test UL-94 pour un taux de charge (massique) inférieur ou égal à 30%.

Dans un premier temps, les nouvelles formulations associant APP/PER-Zéolithes ont été évaluées dans le terpolymère LRAM3,5 à l'aide du test de l'indice d'oxygène (ce test a été choisi car il permet une quantification des résultats et donc, de classer les différentes formulations). La très importante amélioration des propriétés "retard au feu" nous a conduit dans une seconde étape, à envisager l'utilisation des mêmes systèmes d'additifs dans d'autres matrices polyéthyléniques contenant différentes fonctions chimiques (PE, EVA, co/terpolymère de l'éthylène).

I – Détermination des meilleures formulations LRAM3,5–APP/PER–Zéolithes

I-1–Introduction :

Dans cette première partie, nous définissons le rapport optimal APP/PER dans LRAM3,5 pour lequel le LOI est maximal. Pour ce rapport, nous avons ensuite étudié l'influence de la zéolithe sur l'évolution des performances "retard au feu".

I-2– Le système LRAM3,5–APP/PER :

Le système intumescent APP/PER a été utilisé dans différentes matrices polymères telles que le PE et le PP. Par contre, l'efficacité de ce système n'a jamais fait l'objet d'études dans le terpolymère LRAM3,5. L'évolution des valeurs du LOI, pour les formulations LRAM3,5–APP/PER, est tracée en fonction du pourcentage (massique) d'APP pour un taux de charge maintenu constant à 30% (*figure 2*). Les valeurs du LOI sont rassemblées dans le *tableau 1*.

%APP (% massique)	0	5	10	15	20	22,5	25	30
LOI (%)	19(±1)	22(±1)	22,5(±1)	24(±1)	28(±1)	30(±1)	24(±1)	21(±1)

Tableau 1 : évolution des valeurs du LOI en fonction du % APP dans le système LRAM3,5–APP/PER.

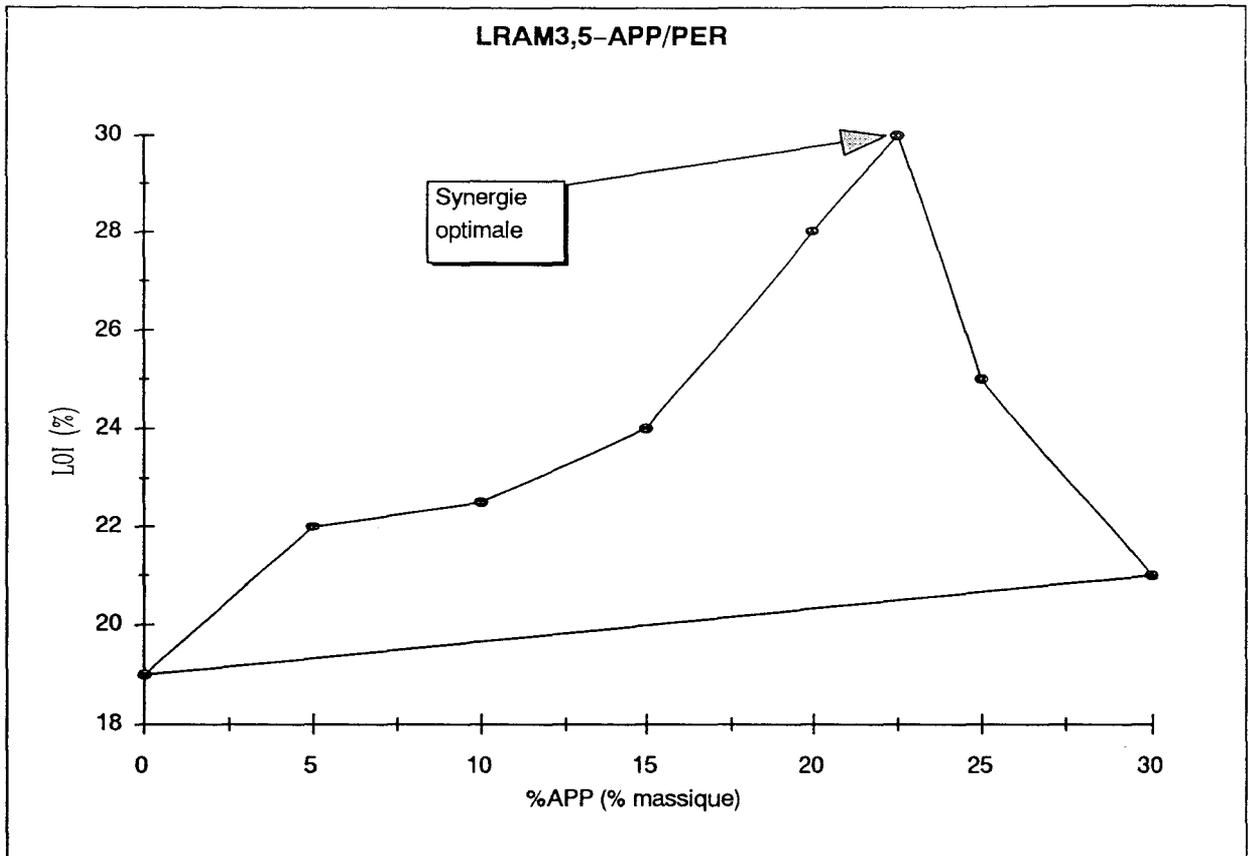


Figure 2 : détermination du rapport de synergie optimale APP/PER dans le système LRAM3,5-APP/PER.

La courbe montre que l'effet de synergie optimal est atteint pour un rapport APP/PER égal à trois. Ce rapport est identique à ceux obtenus dans le PE et le PP. L'invariance de ce rapport dans une matrice polyoléfinique nous a conduit à adopter cette valeur pour toutes les formulations ultérieures.

I-3- Evolution des performances "retard au feu" des formulations

LRAM3,5-APP/PER-Zéolithes :

I-3-1) Paramètres physicochimiques des zéolithes employées :

Les zéolithes synthétiques utilisées avec le système APP/PER (A, X, Y, Mordénite et ZSM-5) sont présentées dans le *tableau 2*.

Groupe	Formules	Polyèdre primaire	Type	Diamètre des fenêtres (Å)	Diamètre des cavités (Å)	Rapport Si/Al	Capacité d'absorption d'eau (% massique)
D4R	$K_9Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] 27H_2O$	α, β	KA (3A)	3,2	11,4	1	20-23
D4R	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] 27H_2O$	α, β	Na (4A)	3,5	11,4	1	22-28
D4R	$Ca_{4,5}Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] 27H_2O$	α, β	CaA (5A)	4,2	11,4	1	22-28
D6R	$Ca_{21,5}Na_{43}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] 276H_2O$	β 26 faces	CaX (10X)	8	13	1,23	32-35
D6R	$Na_{56}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] 276H_2O$	β 26 faces	NaX (13X)	9-10	13	1,23	28-34
D6R	$Na_{86}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] 250H_2O$	β 26 faces	Y	10	?	2,4	35
-	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] 24H_2O$	-	Mor-dénite	6,7-7	?	5	20-25
-	$Na_{0,7}[(AlO_2)_{0,7}(SiO_2)_{95,3}] 16H_2O$	-	ZSM-5	5,2-5,8	?	140	15-20

Tableau 2 : caractéristiques physicochimiques des zéolithes A, X et Y.

L'étude des performances a été réalisée par rapport aux caractéristiques physicochimiques des zéolithes rassemblées dans le *tableau 2* à savoir :

- la structure de la zéolithe (diamètre des fenêtres et influence du cation, diamètre des cavités),
- la perte d'eau,
- le rapport Si/Al.

I-3-2) Evaluation des propriétés "retard au feu" en fonction des différentes classes de zéolithes :

a) Formulations avec des zéolithes de type X (influence du cation) :

Afin de tester l'influence du cation principal dans une zéolithe de même type (10X et 13X), les courbes décrivant l'évolution du LOI en fonction du taux de charge en zéolithe sont tracées (*figure 3*). Le *tableau 3* présente les résultats obtenus.

Taux de charge en zéolithe (% massique)	0	0,5	1	1,5	2	3	5	10
LOI (zéolithe 10X) (%)	30(±1)	35(±1)	37(±1)	38(±1)	36(±1)	33(±1)	29(±1)	23(±1)
LOI (zéolithe 13X) (%)	30(±1)	31(±1)	34(±1)	36(±1)	31(±1)	28(±1)	23(±1)	21(±1)

Tableau 3 : valeurs du LOI en fonction du pourcentage en zéolithe (10X ou 13X) dans les systèmes LRAM3,5-APP/PER.

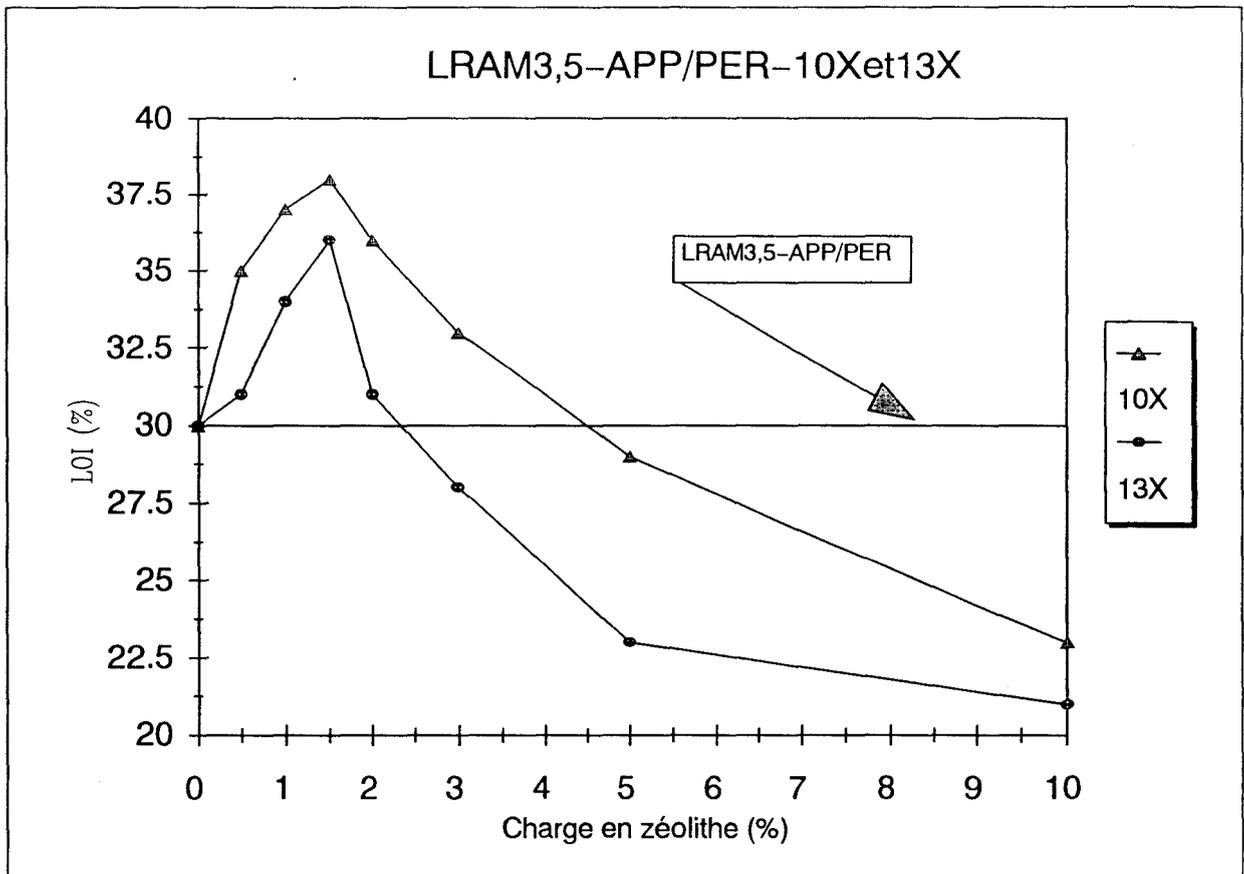


Figure 3 : évolution des valeurs du LOI en fonction du taux de charge en zéolithes 10X et 13X (charge constante à 30 % massique).

Les courbes d'évolution des LOI en fonction de la charge en zéolithe sont similaires et les maxima sont obtenus dans les deux cas pour une charge de 1,5%. La différence entre les deux LOI optimaux (38% (10 X) et 36 % (13X)) n'est pas très importante. Il n'y a donc pas d'influence significative du cation principal sur les performances optimales des systèmes.

b) Formulations avec des zéolithes de type A (influence du cation et du rapport Si/Al) :

Pour vérifier l'hypothèse précédente, l'étude est également réalisée sur la classe des zéolithes A (3A, 4A et 5A) (*tableau 4*). Les courbes représentant l'évolution du LOI en fonction du pourcentage en zéolithe (*figure 4*) montrent également des allures similaires.

Taux de charge en zéolithe (% massique)	0	0,5	1	1,5	2	3	5	10
LOI (zéolithe 3A) (%)	30(±1)	36(±1)	37(±1)	38(±1)	36(±1)	31(±1)	26(±1)	27(±1)
LOI (zéolithe 4A) (%)	30(±1)	36(±1)	38(±1)	39(±1)	37(±1)	36(±1)	33(±1)	22(±1)
LOI (zéolithe 5A) (%)	30(±1)	35(±1)	38(±1)	37(±1)	36(±1)	34(±1)	30(±1)	26(±1)

Tableau 4 : valeurs du LOI en fonction du pourcentage en zéolithe (3A, 4A ou 5A) dans les formulations LRAM3,5-APP/PER (charge constante à 30 % massique).

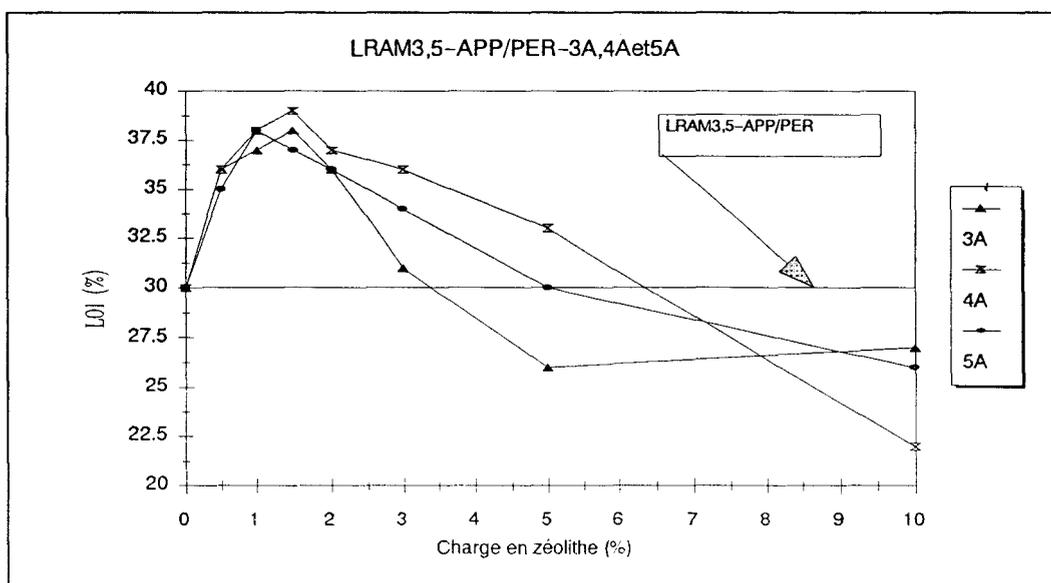


Figure 4 : évolution des valeurs du LOI en fonction du taux de charge en zéolithes 3A, 4A et 5A.

Les maxima sont obtenus pour une charge en zéolithe de 1,5% (3A et 4A) ou 1% (5A) correspondant à des LOI respectivement de 38 %, 39 % et 38 %. Ces résultats confirment l'hypothèse précédente et nous pouvons donc considérer qu'il y a peu d'influence du cation principal (donc du diamètre des fenêtres) de la zéolithe sur les performances "retard au feu" des formulations LRAM3,5-APP/PER-Zéolithe.

c) Formulations avec des zéolithes de type Y, Mordénite et ZSM-5 (influence du rapport Si/Al) :

Les tests d'évaluation ont été réalisés sur la classe des zéolithes de type Y (Si/Al = 2,43), mordénite (Si/Al = 5) et ZSM-5 (Si/Al = 140) pour étudier l'influence du rapport Si/Al sur les performances "retard au feu" des formulations. Les résultats sont rassemblés dans le *tableau 5* et les courbes des évolutions du LOI sont présentées dans la *figure 5*.

Taux de charge en zéolithe (% massique)	0	0,5	1	1,5	2	3	5	10
LOI (zéolithe Y) (%)	30(±1)	37(±1)	38(±1)	40(±1)	38(±1)	37(±1)	33(±1)	26(±1)
LOI (zéolithe Mordénite) (%)	30(±1)	32,5(±1)	33(±1)	33(±1)	37(±1)	36(±1)	34(±1)	26,5(±1)
LOI (zéolithe ZSM-5) (%)	30(±1)	33(±1)	34(±1)	34(±1)	36(±1)	32(±1)	26(±1)	24(±1)

Tableau 4 : valeurs du LOI en fonction du pourcentage en zéolithe (Y, Mordénite ou ZSM-5) dans les formulations LRAM3,5-APP/PER.

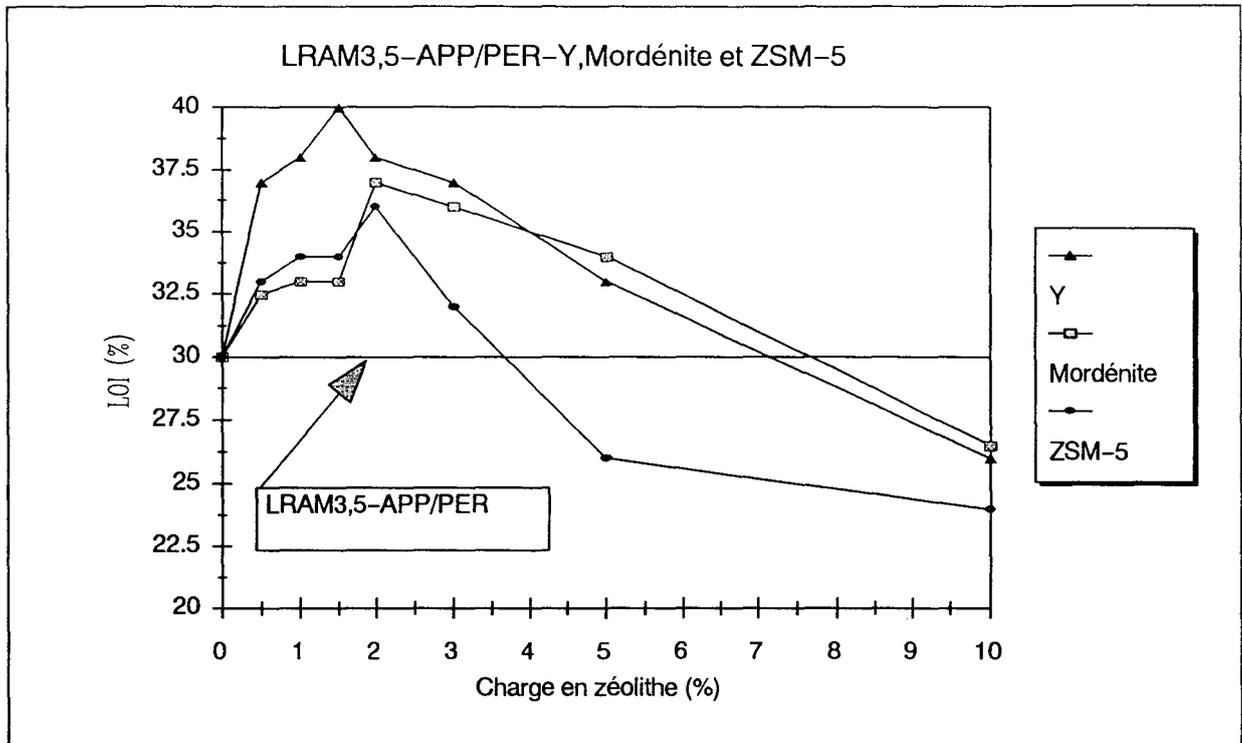


Figure 5 : évolution des valeurs du LOI en fonction du taux de charge en zéolithes Y, Mordénite et ZSM-5 (charge constante à 30 % massique).

La *figure 5* montre que pour les systèmes avec des zéolithes de type Mordénite et ZSM-5, l'optimum des performances est atteint pour un taux de charge en zéolithe de 2% alors qu'il est atteint pour 1,5% avec le système formulé avec une zéolithe de type Y. Toutefois, cette différence n'est pas suffisamment importante pour être significative car les erreurs relatives dues aux pesées et à notre méthode de mélange mécanique peuvent induire de petites variations sur les proportions des différents constituants des formulations.

Les performances atteintes pour les taux de charge en zéolithe optimaux présentent des différences significatives (LOI = 40% avec une zéolithe Y et LOI = 36% avec une zéolithe ZSM-5). Elles suggèrent une influence du rapport Si/Al conduisant à une diminution des propriétés ignifuges des systèmes LRAM3,5-APP/PER-Zéolithe quand le rapport Si/Al augmente.

Les courbes d'évolution du LOI en fonction du taux de charge en zéolithe présentent des allures similaires et des maxima pour des concentration de l'ordre de 1,5 % et 2%. Les résultats expérimentaux ne mettent donc pas en évidence d'influence notable des paramètres définis dans le *tableau 2*, hormis le rapport Si/Al qui semble modifier les performances "retard au feu" des systèmes.

I-3-3) Rôle de la zéolithe dans l'amélioration des performances :

Les résultats précédents montrent que l'ajout de zéolithe dans les formulations améliore d'une manière très importante les propriétés "retard au feu", mais qu'il n'apparaît pas de différences significatives entre les classes de zéolithes testées.

Parmi les propriétés physicochimiques des zéolithes, nous pouvons citer l'adsorption, l'acidité et la structure. Il nous semble donc intéressant de discuter le rôle de ces paramètres dans l'amélioration des performances.

a) Phénomènes d'adsorption :

Une molécule peut diffuser dans le réseau d'une zéolithe si son diamètre critique est inférieur à la taille des fenêtres de la zéolithe. La *figure 6* compare la taille des fenêtres des zéolithes avec le diamètre cinétique (calculé selon la méthode de Lennard – Jones) de quelques molécules [8].

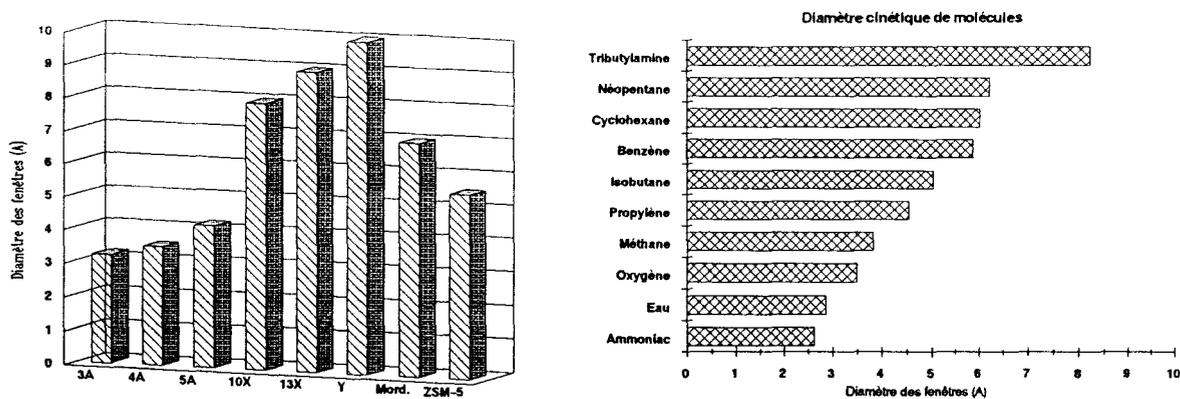


Figure 6 : molécules pouvant être absorbées en fonction de la taille des fenêtres des zéolithes utilisées.

La figure 6 montre que seules trois molécules peuvent être adsorbées par toutes les zéolithes : l'oxygène, l'ammoniac et l'eau. L'hypothèse d'une adsorption sélective influençant les performances "retard au feu" est donc rejetée. De plus, l'étude de l'adsorption de l'oxygène en fonction de la température montre qu'elle devient nulle à température ambiante. L'hypothèse d'une adsorption d'oxygène dans les conditions du feu ne peut donc être retenue.

Les zéolithes contiennent de 27 (zéolithes A) à 280 (Faujasite) molécules d'eau qui sont désorbées entre 100°C et 300°C. Cependant, quelle que soit la quantité d'eau susceptible d'être désorbée, on ne note pas d'influence sur les performances "retard au feu" (courbes identiques entre les zéolithes 4A et Y par exemple). L'hypothèse d'un accroissement des performances "retard au feu" par désorption d'un grand nombre de molécules d'eau est donc à éliminer.

Selon Camino et al [9], la réaction entre APP/PER conduit à la formation d'ammoniac quand la température augmente. Une zéolithe adsorbe en général l'ammoniac à partir de 250–300°C ce qui correspond aux températures de désorption des dernières molécules d'eau [8]. L'hypothèse de l'influence de l'adsorption d'ammoniac sur les performances

"retard au feu" peut donc être avancée, mais devra être confirmée par une étude spectrochimique.

b) Rôle de l'acidité :

L'étude des performances "retard au feu" en fonction de la variation du rapport Si/Al des zéolithes testées a permis de proposer une influence de l'acidité de ces dernières (intervalle Si/Al variant de 1 (A) à 140 (ZSM-5)). En effet, la force des sites acides augmente quand le rapport Si/Al croît alors que parallèlement, le nombre de ces sites tend à diminuer (voir partie "*Théorie et Techniques expérimentales*" de ce mémoire). Cette remarque suggère qu'un grand nombre de sites acides est préférable à l'augmentation de leur force pour améliorer la tenue au feu des matériaux. Cependant, cette hypothèse ne pourra être confirmée que par une étude des mécanismes d'action de la zéolithe dans le processus d'intumescence.

c) Rôle de la structure zéolithique :

La *figure 7* présente les évolutions des LOI en fonction du taux de charge pour les différents types de zéolithes 4A, 10X, 13X, Y, Mordénite et ZSM-5.

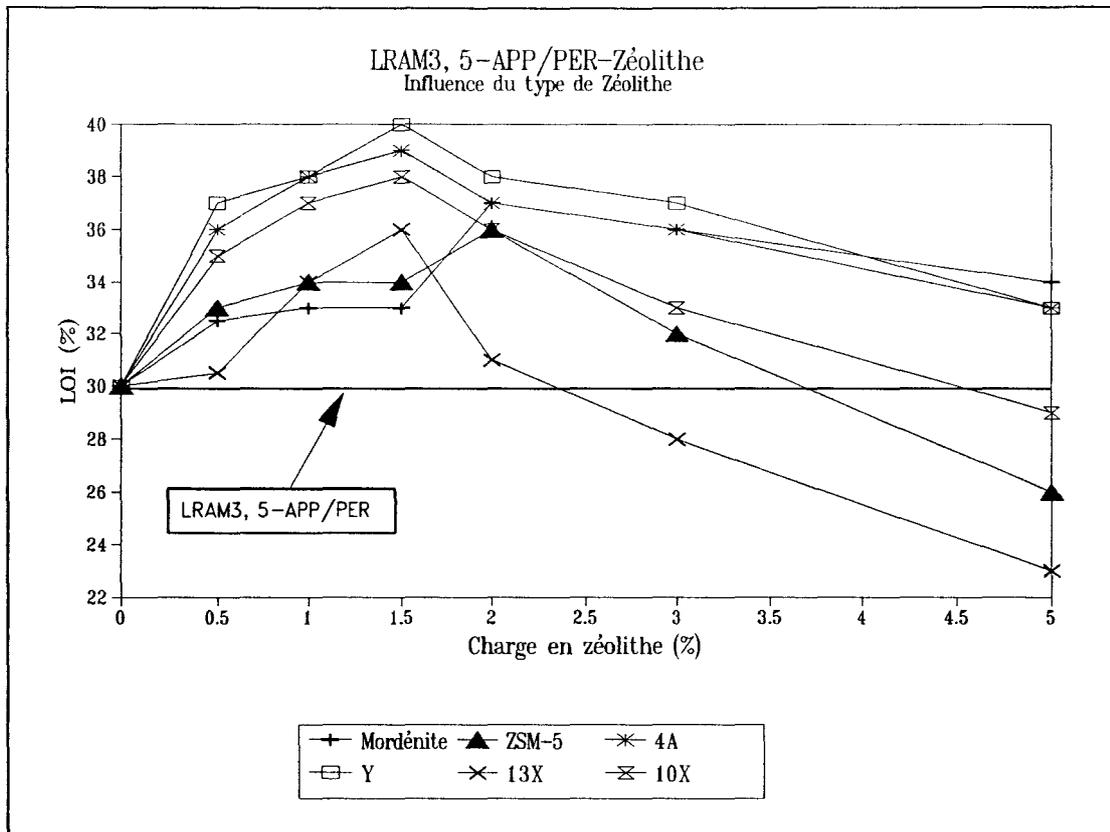


Figure 7 : influence du type de zéolithe sur les évolutions du LOI en fonction du % de zéolithe dans le système LRAM3,5 - APP/PER - Zéolithe.

On observe deux types de comportement pour des taux de charge en zéolithe supérieurs à 2%. Les performances "retard au feu" restent supérieures au système sans zéolithe LRAM3,5-APP/PER avec les zéolithes de type 4A, Y et Mordenite alors qu'elles chutent de manière importante (jusqu'à 23% pour la zéolithe 13X) avec les zéolithes de type 10X, 13X et ZSM-5.

De cette comparaison, il se dégage que les performances sont optimales avec des zéolithes de type 4A et Y. Ces résultats montrent par ailleurs, qu'il n'existe pas de relations évidentes entre les structures des réseaux zéolithiques et les performances d'un système.

I-3-4) Etude de nouvelles formulations LRAM3,5-APP/PER- "Activateur" :

Les résultats précédents montrent que l'ajout en faible quantité de zéolithe améliore considérablement les performances. Sur la base de ces résultats, il apparaît intéressant à la fois d'étudier le rôle de la structure par comparaison avec d'autres aluminosilicates et le rôle spécifique de l'aluminium et du silicium .

Dans une première étape, nous avons réalisé une étude comparative entre des formulations contenant des zéolithes (4A et Y) et celles contenant des aluminosilicates amorphes, en particulier un kaolin. Les trois courbes d'évolution sont présentées sur la *figure 8*.

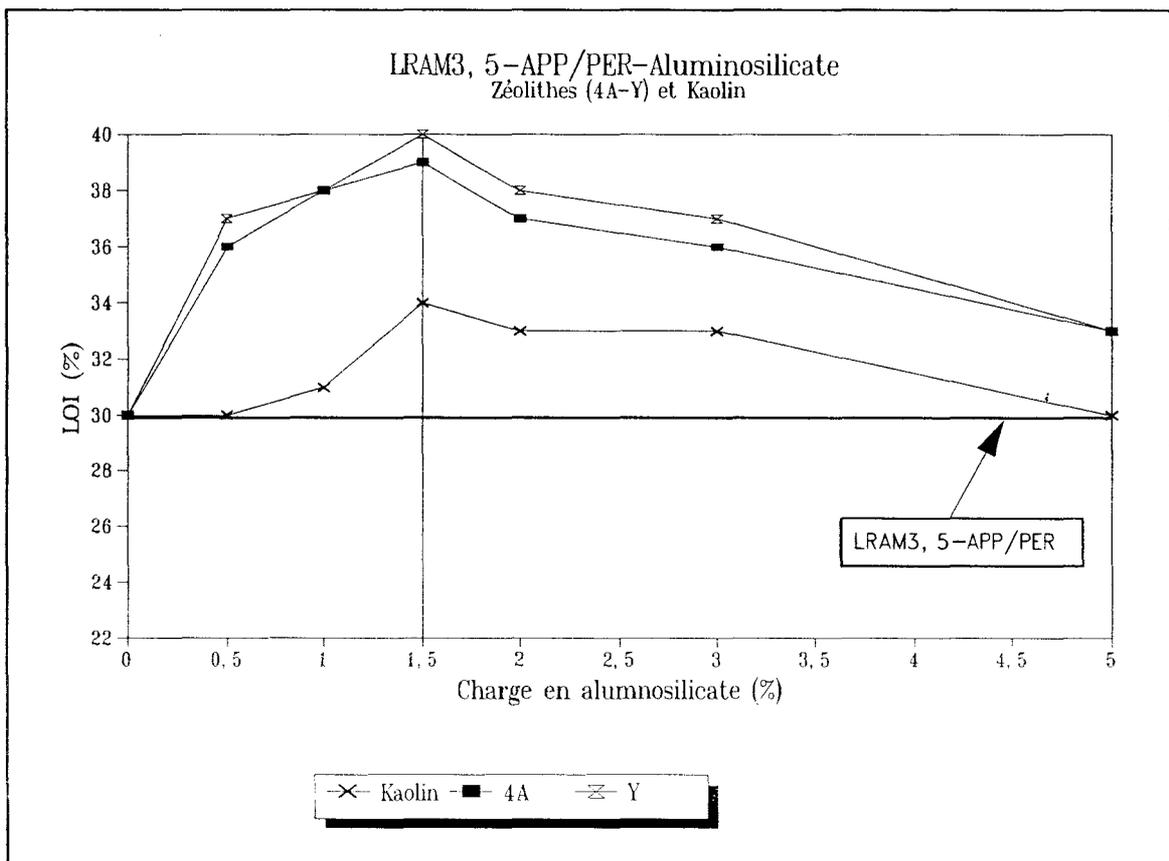


Figure 8 : comparaison des évolutions des LOI des systèmes LRAM3,5-APP/PER-Aluminosilicate.

Ces résultats montrent l'intérêt d'utiliser des aluminosilicates à structure zéolithique pour obtenir des performances optimales. On peut cependant noter que la meilleure formulation se situe dans les trois cas pour un ajout de 1,5% en aluminosilicate.

Dans une seconde étape, nous avons évalué le rôle spécifique de l'aluminium et du silicium. Le *tableau 6* présente les activateurs utilisés et les valeurs de LOI correspondantes. Ces valeurs sont déterminées pour un rapport [APP/PER]/Activateur = 19, car il a été montré précédemment que pour ce rapport, les performances optimales étaient atteintes dans la majorité des cas.

LRAM3,5 – APP/PER – "Activateurs"	LOI (%)
Al ₂ O ₃	35 (±1)
SiO ₂	33 (±1)
Si(OH) ₄	33 (±1)
AlPO ₄	33 (±1)
Al(PO ₃) ₃	32 (±1)
Al PO ₄ /SiO ₂ (1:1)	33 (±1)

Tableau 6 : évolution des valeurs du LOI en fonction de l'"activateur" utilisé.

Ce tableau montre que l'utilisation de Al₂O₃ permet d'atteindre des performances identiques à celles obtenues avec des zéolithes de type ZSM-5 et 13X alors que les autres "activateurs" n'améliorent que très faiblement les performances par rapport au système "non activé". Ceci suggère un rôle important de l'aluminium par rapport au silicium dans l'élévation des propriétés ignifuges, phénomène confirmé par le fait qu'un rapport Si/Al faible favorise l'augmentation des performances "retard au feu". On notera cependant, que l'association Phosphore-Aluminium dans des composés définis conduit à des propriétés "retard au feu" inférieures à l'association Al₂O₃ – APP.

L'association Al-Si dans des structures autres que des aluminosilicates conduit également à des performances inférieures au système "non activé". Ce résultat confirme une nouvelle fois l'intérêt d'avoir des aluminosilicates dans une structure zéolithique.

II – Etude de "l'effet de la matrice polymère" sur le systèmes APP/PER et APP/PER-4A

II-1-Introduction :

Les systèmes "retardants de flamme" intumescents associés à une zéolithe, examinés dans le paragraphe précédent, présentent des performances "retard au feu" très prometteuses. Les études sur le terpolymère LRAM3,5 ont permis de déterminer les meilleures formulations Polymère-APP/PER-Zéolithe. En effet, si les systèmes APP/PER-4A et APP/PER-Y présentent les valeurs de LOI les plus intéressantes, la zéolithe 4A a été préférée à la zéolithe Y car, d'une part, elle est mieux connue sur le plan structural et des propriétés physiques et, d'autre part, elle est la moins coûteuse.

II-2-Résultats :

L'étude de "l'effet de matrice" est abordée par évaluation des performances, sur la base du LOI, de trois classes de copolymères à base d'éthylène (Ethylène-Acétate de vinyle, Ethylène-Acrylate de méthyle, Ethylène-Acrylate de butyle) et d'une classe de terpolymères (Ethylène-Acrylate de butyle-Anhydride maléïque). La description et les références des polymères utilisées sont indiqués dans la partie "*Théorie et Techniques expérimentales*".

Les mesures des LOI sont effectués sur des polymères chargés à 30% (en masse), avec le système APP/PER pour un rapport APP/PER = 3 et avec le système APP/PER-4A pour un rapport (APP/PER)/4A =19.

Les valeurs des LOI pour les deux systèmes APP/PER et APP/PER-4A sont portées, pour les quatre classes, de polymères en fonction de la teneur en comonomère. Le

polyéthylène est pris comme référence pour les trois classes de copolymères et le FEABu5 pour les terpolymères. Les *tableaux 7, 8, 9 et 10* et les *figures 9, 10, 11 et 12* présentent les résultats obtenus.

- *influence de l'acétate de vinyle :*

Polymère	Teneur en acétate de vinyle (%)	LOI (%)		
		Polymère seul	Polymère-APP/PER	Polymère-APP/PER-4A
LN	0	18(±1)	25(±1)	27(±1)
LQVA5	5	19(±1)	29,5(±1)	33(±1)
LQVA15	15	20(±1)	33(±1)	36(±1)
EVA28	28	21(±1)	36(±1)	40(±1)

Tableau 7 : évolution des valeurs du LOI en fonction de la teneur en acétate de vinyle pour des formulations Polymère-APP/PER et Polymère-APP/PER-4A dans des copolymères Ethylène-Acétate de vinyle (le polymère seul est pris comme référence).

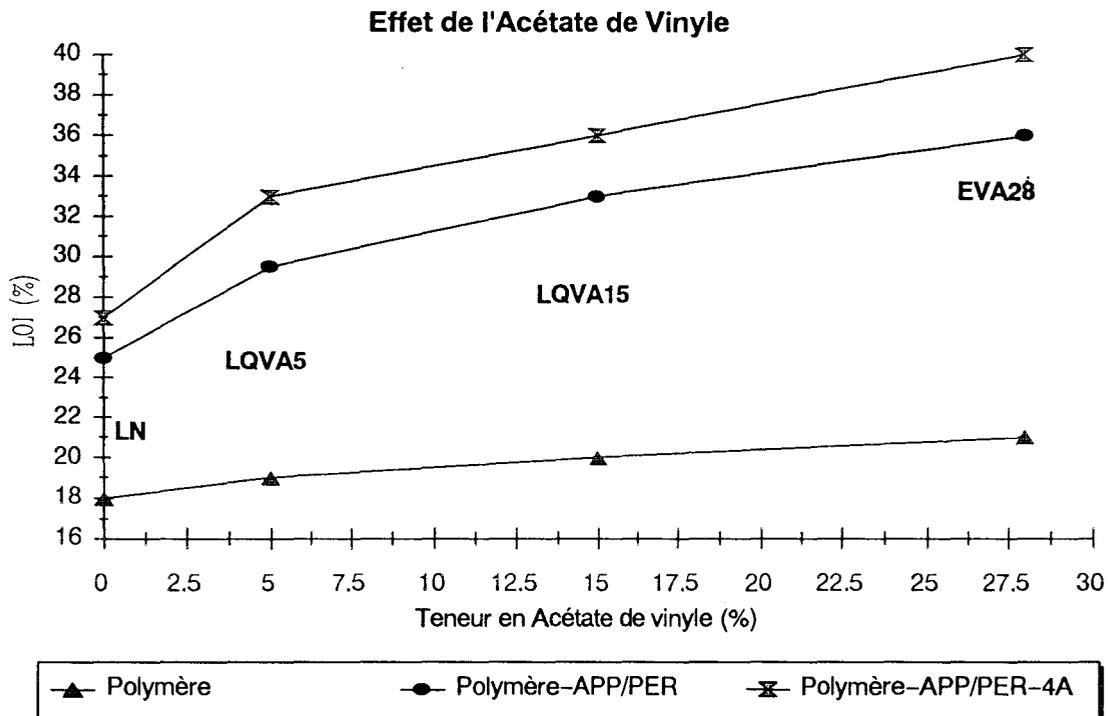


Figure 9 : courbes des valeurs du LOI tracées à partir du tableau 7.

- influence de l'acrylate de butyle :

Polymère	Teneur en acrylate de butyle (%)	LOI (%)		
		Polymère seul	Polymère-APP/PER	Polymère-APP/PER-4A
LN	0	18(±1)	25(±1)	27(±1)
FEABu5	5	18(±1)	26(±1)	29(±1)
FEABu13	13	18(±1)	28(±1)	33(±1)
LYABu30	30	18(±1)	30(±1)	33(±1)

Tableau 8 : évolution des valeurs du LOI en fonction de la teneur en acrylate de butyle pour des formulations Polymère-APP/PER et Polymère-APP/PER-4A dans des copolymères Ethylène-Acrylate de butyle (le polymère seul est pris comme référence).

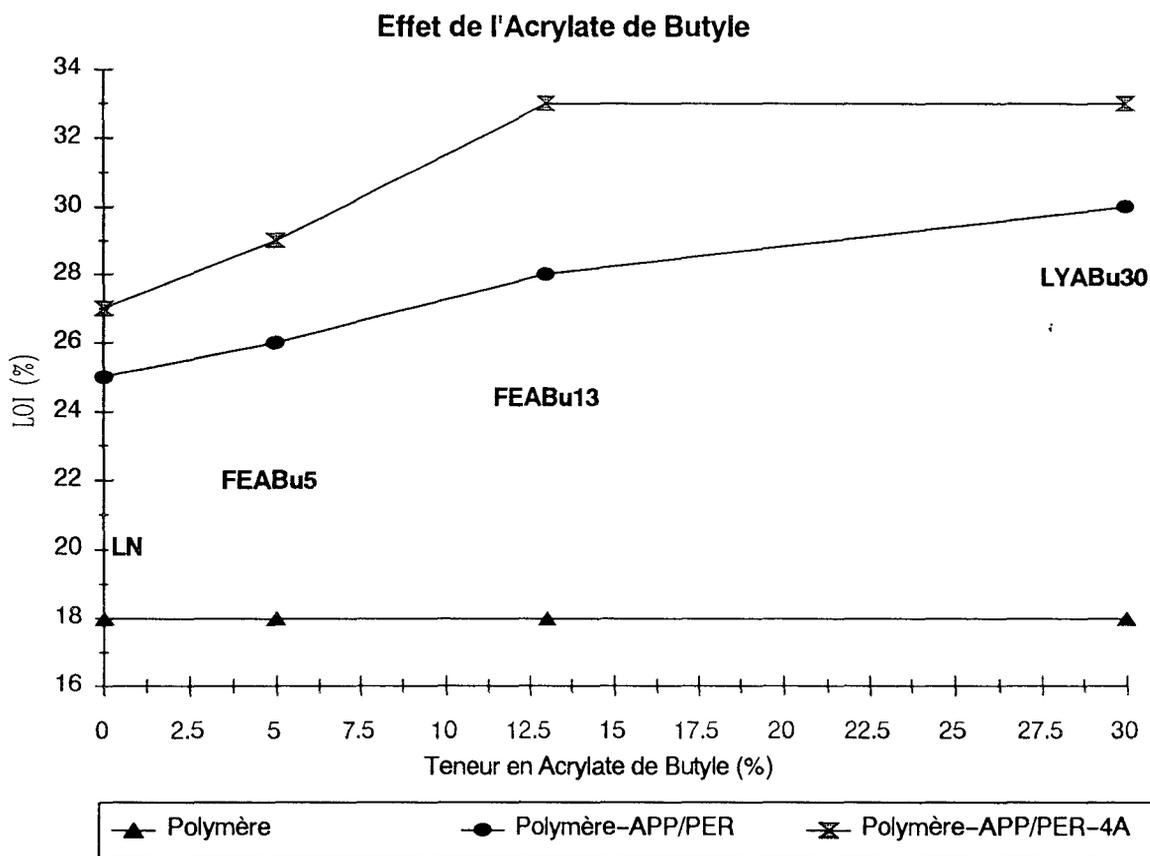


Figure 10 : courbes des valeurs du LOI tracées à partir du tableau 8.

– influence de l'acrylate de méthyle :

Polymère	Teneur en acrylate de méthyle (%)	LOI (%)		
		Polymère seul	Polymère–APP/PER	Polymère–APP/PER–4A
LN	0	18(±1)	25(±1)	27(±1)
LYAMe15	15	18(±1)	28(±1)	29(±1)
LYAMe20	20	18(±1)	30(±1)	31(±1)
LYAMe30	30	18(±1)	37(±1)	37(±1)

Tableau 9 : évolution des valeurs du LOI en fonction de la teneur en acrylate de méthyle pour des formulations Polymère–APP/PER et Polymère–APP/PER–4A dans des copolymères Ethylène–Acrylate de méthyle (le polymère seul est pris comme référence).

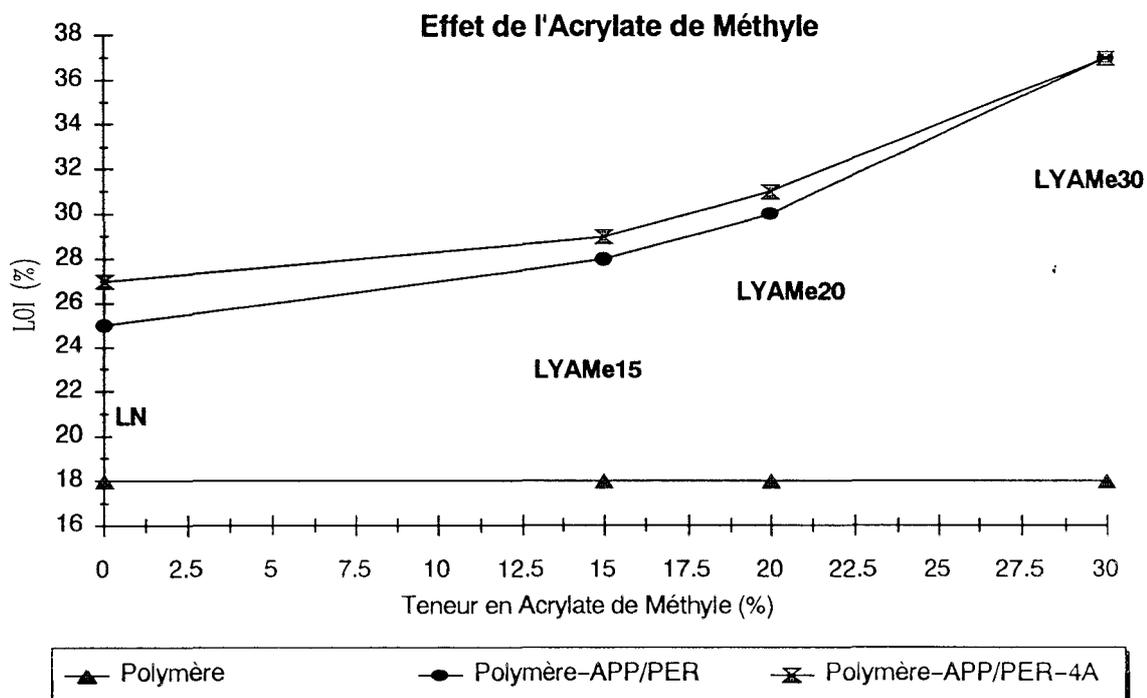


Figure 11 : courbes des valeurs du LOI tracées à partir du tableau 9.

– influence de l'anhydride maléïque :

Polymère	Teneur en anhydride maléïque (%)	LOI (%)		
		Polymère seul	Polymère-APP/PER	Polymère-APP/PER-4A
FEABu5	0	18(±1)	26(±1)	29(±1)
LRAM2,8	2,8	19(±1)	29,5(±1)	33(±1)
LRAM3,5	3,5	20(±1)	29,5(±1)	39(±1)

Tableau 10 : évolution des valeurs du LOI en fonction de la teneur en anhydride maléïque pour des formulations Polymère-APP/PER et Polymère-APP/PER-4A dans des terpolymères Ethylène-Acrylate de butyle-Anhydride maléïque (le polymère seul est pris comme référence).

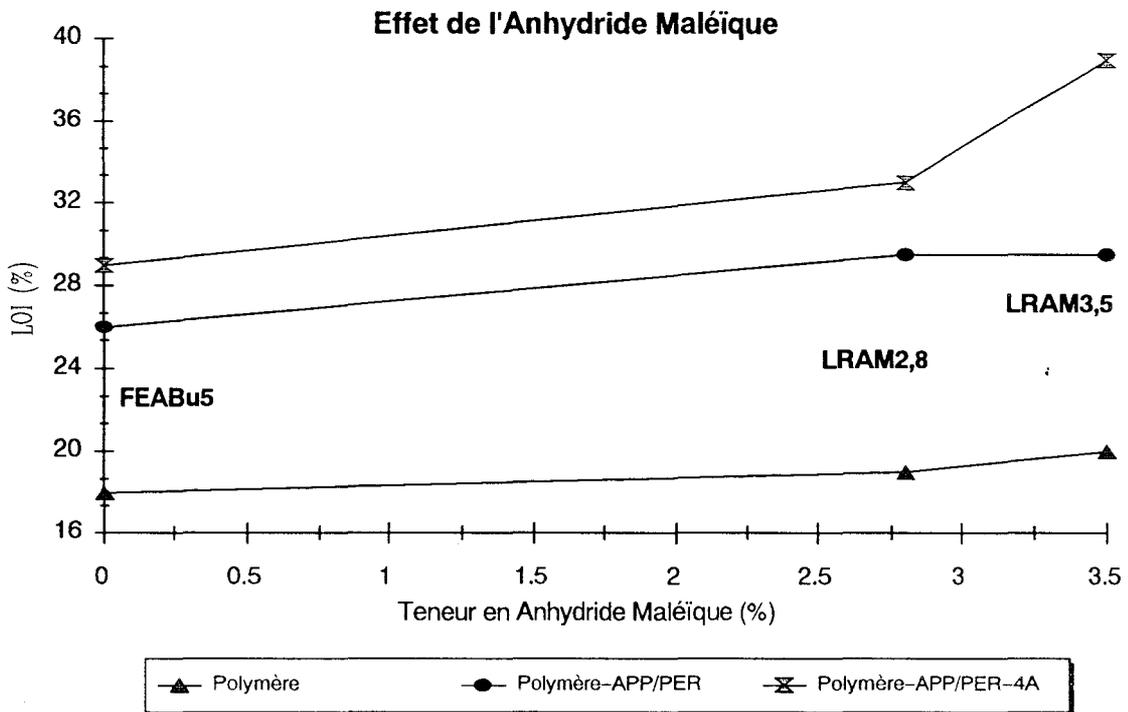


Figure 12 : courbes des valeurs du LOI tracées à partir du **tableau 10**.

Les courbes montrent une augmentation du LOI concomitante avec la teneur en comonomère et ceci quelque soit la classe du polymère étudié. L'effet de la matrice polymère sur les systèmes APP/PER et APP/PER-4A est ainsi démontré.

II-3- Discussion :

L'effet de matrice entraîne une variation importante du LOI (de 25 % à 37 % pour le système APP/PER et de 27 % à 40 % pour le système APP/PER-4A). Dans le but de préciser et de comparer l'influence de la teneur en comonomère sur les performances "retard au feu", les courbes des valeurs de LOI en fonction du nombre de mole des différents comonomères pour 100 g de polymère sont tracées sur un même graphe pour le système APP/PER (*figure 13*) et APP/PER-4A (*figure 14*).

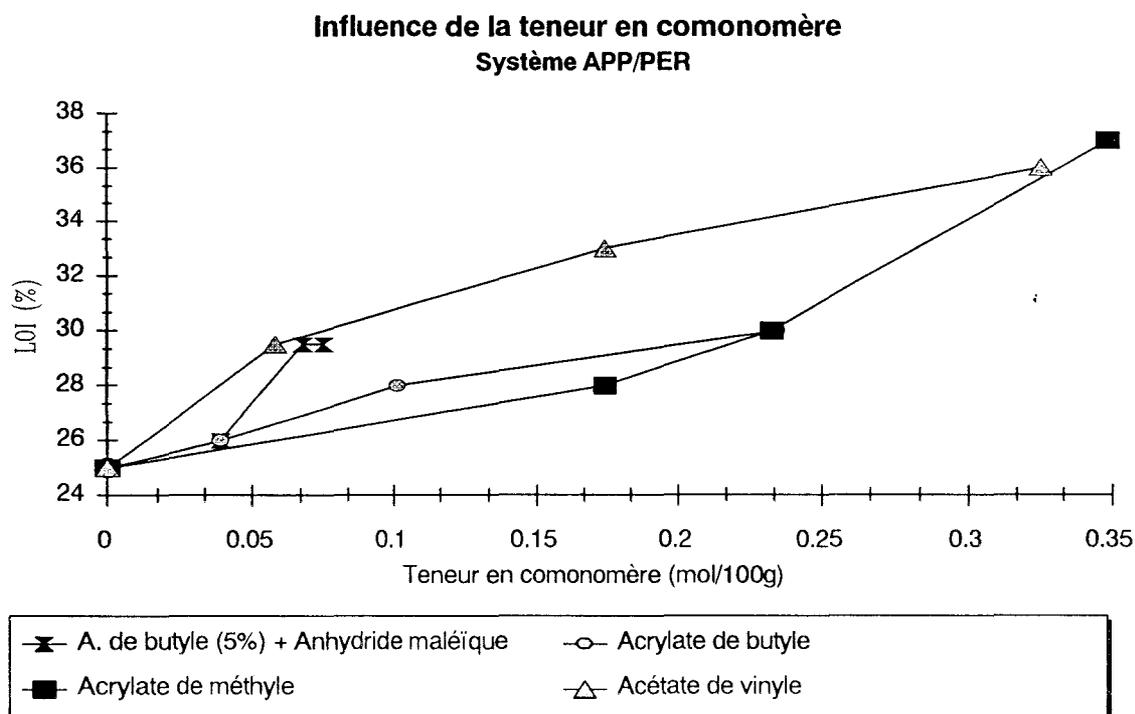


Figure 13 : évolution des valeurs du LOI en fonction de la teneur molaire en comonomère des formulations Polymère-APP/PER.

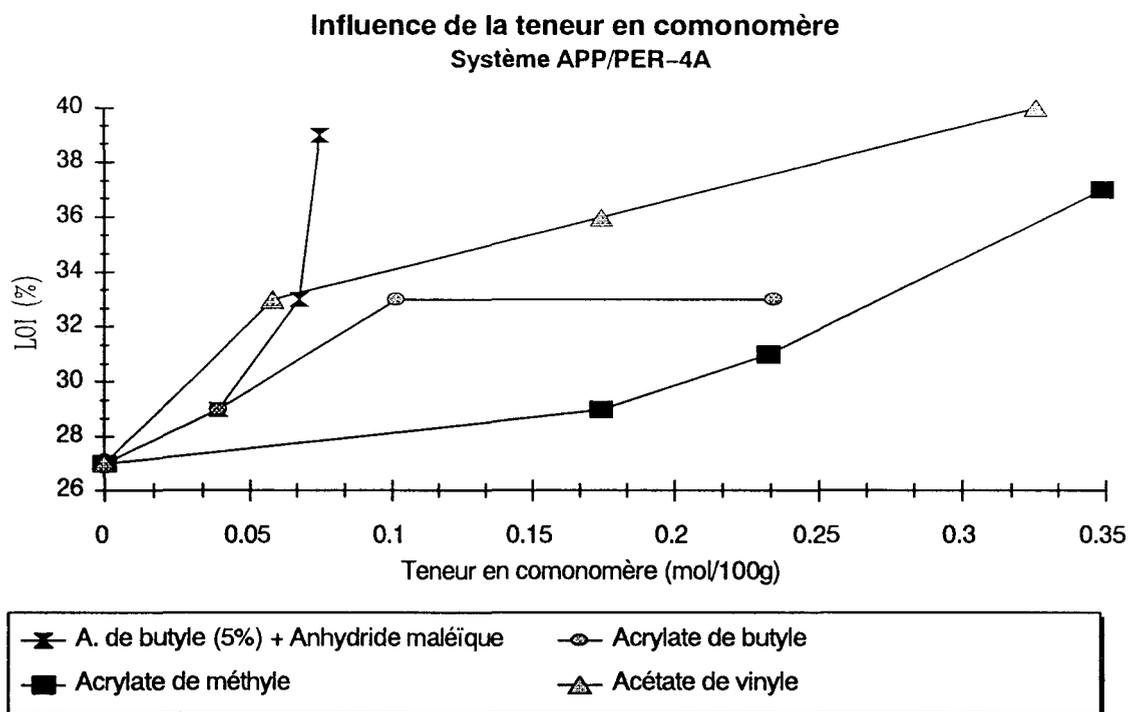


Figure 14 : évolution des valeurs du LOI en fonction de la teneur molaire en comonomère des formulations Polymère-APP/PER-4A.

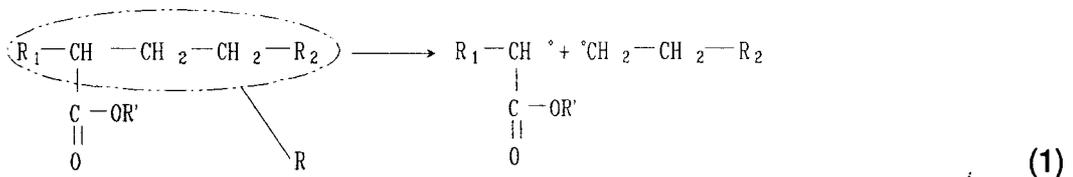
Pour une classe de polymère donnée, ces courbes montrent une augmentation du LOI avec la teneur en comonomère. L'évolution est cependant différente pour chaque classe de polymère. A titre d'exemple, dans les formulations Polymère-APP/PER-4A, la valeur du LOI de LYAMe30 est de 37% pour une teneur en comonomère de 0,35 mole/100g, alors que celle de LRAM3,5 est de 39% pour une teneur de 0,075 mole/100 g.

Les résultats montrent que les valeurs du LOI dépendent fortement de la nature du comonomère, et donc probablement de sa réactivité.

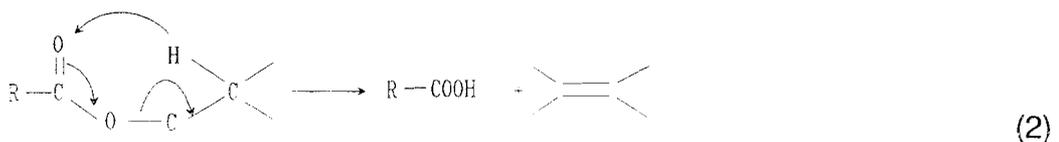
Des travaux antérieurs du Laboratoire ont montré, dans le cas du système APP/PER, l'importance du rôle de l'acidité dans le développement de l'intumescence (création d'une structure spiro par une réaction d'estérification entre APP et PER conduisant ensuite à une structure carbonée expansée thermiquement stable) [3–4–5]. Pour les quatre classes de polymères, la présence des comonomères peut renforcer l'acidité des systèmes APP/PER et APP/PER–4A par création de fonctions acides lors de la dégradation thermique des polymères. L'hypothèse de l'augmentation des performances "retard au feu", due à un renforcement de l'acidité peut donc être avancée.

Dans cette hypothèse, la différence de comportement entre les polymères Ethylène–Acrylate de méthyle et Ethylène–Acrylate de butyle s'explique par les mécanismes de rupture suivants [10–11] :

– *Coupure de chaîne homolytique possible pour les deux polymères :*



– *Intermédiaire à six centres, seulement possible dans le cas Ethylène–Acrylate de butyle :*



Ce dernier mécanisme engendre un acide, d'où la possibilité de renforcer l'effet des systèmes APP/PER et APP/PER–4A.

L'influence de la zéolithe sur le système APP/PER est étudiée par comparaison des variations relatives des valeurs du LOI entre les systèmes APP/PER et APP/PER-4A suivant l'équation (3) :

$$\frac{\Delta(LOI)}{LOI} = \frac{(LOI)_{APP/PER-4A} - (LOI)_{APP/PER}}{(LOI)_{APP/PER}} \quad (3)$$

avec $(LOI)_{APP/PER-4A}$ = valeur du LOI pour une formulation Polymère-APP/PER -4A.

$(LOI)_{APP/PER}$ = valeur du LOI pour une formulation Polymère-APP/PER.

La *figure 15* présente la variation de ce rapport en fonction de la teneur en comonomères pour les quatre classes de polymères étudiées.

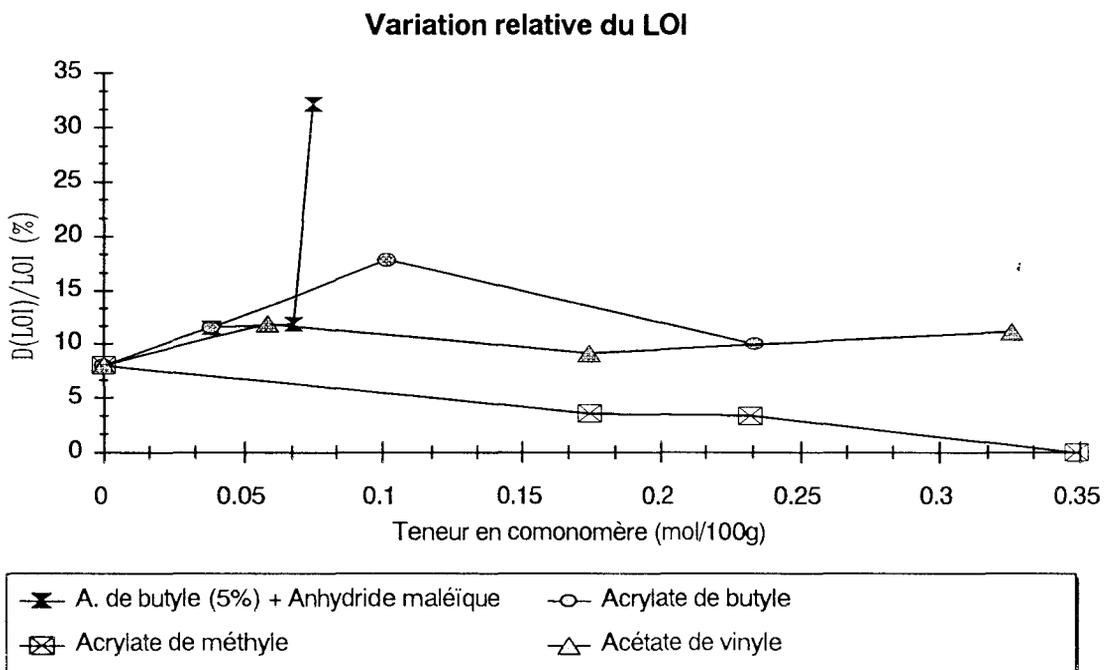


Figure 15 : variation relative du LOI entre les formulations Polymères-APP/PER-4A et Polymères-APP/PER.

Ces courbes montrent que même si la présence de la zéolithe améliore toujours les performances "retard au feu" du système (sauf dans le cas LYAMe30 où l'effet est nul), le "pouvoir ignifugeant" évolue de manière différente suivant la nature du comonomère. En première hypothèse, nous pouvons attribuer ce dernier phénomène à une différence entre les processus de dégradation de chaque polymère. A titre d'exemple, la décomposition des chaînes pour le copolymère Ethylène–Acrylate de butyle peut conduire beaucoup plus facilement à la formation d'un acide (voir équation (1) et (2)) que dans le cas du copolymère Ethylène–Acrylate de méthyle, l'hydrolyse des chaînes esters étant alors la seule possibilité de formation d'un acide. Enfin, on remarque que l'augmentation du "pouvoir ignifugeant" des systèmes avec zéolithe est maximal dans le cas des formulations avec le terpolymère LRAM3,5. Ce point sera donc particulièrement étudié dans la suite du travail.

CONCLUSION

L'étude des systèmes LRAM3,5-APP/PER-Zéolithe montre que l'ajout de zéolithe améliore d'une manière importante les propriétés "retard au feu" des matériaux. L'évolution des valeurs des LOI en fonction des différents types de zéolithes met en évidence que ces performances ne dépendent pas de leurs structures.

Cependant, l'évolution des LOI en fonction du taux de charge en zéolithe a permis de différencier deux comportements et de classer les zéolithes en deux groupes : celles de type 4A – Y – Mordénite maintiennent des performances élevées pour des "hauts pourcentages" (5%) alors que celles de type 10X – 13X – ZSM-5 ont des performances qui décroissent fortement au delà du maximum. Parallèlement, l'étude des systèmes LRAM3,5-APP/PER-"Activateur" montre l'importance de l'aluminium, particulièrement dans une structure aluminosilicate de type zéolithique.

Il est proposé que l'organisation des atomes de silicium et d'aluminium dans une matrice zéolithique est nécessaire pour obtenir les meilleures performances "retard au feu" dans les formulations LRAM3,5-APP/PER-"Zéolithe ou Activateur".

L'étude comparative entre différentes classes de polymère à base de PE met en évidence un effet de matrice important. Elle montre l'influence de la réactivité des fonctions chimiques des comonomères sur les propriétés ignifuges des matériaux. L'efficacité de la zéolithe dépend fortement de la nature du comonomère, mais celle-ci améliore toujours les performances "retard au feu" des formulations.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- B. Martel, "*Actes du 2ème colloque sur l'ignifugation des polymères*", pp 13, (Edité par L. Delfosse), U.S.T.L.F.A., Lille (1987).
- 2- A. Tkac, "Developments in Polymer Stabilisation-5", pp155, (Edité par G. Scott), Appl. Sci., Londres (1982).
- 3- R. Delobel, N. Ouassou, M. Le Bras et J.M. Leroy, *Polym. Deg. & Stab.* **23**, 349 (1989).
- 4- R. Delobel, N. Ouassou, M. Le Bras et J.M. Leroy, *Polym. Deg. & Stab.* **30**, 41 (1990).
- 5- R. Delobel, M. Le Bras, N. Ouassou, F. Alistiqsa et J.M. Leroy, *J. Fire Sci.* **8(2)**, 85 (1991).
- 6- F. Alistiqsa, Thèse (Lille), (1993).
- 7- Y. Schmidt - Le Tallec, Thèse (Lille), (1992).
- 8- D. W. Breck, "*Zeolite Molecular Sieves*", Wiley Interscience, New York (1974).
- 9- G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, F. Costanzi et A. Pagliari, *Polym. Deg. & Stab.* **12**, 213 (1985).
- 10- A. Hurel et G. Blunk, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2419 (1938).
- 11- R. Rudy et B. Fugassi, *J. Phys. Chem.* **52**, 357 (1948).

CHAPITRE II : *DEGRADATION THERMIQUE*

INTRODUCTION

La dégradation thermique d'un polymère se traduit généralement par le dégagement de petites molécules, qui s'enflamment au contact de l'air à une température donnée. Les réactions ainsi développées ont un caractère fortement exothermique et peuvent entretenir la combustion. Ce modèle de dégradation a été largement décrit dans la littérature [1]. Pour que cette combustion se déroule, trois éléments doivent être présents :

- un combustible ("fuel" issu du polymère),
- un comburant (air...),
- un point chaud ou élément radiant (flamme et ensuite chaleur de combustion).

La dégradation thermique peut être fortement ralentie par action sur l'un de ces facteurs. En effet, la combustion est affectée par un manque de combustible, par une diminution importante (voir complète) de la quantité de comburant ou encore par un abaissement de la chaleur de combustion, qui limite les transferts de chaleur vers le matériau.

La protection du polymère par un mécanisme d'intumescence permet d'atteindre ces objectifs. En effet, la formation du "bouclier protecteur" limite à la fois la diffusion des gaz et les transferts de chaleur vers le matériau.

Pour étudier la dégradation thermique d'un matériau, l'analyse thermogravimétrique s'avère être une technique de choix. Néanmoins, il est évident qu'elle 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 échantillons, la température mesurée par les capteurs n'étant pas systématiquement celle des matériaux étudiés.

Actuellement, un nouveau test d'évaluation des propriétés "retard au feu" des matériaux, le calorimètre à cône, se développe et pourrait tendre à devenir un test de référence dans le cadre de la politique d'harmonisation des normes en Europe. Il peut être utilisé comme une thermobalance dans les "conditions du feu" et peut donc être un complément efficace à la thermogravimétrie classique.

Dans le présent chapitre, l'étude de l'effet de la matrice polymère est menée par analyse thermogravimétrique avec les systèmes intumescents APP/PER et APP/PER-4A. Elle est conduite avec la classe des terpolymères car les résultats du chapitre précédent ont montré les évolutions des performances "retard au feu" les plus intéressantes avec ceux-ci. Pour préciser ces résultats, on essaie de mettre en évidence les différentes étapes de dégradation des formulations conduisant au matériau carbonneux. Dans le but de montrer l'influence éventuelle de l'oxygène dans le processus d'intumescence, les analyses sont conduites parallèlement sous air et sous azote.

Dans la littérature, des Auteurs ont proposé des corrélations entre la masse de résidus obtenu à une température [2-3] ou l'énergie d'activation apparente [4] et les valeurs des LOI. Cependant, ces relations restent empiriques et ne relient pas un paramètre physique caractéristique du matériau et ses performances "retard au feu". Toutefois, dans de précédents travaux et dans le cas des systèmes PP-APP/PER [5-6], nous avons montré l'existence de corrélations, entre les énergies d'activation invariantes (paramètre physique réel du processus de dégradation) déduites des courbes d'analyse thermogravimétrique et les valeurs de LOI. Sur les meilleures formulations (LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A), on tente donc de corrélérer ce

paramètre physique aux valeurs de LOI. A partir de ces résultats, nous essayons ensuite de modéliser la dégradation thermique des matériaux par le calcul des probabilités associées à chaque loi cinétique.

Finalement, l'étude au calorimètre à cône permet d'évaluer nos matériaux dans les conditions proches de celles d'un incendie.

I- Etude de l'effet de matrice par analyse thermogravimétrique

I-1 Introduction :

L'étude de l'effet de matrice est menée par analyse thermogravimétrique sur le copolymère Ethylène-Acrylate de butyle (FEABu5), et les terpolymères Ethylène-Acrylate de butyle-Anhydride maléique (LRAM2,8 et LRAM3,5), le polyéthylène (LN) étant pris comme référence. L'ajout des additifs APP/PER et surtout APP/PER-4A améliore d'une manière très importante les valeurs du LOI. Les évolutions sont représentées sur la *figure 1*.

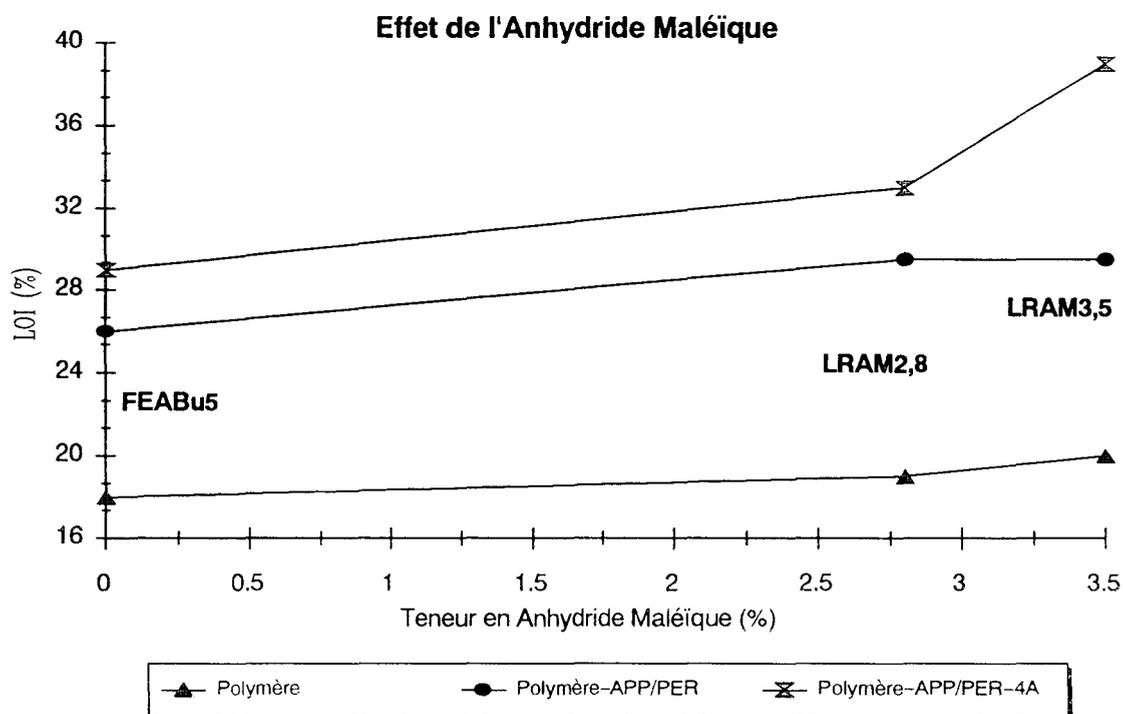


Figure 1 : évolution des valeurs du LOI en fonction de la teneur en comonomère dans les formulations Polymère-APP/PER et Polymère-APP/PER-4A.

I-2- Résultats et discussion :

I-2-1) *Comportement thermique des formulations* :

Les thermogrammes (*figures 2, 3, 4 et 5*) montrent que pour les systèmes avec zéolithe, la quantité de résidu présente à haute température ($T > 550^{\circ}\text{C}$) est plus importante. Ceci suggère que l'ajout de zéolithe dans les formulations intumescents conduit à la formation d'un matériau plus stable que celui créé par les systèmes intumescents classiques.

Afin de mettre en évidence les éventuelles interactions entre la matrice polymère et les additifs, nous calculons les courbes de différence de masse entre les courbes ATG expérimentales et théoriques. Ces courbes sont définies comme suit :

$M_{\text{poly}}(T)$: courbe ATG du polymère,

$M_{\text{charge}}(T)$: courbe ATG de la charge,

$M_{\text{exp}}(T)$: courbe ATG polymère + charge,

$M_{\text{th}}(T)$: courbe ATG théorique calculée par combinaison linéaire entre le thermogramme du polymère et celui des additifs en tenant compte des pourcentages relatifs de ces deux derniers, tel que :

$$M_{\text{th}}(T) = 0,7M_{\text{poly}}(T) + 0,3M_{\text{charge}}(T).$$

$\Delta(T)$: courbe de différence de masse entre les courbes expérimentales et théoriques telle que $\Delta(T) = M_{\text{exp}}(T) - M_{\text{th}}(T)$.

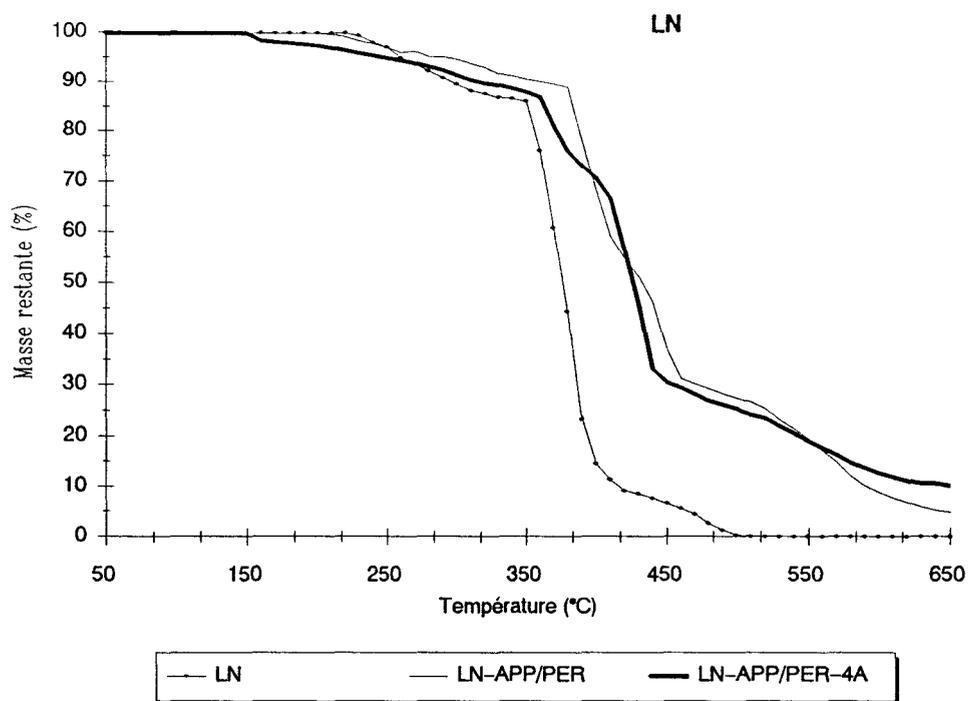


Figure 2 : courbes ATG sous air des systèmes LN, LN-APP/PER et LN-APP/PER-4A.

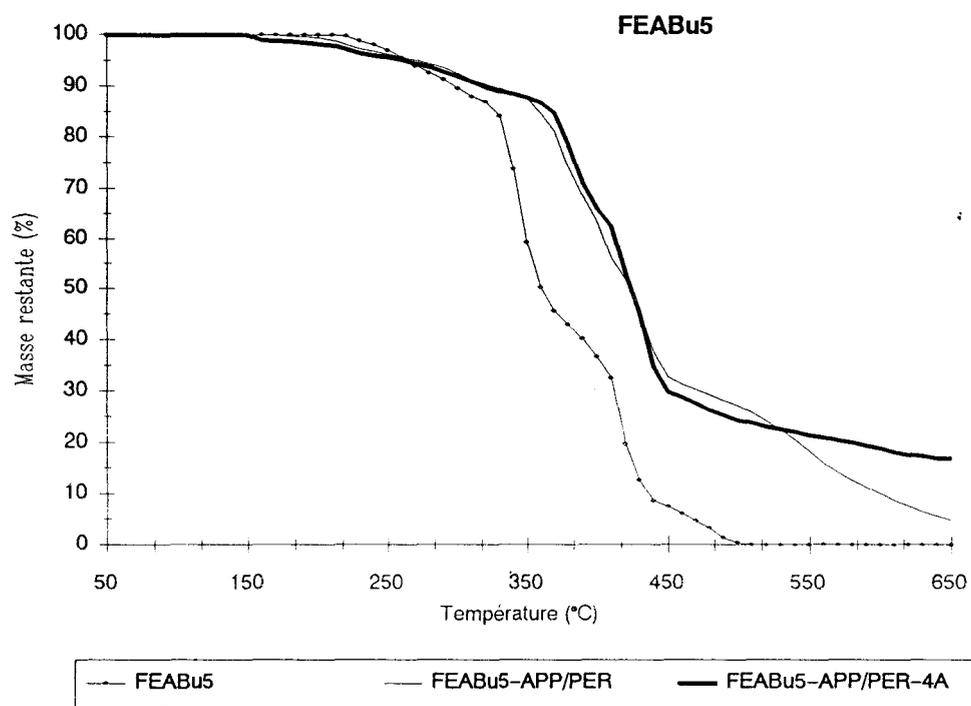


Figure 3 : courbes ATG sous air des systèmes FEABu5, FEABu5-APP/PER et FEABu5-APP/PER-4A.

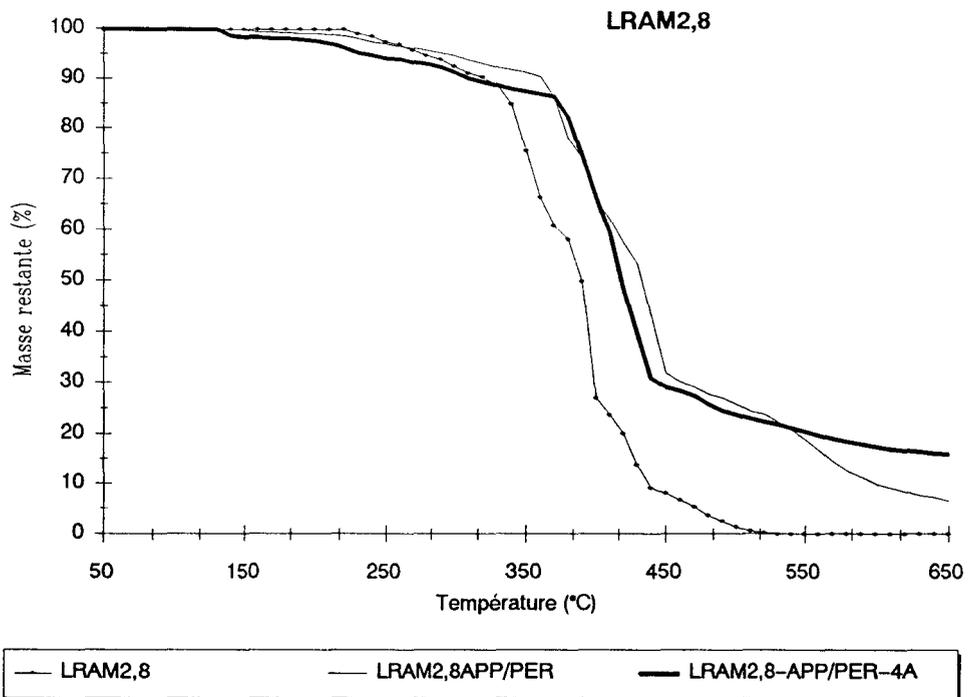


Figure 4 : courbes ATG sous air des systèmes LRAM2,8, LRAM2,8-APP/PER et LRAM2,8-APP/PER-4A.

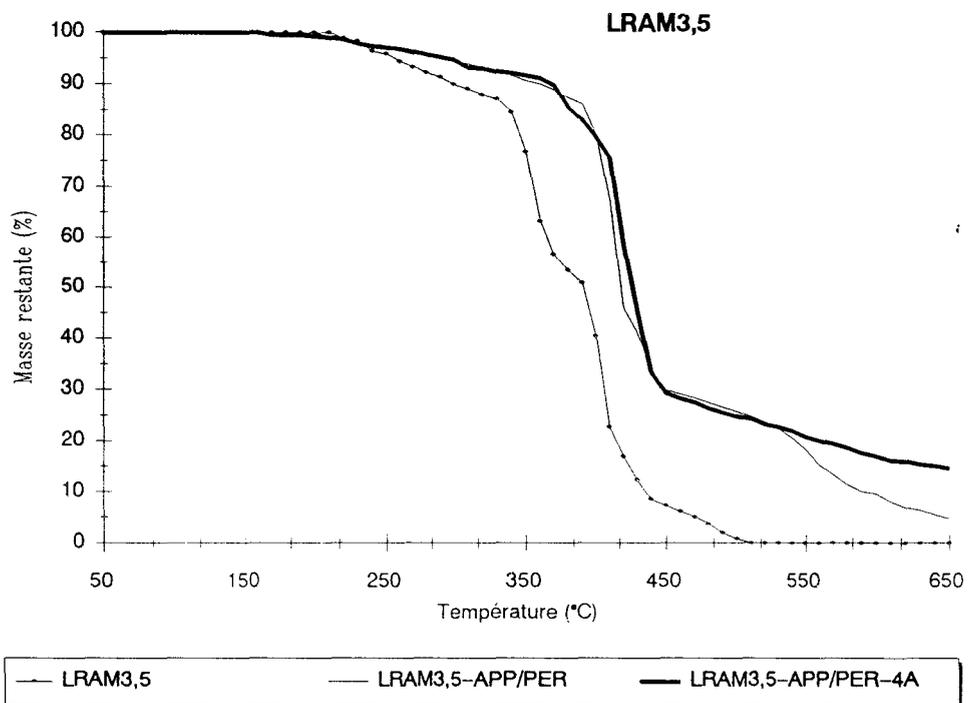


Figure 5 : courbes ATG sous air des systèmes LRAM3,5, LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

Ce mode de représentation a l'avantage de montrer, de manière précise, les zones d'interaction entre la matrice et les additifs. Nous comparons les courbes des systèmes Polymère–Charges pour mettre en évidence l'influence de la zéolithe sur la dégradation thermique des systèmes (*figures 6 et 7*). Ces courbes indiquent la présence d'un revêtement protecteur dans la zone de température 250–450°C. L'importance des différences observées entre les courbes théoriques et expérimentales (jusqu'à 38% pour le système LN–APP/PER–4A) suggère une participation de la matrice et/ou de l'oxygène dans la formation du revêtement protecteur.

Dans les deux cas (avec ou sans zéolithe), les systèmes avec le polyéthylène présentent le pic le plus important. Cependant, il est intéressant de noter que ce pic est unique, contrairement aux autres systèmes où deux pics sont observés. Il n'existe donc pas de relation entre l'importance du résidu formé à 400°C et les performances "retard au feu". A titre d'exemple, le système LRAM2,8–APP/PER–4A a un LOI de 33% avec un résidu de 24% à 400°C alors que le système LN–APP/PER–4A ne présente qu'un LOI de 27% pour un résidu de 38% à 400°C. Pour expliquer les différences de comportement au feu des systèmes, on peut proposer que le développement du revêtement protecteur avec le polyéthylène intervient à des températures trop hautes pour être efficace. A contrario, les systèmes avec les co/terpolymères de l'éthylène présentent deux pics distincts aux environs de 370°C et 400 °C . Le pic supplémentaire à 370°C peut être dû à la réactivité des comonomères dans les chaînes polyéthyléniques avec les additifs. Les comonomères permettraient alors le développement du revêtement protecteur à des températures plus basses et empêcheraient donc plus tôt la dégradation du système.

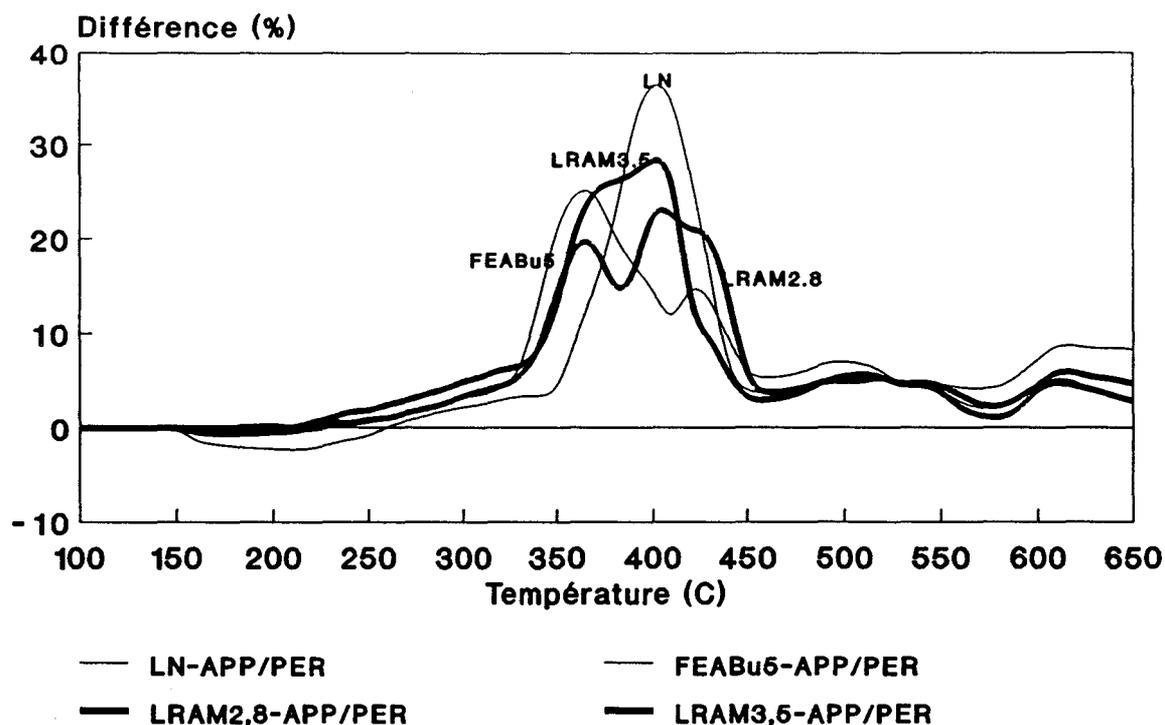


Figure 6 : comparaison des courbes de différence de masse déduites des ATG sous air des systèmes Polymère-APP/PER.

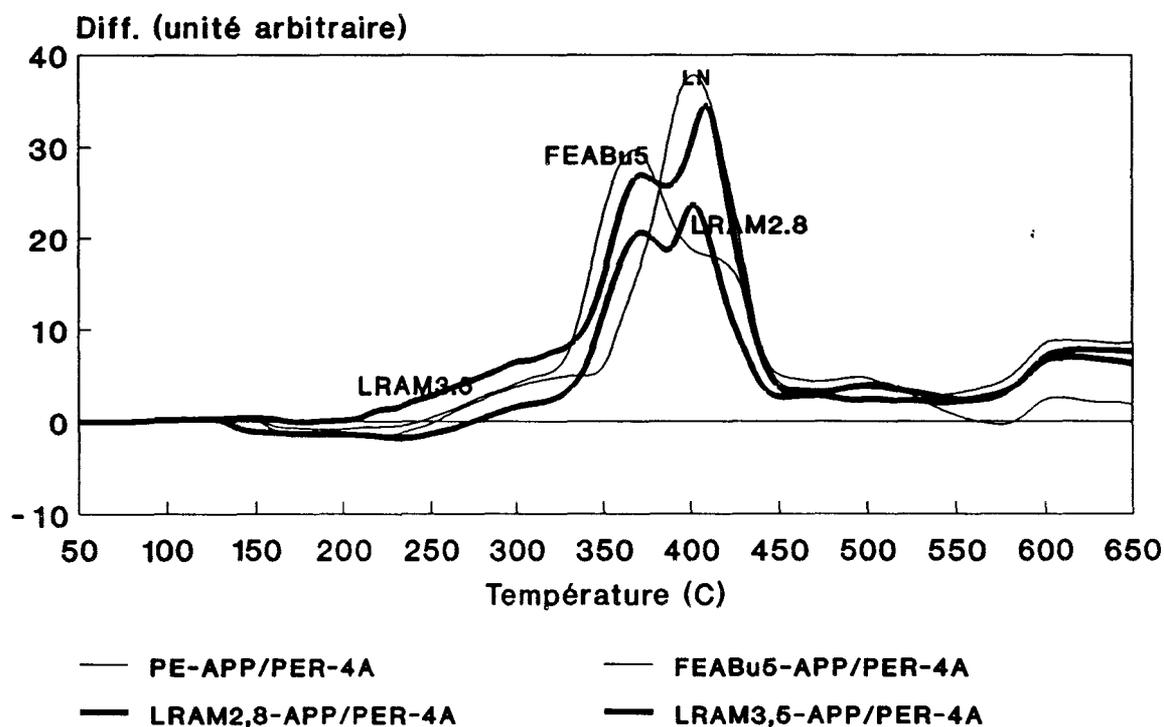


Figure 7 : comparaison des courbes de différence de masse déduites des ATG sous air des systèmes Polymère-APP/PER-4A.

L'étude de ces deux graphes a donc montré trois résultats importants :

- Pas de relation "quantité de résidu"-"performances retard au feu",
- Rôle et importance des chaînes polyéthyléniques dans la formation du revêtement protecteur,
- Importance de la réactivité des comonomères sur les performances "retard au feu".

I-2-2) Influence de l'oxygène :

Dans la deuxième partie de ce paragraphe, nous examinons l'influence de l'oxygène sur le comportement thermique des systèmes. Les courbes de différence de masse, pour un polymère donné, sont comparées sous air et sous azote. Les résultats obtenus (*figures 8, 9, 10 et 11*) mettent clairement en évidence le rôle de l'oxygène dans la formation des revêtements protecteurs. En effet, les résidus sont toujours plus importants sous air que sous azote. Ceci nous permet de conclure que l'oxygène intervient dans la formation du revêtement protecteur.

Ces comparaisons nous ont donc permis de mettre en évidence la participation et l'importance de l'oxygène dans la formation des revêtements protecteurs.

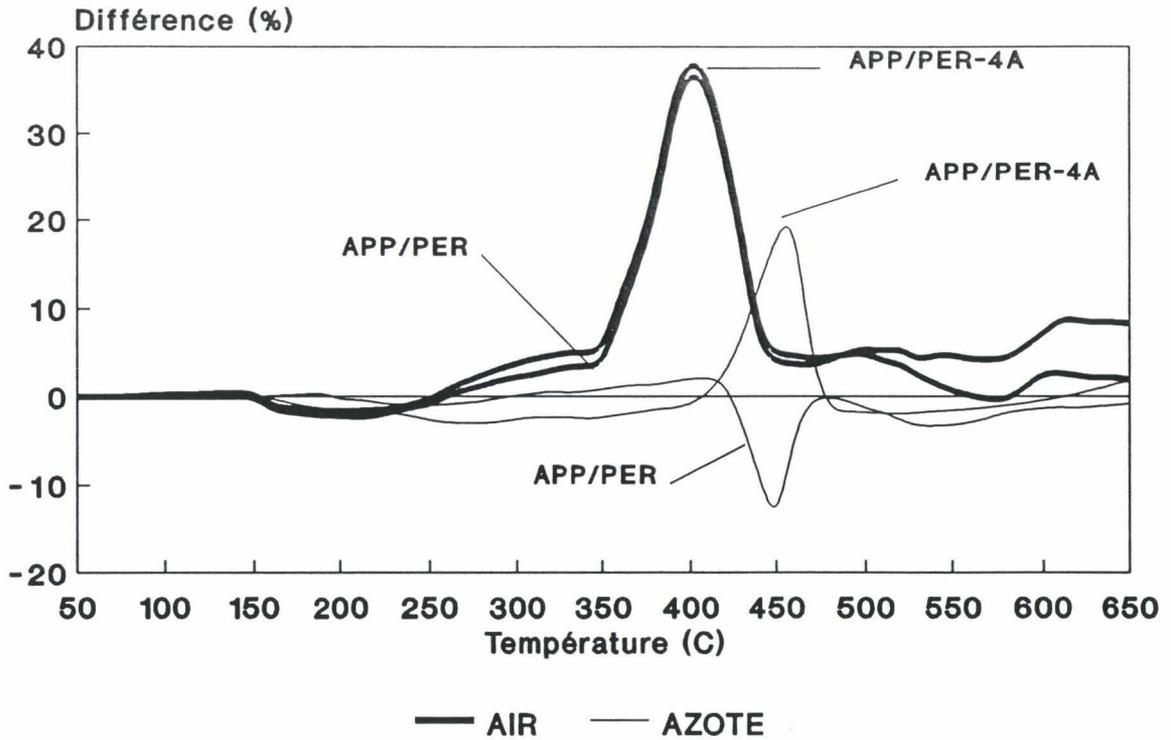


Figure 8 : comparaison des courbes de différence de masse déduites des ATG sous air et sous azote des systèmes LN-APP/PER et LN-APP/PER-4A.

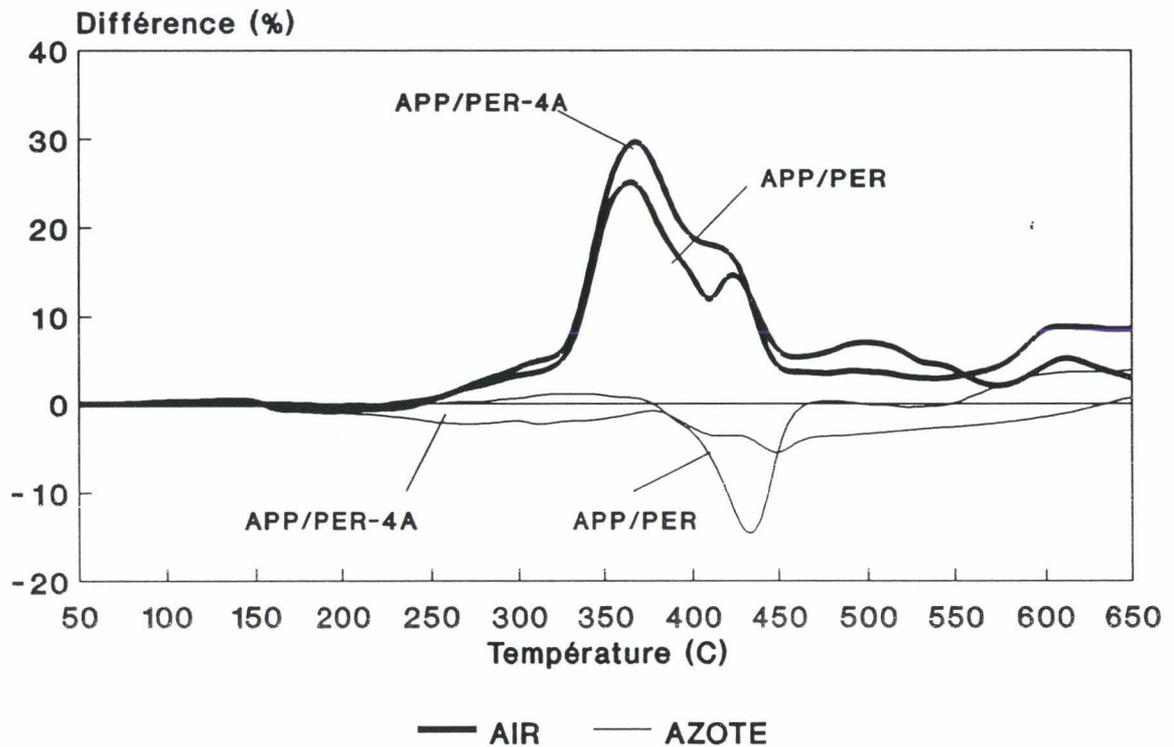


Figure 9 : comparaison des courbes de différence de masse déduites des ATG sous air et sous azote des systèmes FEABu5-APP/PER et FEABu5-APP/PER-4A.

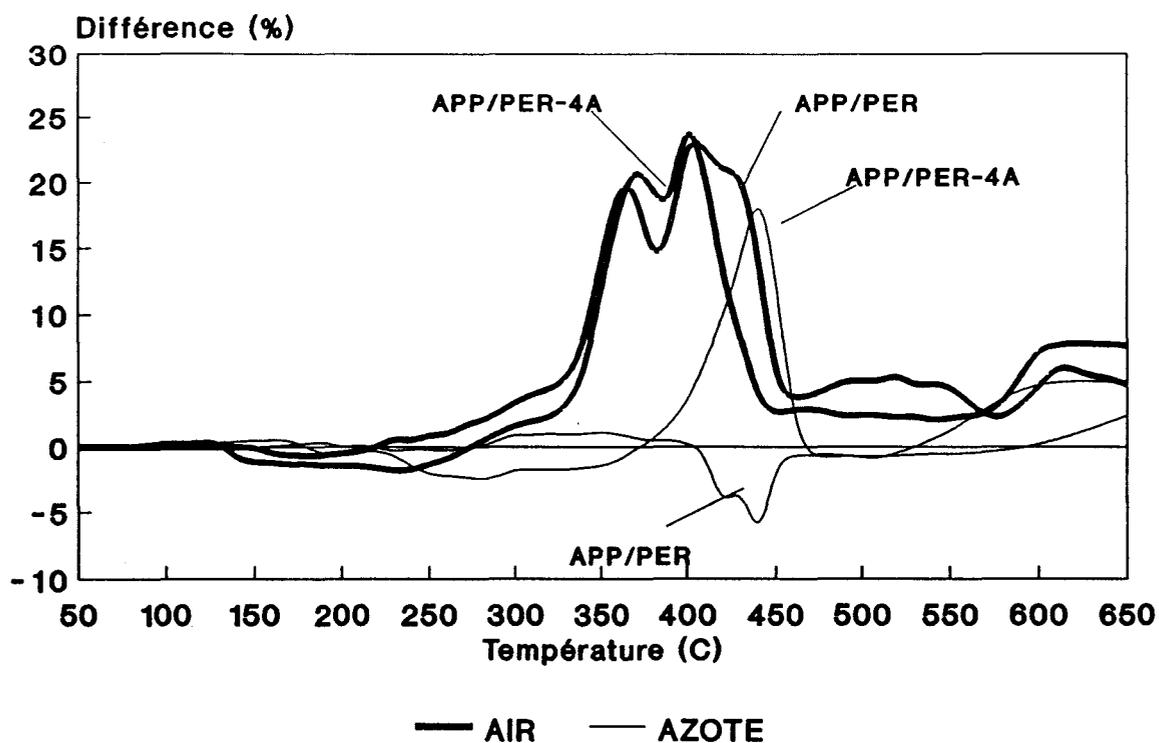


Figure 10 : comparaison des courbes de différence de masse déduites des ATG sous air et sous azote des systèmes LRAM2,8-APP/PER et LRAM2,8-APP/PER-4A.

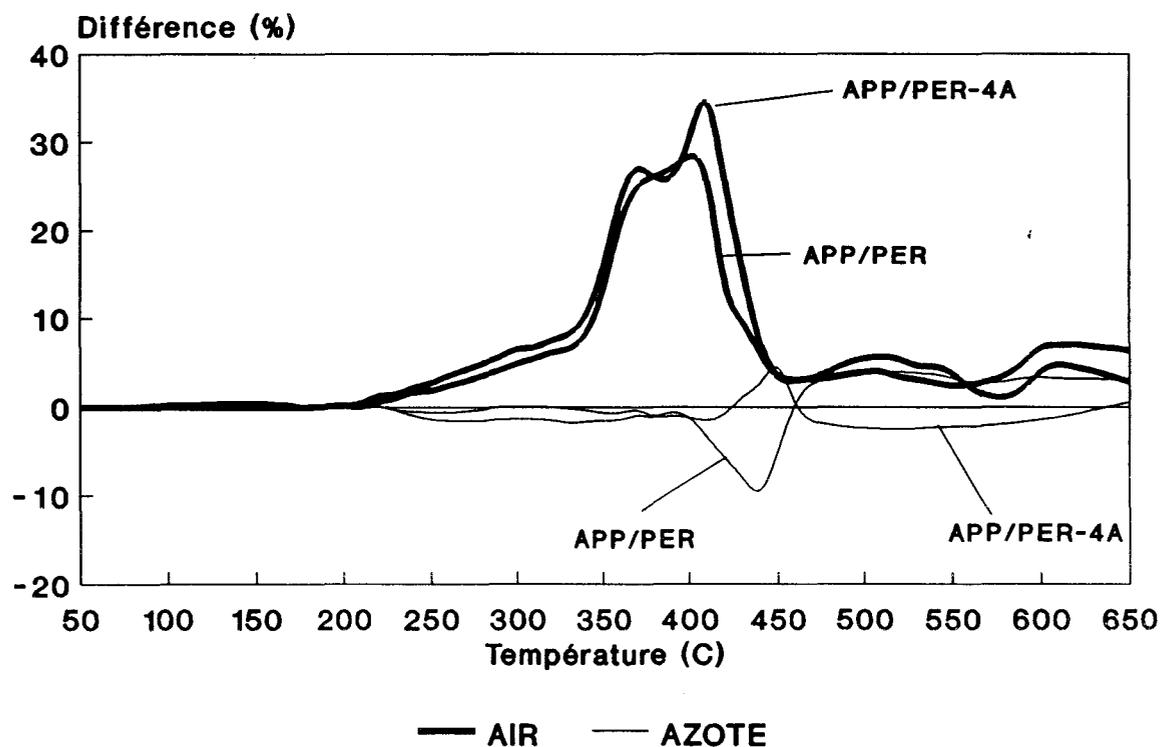


Figure 11 : comparaison des courbes de différence de masse déduites des ATG sous air et sous azote des systèmes LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

II– Caractérisation physicochimique des systèmes LRAM3,5–APP/PER et LRAM3,5–APP/PER–4A par la méthode des paramètres cinétiques invariants

II-1 Introduction :

La partie précédente a montré qu'il n'existait pas de relation entre la quantité de résidus formés et les propriétés "retard au feu" des systèmes. Par contre, différents travaux [5–6] sur le polypropylène ignifugé par le système APP/PER, montrent l'existence d'une corrélation entre les énergies d'activation invariante et les valeurs des LOI. Dans ce travail, nous nous proposons de corréler les valeurs du LOI des systèmes étudiés avec leurs énergies d'activation invariante. A l'aide de ces dernières valeurs, on calcule ensuite les probabilités associées à chaque fonction cinétique pour discriminer et caractériser le mode de dégradation des formulations [7].

L'étude est réalisée pour chacun des systèmes LRAM3,5–APP/PER et LRAM3,5–APP/PER–4A (le polymère seul étant pris comme référence) en utilisant la méthode des paramètres cinétiques invariants (méthode IKP). Cette méthode est décrite dans la partie "*Théorie et Techniques expérimentales*".

II-2 Résultats et discussion :

II-2-1) *Détermination des paramètres cinétiques invariants* :

Les paramètres cinétiques invariants des systèmes LRAM3,5, LRAM3,5–APP/PER et LRAM3,5–APP/PER–4A sont calculés à l'aide des thermogrammes présentés *figures 1, 2 et 3*.

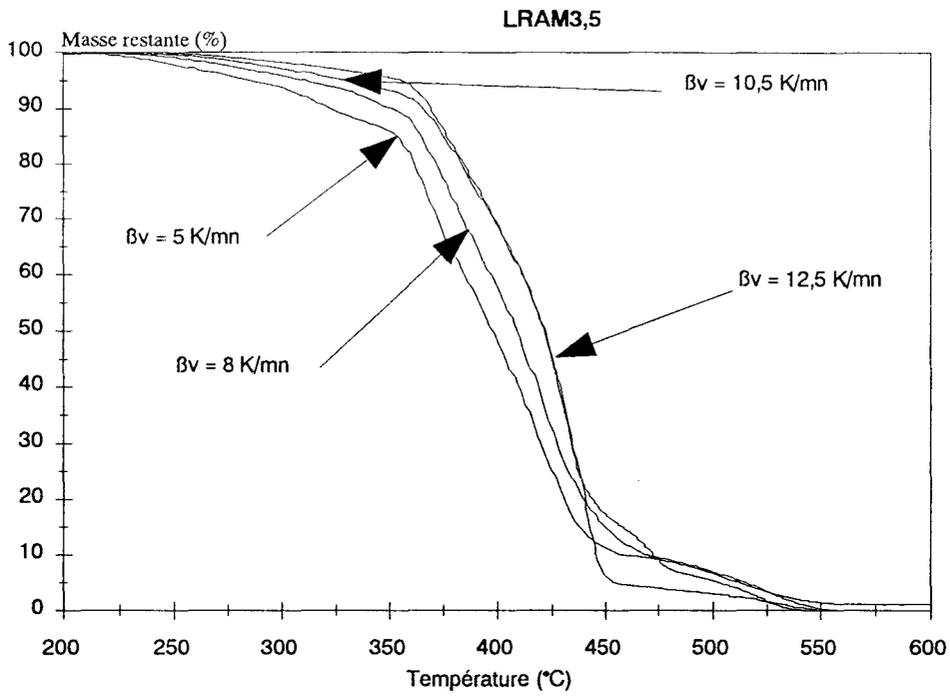


Figure 1 : courbes ATG de LRAM3,5 à différentes vitesses de chauffe.

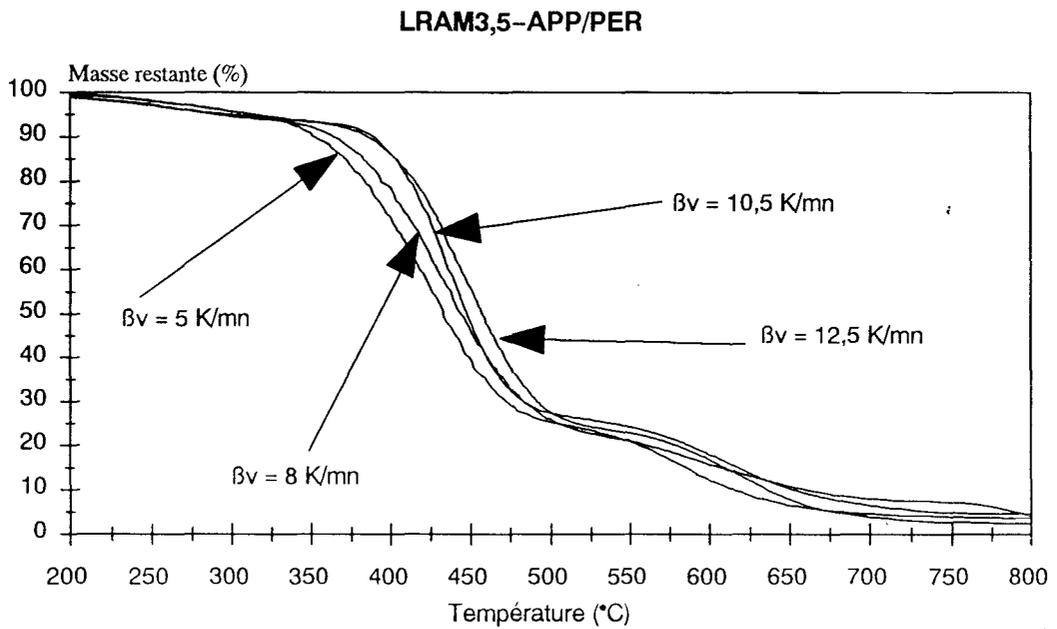


Figure 2 : courbes ATG du système LRAM3,5-APP/PER à différentes vitesses de chauffe.

LRAM3,5-APP/PER-4A

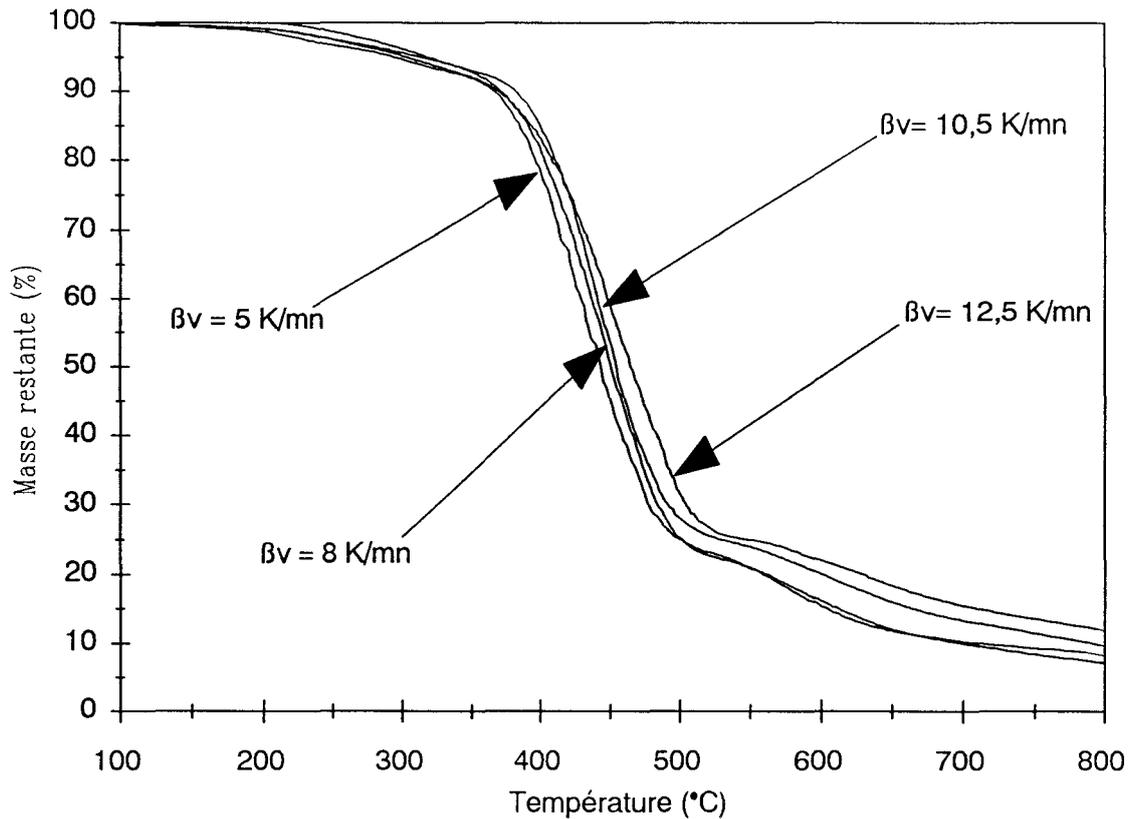


Figure 3 : courbes ATG du système LRAM3,5-APP/PER-4A à différentes vitesses de chauffe.

Quatre vitesses de chauffe (β_v) sont utilisées et les zones de température dans lesquelles ont lieu les dégradations des systèmes, sont déterminées à partir de l'analyse des courbes d'évolution des dérivées premières. La méthode est appliquée dans les domaines de températures compris entre 350 et 420°C (degré d'avancement correspondant à $0,1 < \alpha < 0,45$). Cette zone de dégradation sélectionnée correspond à la décomposition thermooxydante des systèmes. L'étude est menée avec les 18 formes de fonctions de dégradation $f_j(\alpha)$ rassemblées dans le *tableau 1*.

Modèles cinétiques	$f_j(\alpha)$	$g_j(\alpha)$	
Nucléation et croissance	$\frac{1}{n}(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1-n}$	$(-\ln(1-\alpha))^n$	S1 : $n = 1/4$ S2 : $n = 1/3$ S3 : $n = 1/2$ S4 : $n = 2/3$ S5 : $n = 1$
Réaction à étape limitante	$(1-\alpha)^{1-n}$	$1-(1-\alpha)$ $1-(1-\alpha)^{1/2}$ $1-(1-\alpha)^{1/3}$	S6 : symétrie plane S7 : symétrie cylindrique S8 : symétrie sphérique
Diffusion	α^{-1} $(-\ln(1-\alpha))^{-1}$ $((1-\alpha)^{1/3}-1)^{-1}$	α^2 $(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$ $3/2(1-2/3\alpha-(1-\alpha))^{2/3}$	S9 : symétrie plane S10 : symétrie cylindrique S11 : symétrie sphérique
Fonction potentielle	$\frac{1}{n}\alpha^{1-n}$	$\alpha^n (0 < n < 2)$	S12 : $n = 1/4$ S13 : $n = 1/3$ S14 : $n = 1/2$ S17 : $n = 2/3$ S18 : $n = 3/4$
Ordre de réaction	$\frac{1}{n}(1-\alpha)^{1-n}$	$1-(1-\alpha)^2$ $1-(1-\alpha)^3$	S15 : ordre 2 S16 : ordre 3

Tableau 1 : modèles cinétiques simples.

A partir des courbes des *figures 1, 2 et 3*, on calcule, pour les trois systèmes étudiés, par la méthode proposée par Sénoum & Yang [8], 18 couples (A_{jv}, E_{jv}) pour chaque vitesse de chauffe utilisée. Ces valeurs dépendent de la fonction cinétique $f_j(\alpha)$ considérée. Les paramètres ainsi obtenus sont seulement des valeurs apparentes des processus de dégradation. En traçant $\log(A_{jv}) = f(E_{jv})$, on observe que l'effet de compensation est vérifié pour les trois systèmes (*figure 4*).

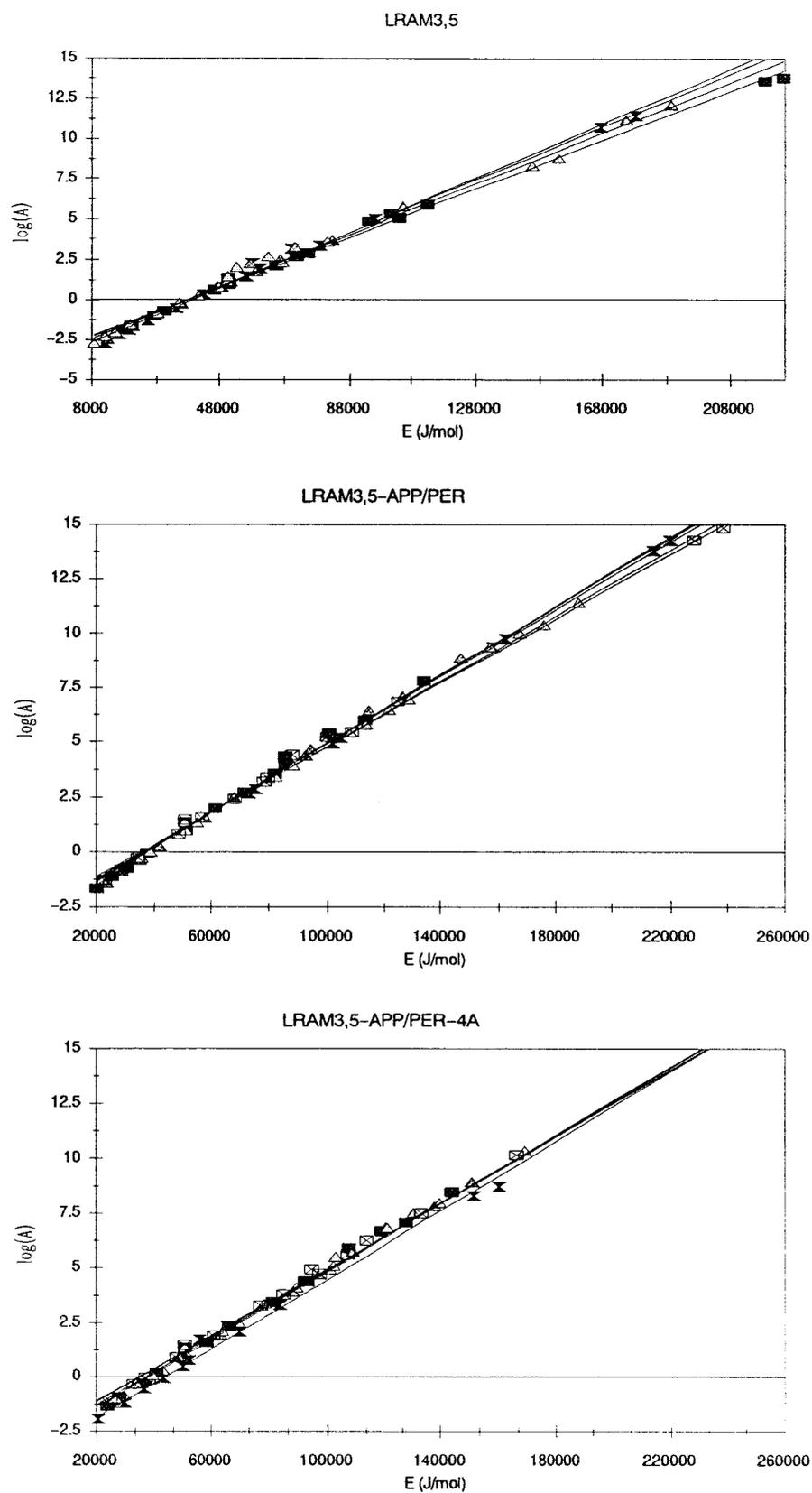


Figure 4 : effets de compensation observés avec les systèmes LRAM3,5, LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

Les valeurs de T_v (température invariante du système dans le cas d'une vitesse de chauffe β_v) et k_v (constante de vitesse du système à la température T_v) sont ensuite déduites des pentes et des interceptes des droites définissant les effets de compensation. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le *tableau 2*.

Systèmes	β_v (°C/mn)	$B_v = \log(k_v)$ ($k_v : s^{-1}$)	T_v (°C)
LRAM3,5	5	-2,86 ($\pm 0,02$)	376 (± 1)
	8	-2,78 ($\pm 0,02$)	386 (± 2)
	10,5	-2,72 ($\pm 0,01$)	396 (± 1)
	12,5	-2,70 ($\pm 0,01$)	398 (± 1)
LRAM3,5-APP/PER	5	-3,08 ($\pm 0,03$)	396 (± 3)
	8	-2,82 ($\pm 0,02$)	413 (± 2)
	10,5	-2,67 ($\pm 0,02$)	423 (± 2)
	12,5	-2,63 ($\pm 0,02$)	427 (± 2)
LRAM3,5-APP/PER-4	5	-3,10 ($\pm 0,03$)	409 (± 2)
	8	-2,93 ($\pm 0,02$)	416 (± 2)
	10,5	-2,79 ($\pm 0,02$)	424 (± 2)
	12,5	-2,67 ($\pm 0,02$)	431 (± 2)

Tableau 2 : T_v et k_v des systèmes LRAM 3,5, LRAM 3,5-APP/PER, LRAM 3,5-APP/PER-4A.

Pour chaque système, les paramètres cinétiques invariants sont obtenus à partir des droites définies par l'équation : $B_v = \log A_{inv} - E_{inv}/T_v$. Les résultats sont présentés dans le *tableau 3*.

Systèmes	E (kJ / mol)	Log A (A : s ⁻¹)	r*
LRAM3,5	59 (±5)	1,95 (±0,01)	0,99
LRAM3,5-APP/PER	127 (±7)	6,87 (±0,01)	0,99
LRAM3,5-APP/PER-4A	180 (±10)	10,65 (±0,02)	0,99

*r** : coefficient de régression de la droite : $B_v = \log A_{inv} - E_{inv}/v$

Tableau 3 : énergies et facteurs préexponentiels invariants des systèmes LRAM3,5, LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

Il est intéressant de remarquer que les paramètres cinétiques invariants obtenus dépendent peu de la méthode intégrale utilisée (ici la méthode par les polynômes de Luke), c'est-à-dire de la méthode permettant le calcul des paramètres cinétiques apparents [7–9]. La justification découle de l'approche théorique proposée par Lesnikovitch et al [9]. En effet, l'effet de compensation est un artefact de calcul, qui caractérise la méthode utilisée plutôt que les conditions expérimentales. Cet artefact peut être éliminé en calculant les caractéristiques invariantes du processus (c'est-à-dire E_{inv} et A_{inv}) car ces valeurs sont obtenues en construisant un modèle statistique, qui est une adaptation particulière de la description des relations multiparamétriques par des polynômes [10]. Ainsi, le modèle est indépendant de la méthode intégrale et les paramètres sont des caractéristiques réelles du processus. De plus, une justification expérimentale en a été proposée dans un travail antérieur [7], sur les systèmes PP-APP/PER.

Les valeurs présentées dans le *tableau 2* permettent de tracer les trois courbes $\ln k_v$ en fonction de $1/T_v$ et de montrer que la loi d'Arrhénius est vérifiée dans tous les cas (*figure 5*). La *figure 5* fait apparaître un autre résultat intéressant. En effet, les vitesses de dégradation des "polymères ignifugés" restent très inférieures à celle du polymère

seul jusqu'à 445°C. Cette valeur de température confirme les résultats antérieurs qui ont montré la perte du caractère protecteur des revêtements intumescents à partir de 440°C. La formulation avec zéolithe présente des vitesses de dégradation inférieures à la formulation sans zéolithe et on démontre donc que l'ajout de zéolithe permet de ralentir le processus de dégradation du matériau.

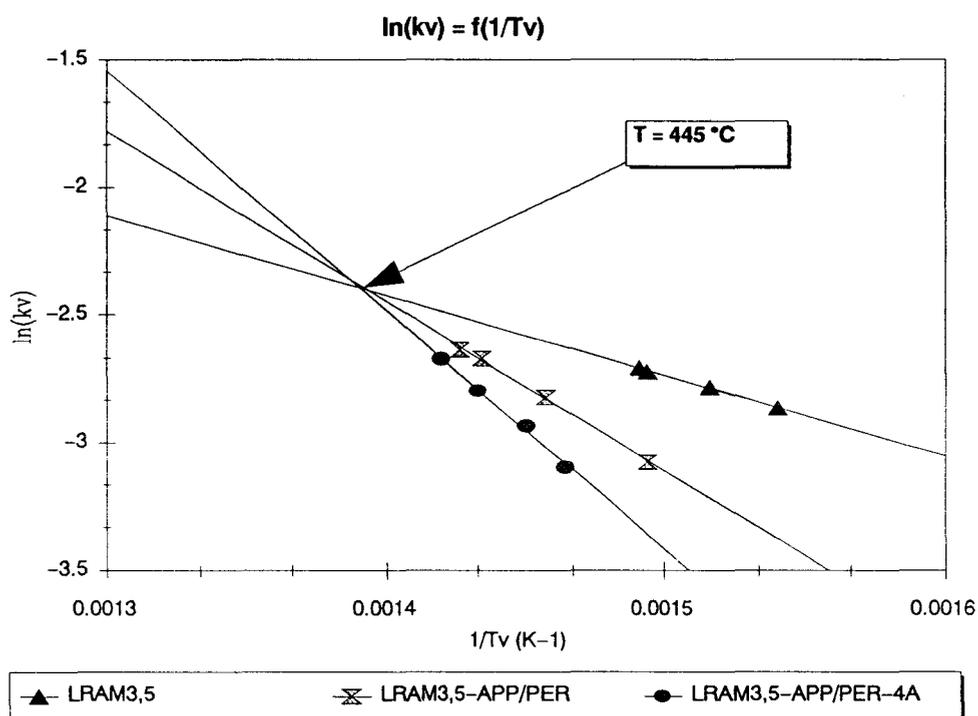


Figure 5 : $\ln(k_v)$ en fonction de $1/T_v$

Afin de vérifier s'il existe une relation entre l'évolution du LOI et l'énergie d'activation invariante des systèmes, nous avons représenté l'évolution du LOI en fonction de l'énergie d'activation invariante (*figure 6*). Cette courbe montre l'augmentation des performances "retard au feu" avec l'énergie d'activation du système. Ce résultat est en accord avec les études antérieures sur les systèmes PP-APP/PER [5-6].

Il apparaît donc possible d'utiliser cette méthode pour obtenir des valeurs qui permettent une classification des formulations "retard au feu" à partir de l'énergie d'activation invariante.

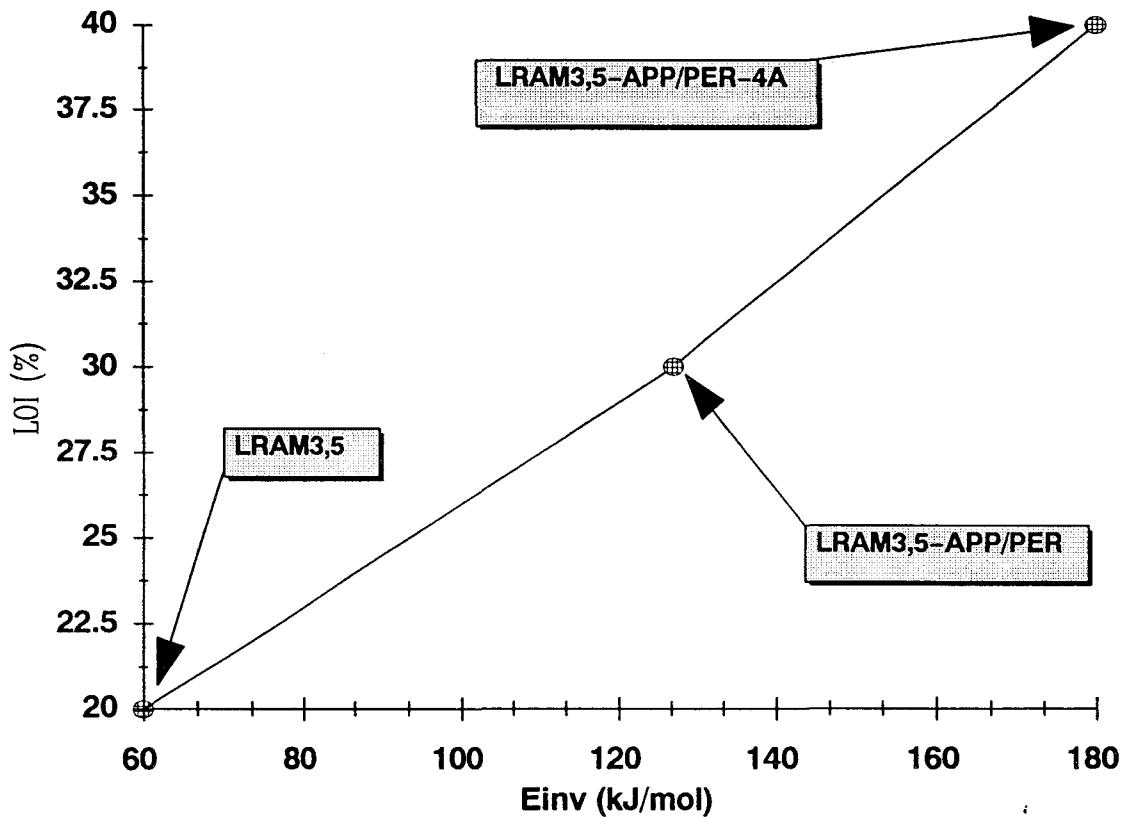


Figure 6 : évolution comparée des LOI et énergies d'activation invariantes.

II-2-2) *Distribution des probabilités associées aux fonctions cinétiques :*

Les distributions des probabilités associées aux fonctions cinétiques sont déterminées en utilisant les valeurs des paramètres cinétiques invariants obtenus précédemment. Les dispersions résiduelles sont calculées sur 15 points ($n=15$) des thermogrammes. Les résultats sont rassemblés dans le *tableau 4*.

Fonctions de dégradation	LRAM3,5			LRAM3,5-APP/PER			LRAM3,5-APP/PER-4A		
	\bar{S}_j^2 ($\times 10^{-5}$)	F_j	P_j (%)	\bar{S}_j^2 ($\times 10^{-5}$)	F_j	P_j (%)	\bar{S}_j^2 ($\times 10^{-5}$)	F_j	P_j (%)
S1	1,2	2,9	4,3	0,2	1,9	13,1	0,05	1	42,2
S2	1,2	2,8	5,43	7,7	83,2	0,0	23,7	449,2	0,0
S3	1,8	4,3	0,8	0,2	1,9	14,5	0,4	7,4	0,0
S4	3,9	9,3	0,0	8988111,0	9,7 10 ⁷	0,0	28744710,0	5,5 10 ⁸	0,0
S5	25,3	60,2	0,0	15601,0	1,7 10 ⁵	0,0	39872,0	7,5 10 ⁵	0,0
S6	27,0	64,3	0,0	21,1	227,9	0,0	34,1	646,8	0,0
S7	26,1	62,2	0,0	0,7	7,3	0,0	0,04	7,4	0,0
S8	25,8	61,5	0,0	0,6	6,1	0,1	0,07	1,2	29,2
S9	0,42	1	82,8	8,0	86,7	0,0	24,3	460,9	0,0
S10	3809,2	2,9 10 ⁵	0,0	40,6	4379,1	0,0	12,5	237,2	0,0
S11	36180,4	2,6 10 ⁶	0,0	19055980	2,1 10 ⁸	0,0	61063481,0	1,2 10 ⁹	0,0
S12	1,5	3,2	3,0	33054,0	3,5 10 ⁵	0,0	84551,1	1,6 10 ⁶	0,0
S13	15,0	52,3	0,0	21,7	234,1	0,0	34,1	646,8	0,0
S14	1,3	4,7	0,5	0,2	2,1	10,5	0,4	7,4	0,0
S15	1,5	13,9	0,0	0,09	1	57,2	0,07	1,3	28,3
S16	0,4	5,3	0,3	8,4	90,1	0,0	25,5	484,6	0,0
S17	2,2	10,1	0,0	0,25	2,7	4,4	0,4	7,4	0,0
S18	0,4	3,4	2,4	5038978,0	5,4 10 ⁸	0,0	161804100,0	3,1 10 ⁹	0,0

Tableau 3 : valeurs des moyennes des dispersions résiduelles et des probabilités pour les systèmes LRAM 3,5, LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

Les histogrammes des distributions des probabilités P_j des trois systèmes sont présentés dans les figures 7, 8 et 9.

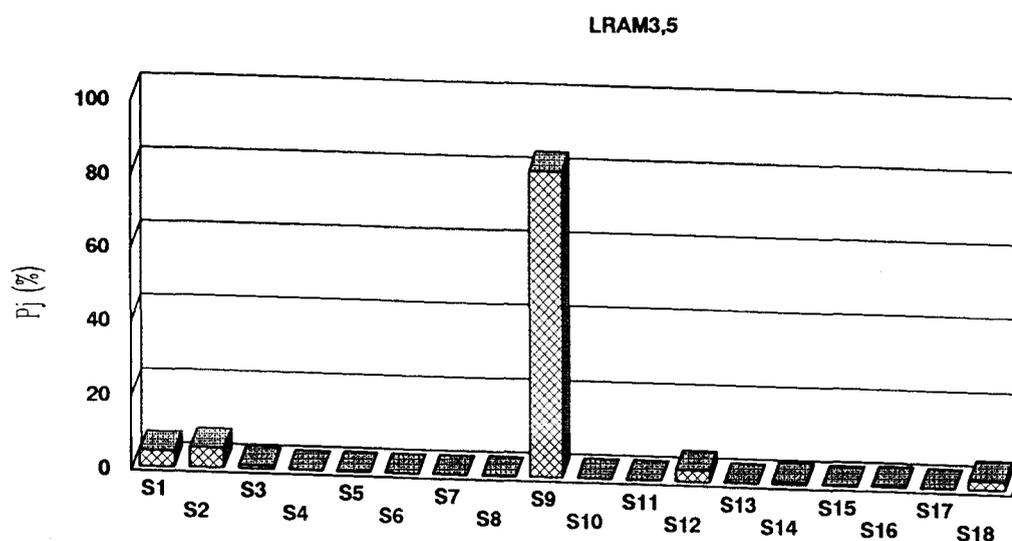


Figure 7 : distribution des probabilités associées aux fonctions de dégradation dans le cas du polymère seul (LRAM3,5).

LRAM3,5-APP/PER

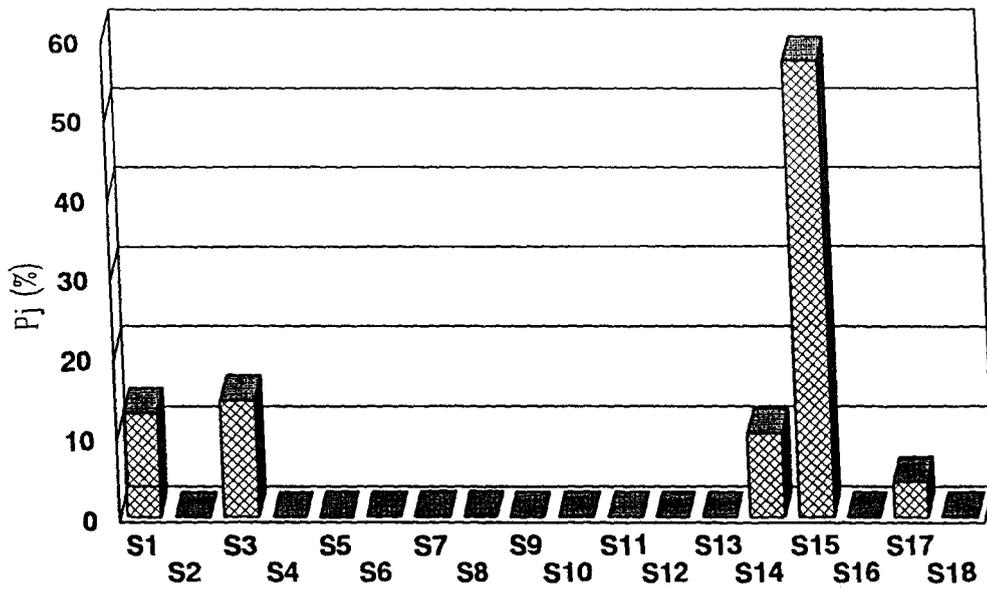


Figure 8 : distribution des probabilités associées aux fonctions de dégradation dans le cas de la formulation LRAM3,5-APP/PER.

LRAM3,5-APP/PER-4A

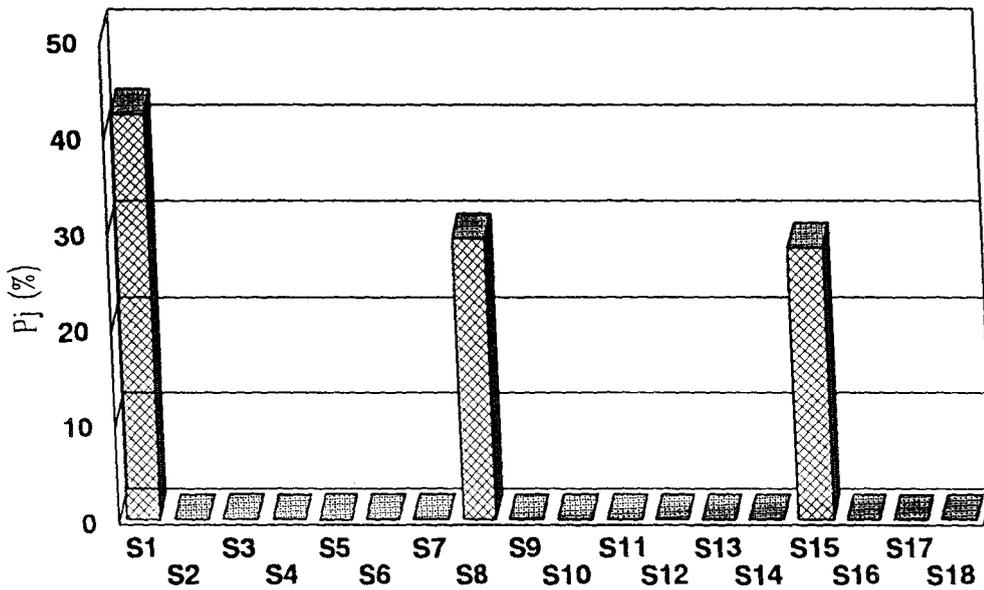


Figure : distribution des probabilités associées aux fonctions de dégradation dans le cas de la formulation LRAM3,5-APP/PER-4A.

Avant de discuter la forme des distributions des probabilités, il est nécessaire de justifier la méthode intégrale choisie. La méthode utilisée pour le calcul des probabilités est sensible à de faibles variations de \bar{S}_j^2 (donc de E_{inv} et A_{inv}). En effet, la fonction de distribution de Fisher $q(F_j)$ (*figure 10*) présente un extremum fin pour une valeur F_j proche de un, donc pour de faibles variations de F_j (voir *tableau 3*), l'aire sous la courbe va varier fortement et les valeurs de P_j pourront être très différentes. Il est donc nécessaire d'obtenir des valeurs de E_{inv} et A_{inv} avec une bonne précision. Une des sources d'erreur est d'utiliser une méthode intégrale qui donne seulement une bonne approximation de $\int_0^T \exp(\frac{-E}{RT}) dT$ (voir partie "*Théorie et Techniques expérimentales*") dans un domaine restreint de valeurs de $\frac{E}{RT}$. A titre d'exemple, la méthode d'ozawa [11] conduit à une approximation de 12% sur $\int_0^T \exp(\frac{-E}{RT}) dT$ pour $\frac{E}{RT}=20$ [12], alors que celle de Coats & Redfern [13] donne 1,3% pour ce même rapport [8]. Ces méthodes ne sont applicables en pratique que lorsque $\frac{E}{RT}$ est inférieur à 40 [9-10] or, dans notre cas, on peut remarquer que les valeurs de $\frac{E}{RT}$ sont souvent proches de 20. La méthode d'approximation de $\int_0^T \exp(\frac{-E}{RT}) dT$ par les polynômes de Luke donne des erreurs toujours inférieures à 0,4 % quelque soit $\frac{E}{RT} \leq 20$ (en particulier, l'erreur est de $6,34 \times 10^{-5}$ pour $\frac{E}{RT} = 20$) [8]. Les remarques montrent l'intérêt d'utiliser la méthode d'intégration par les polynômes de Luke par rapport aux méthodes classiques.

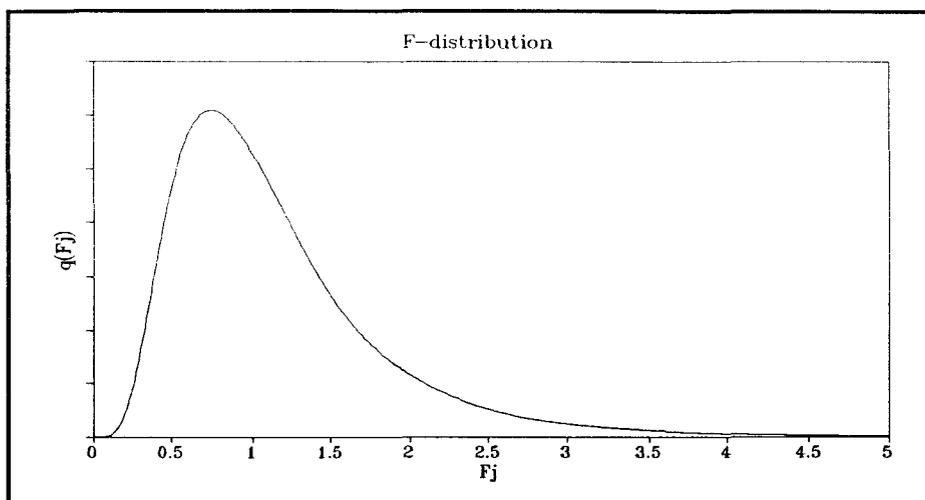


Figure 10 : distribution de Fischer pour des degrés de liberté égaux à 14.

Les distributions des probabilités ne permettent pas de discriminer une seule fonction cinétique. Aussi, il apparaît judicieux d'essayer d'interpréter les résultats en raisonnant par classe de fonctions. Cette approche a été suggérée par Vyazovkin et al [14]. Ils ont raisonné en considérant l'ensemble des fonctions cinétiques utilisées comme un espace et en définissant dans cet espace, plusieurs classes de fonctions. Ils ont démontré que l'espace ainsi formé, pouvait être divisé en des sous-espaces bidimensionnels de quatre classes de fonctions. Il faut toutefois préciser que les Auteurs ont considéré les fonctions cinétiques en analysant leurs expressions mathématiques plutôt que leurs significations physiques. Finalement, les Auteurs ont montré que l'espace entier des fonctions cinétiques peut jouer le même rôle qu'un paramètre ajustable. Les quatre classes de fonctions sont résumées dans le *tableau 5*.

Classe	I	II	III	IV
Fonction de dégradation	S9-S10-S11	S5-S7-S8-S15-S16	S1-S2-S3-S4	S6-S12-S13-S14-S17-S18

Tableau 5 : Distribution des fonctions cinétiques suivant quatre classes.

La première classe regroupe toutes les fonctions cinétiques de diffusion. La seconde classe concerne toutes les fonctions cinétiques de forme générale $(1-\alpha)^p$. En effet, les fonctions référencées S5, S15 et S16 peuvent être considérées comme des cas particuliers des fonctions à ordre de réaction. La troisième classe comprend les fonctions de type Avrami–Erofeev (nucléation et croissance) sauf la fonction S5. La quatrième classe regroupe les fonctions potentielles de forme générale $m\alpha^n$ et la fonction S6 qui peut être considérée comme un cas particulier des fonctions potentielles avec $m = 1$ et $n = 0$.

La somme des probabilités calculées, est présentée dans le *tableau 6*. Il montre que la dégradation du polymère seul suit principalement un mécanisme de diffusion. La fonction de dégradation classique $f(\alpha) = 1-\alpha$, utilisée pour la mesure des calculs des énergies d'activation apparentes des polymères, n'est donc pas applicable dans le cas de LRAM3,5. Dans le cas des polymères ignifugés, les mécanismes de dégradation ne sont plus les mêmes que ceux du polymère seul. Il y a donc des interactions entre la matrice polymère et les additifs. On note aussi que la distribution des probabilités est différente entre les formulations avec ou sans zéolithe ce qui signifie que l'ajout de zéolithe modifie également la dégradation de la formulation LRAM3,5–APP/PER.

Classe	I	II	III	IV
LRAM3,5	83 %	0,4 %	10,6 %	6,5 %
LRAM3,5–APP/PER	~ 0	57,4 %	27,6 %	14,9 %
LRAM3,5–APP/PER–4A	~ 0	57,6 %	42,2 %	0,11 %

Tableau 6 : Somme des probabilités P_j des fonctions de dégradation cinétiques par classe.

La description par classes permet de proposer que la dégradation thermooxydante des formulations est principalement gouvernée par des fonctions du type $(1-\alpha)^n$, lesquelles impliquent une dégradation par des processus de nucléation et croissance. Cependant, les classes III et IV présentent des probabilités non négligeables. Il est

donc nécessaire de s'intéresser aux significations physiques des fonctions les plus probables. Celles-ci présentent toutes un point commun. En effet, elles impliquent que la dégradation des matériaux est gouvernée par la vitesse de formation d'espèces chimiques (espèces résultant de la dégradation du polymère et/ou de la réaction entre les additifs) à la surface de la phase de dégradation. Les fonctions se distinguent ensuite par le fait qu'elles ont des symétries à deux ou trois dimensions et que la nucléation peut se produire en surface.

La dégradation des polymères ignifugés ne peut donc être modélisée par une loi cinétique classique mais peut être décrite par combinaison de plusieurs lois, qui impliquent à la fois des processus de nucléation, des réactions de surface et des réactions d'ordre 2 ou 3. Ceci est parfaitement concevable, car pendant la dégradation thermooxydante d'un système polymère-additifs développant un revêtement intumescent, des phénomènes physicochimiques comme la dépolymérisation, l'ablation et l'oxydation en surface et en volume peuvent avoir lieu.

III– Dégénération des systèmes dans les "conditions du feu" : étude au calorimètre à cône

III-1 Introduction :

Les essais sont effectués au calorimètre à cône sur les systèmes LRAM3,5, LRAM3,5-APP/PER, LRAM3,5-APP/PER-4A. Les échantillons sont conditionnés sous forme de plaques (100 x 100 x 6 mm³) et soumis à une irradiance de 50 kw/m².

Afin de préciser le rôle de la zéolithe, nous avons suivi, en fonction du temps, le flux de chaleur dégagé (rhr), la surface d'extinction spécifique des fumées (sea) et les teneurs en CO et CO₂.

III-2 Résultats et discussion :

III-2-1) Evolution des flux de chaleur dégagés (rhr) :

L'évolution des rhr en fonction du temps (*figure 1*) fait apparaître une nette diminution des valeurs du rhr dans le cas des polymères ignifugés par rapport au polymère seul. La présence des additifs implique donc que les réactions de dégradation des systèmes chargés sont nettement moins exothermiques que celles du polymère seul. Dans le cas des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A, le flux de chaleur dégagée diminue fortement après l'ignition. Cette baisse peut être liée au développement de l'intumescence.

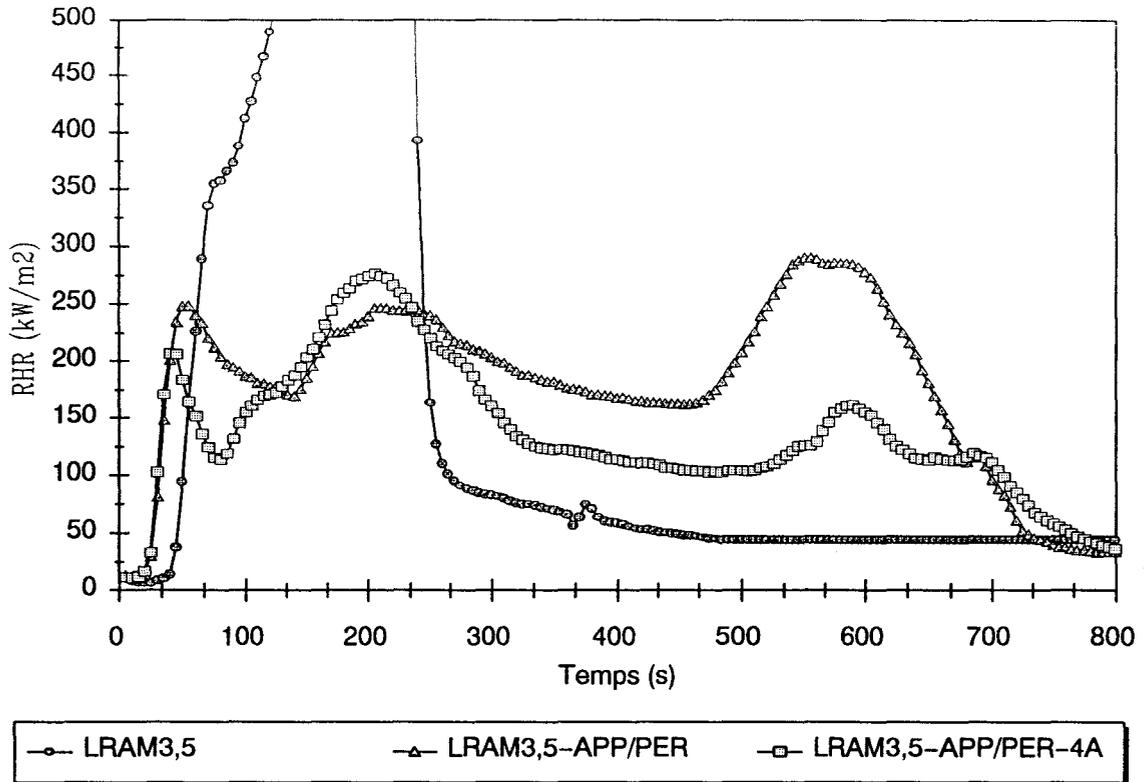
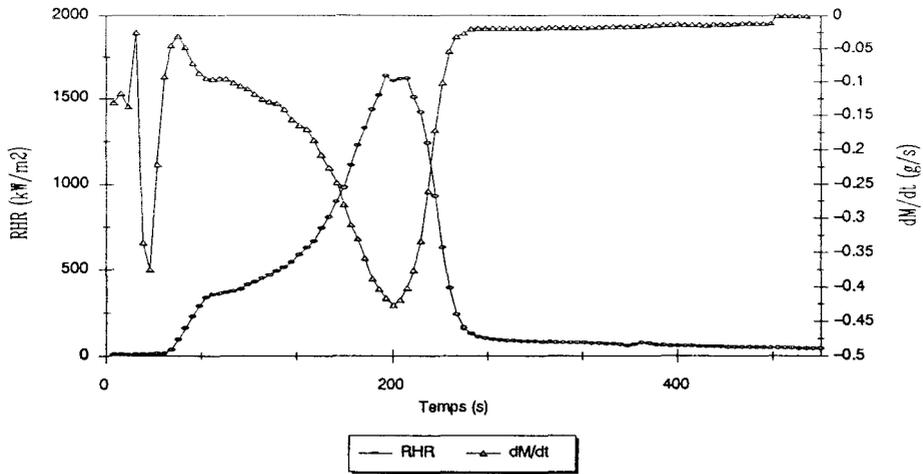
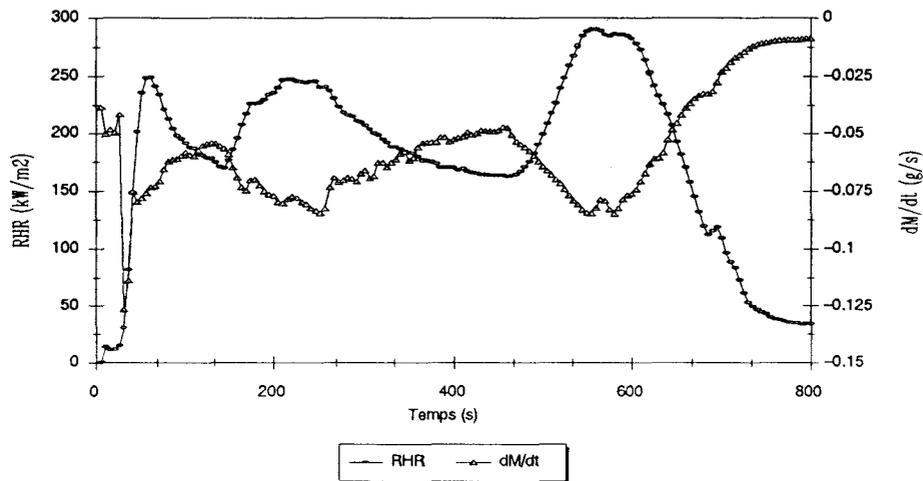


Figure 1 : évolution des valeurs du rhr en fonction du temps des systèmes LRAM3,5, LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

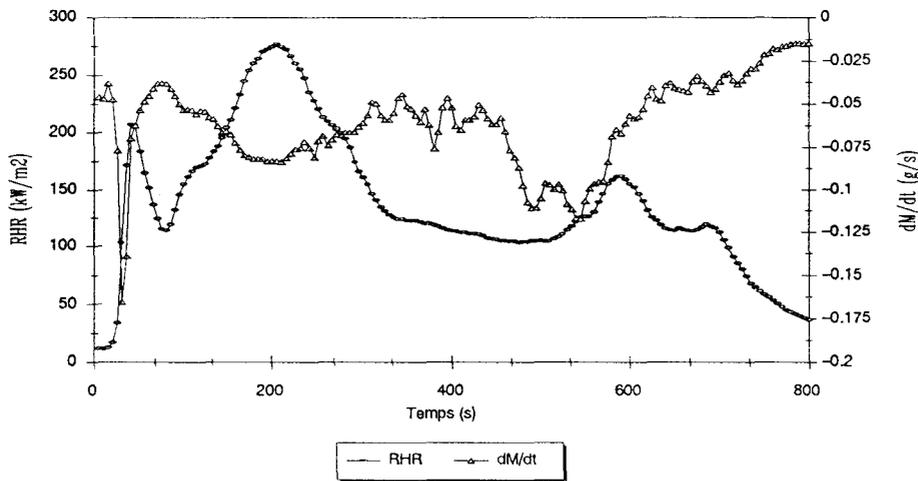
En effet, la superposition des courbes des rhr et des variations de pente de la courbe de perte de masse en fonction du temps (*figure 2*) montre que les valeurs maximales des rhr correspondent aux minima des vitesses de perte de masse. Le deuxième maximum du rhr, observé dans le cas des polymères ignifugés, peut être provoqué par des réactions engendrant la dégradation du revêtement protecteur. Au delà, ce flux diminue de nouveau, ce qui correspond probablement au développement d'un nouveau revêtement qui se dégraderait, lui aussi, par l'intermédiaire d'un ensemble de réactions exothermiques (apparition d'un troisième maximum) (*figure 3*).



(a)



(b)



(c)

Figure 2 : évolution des valeurs du rhr et vitesse de perte de masse en fonction du temps des systèmes LRAM3,5 (a), LRAM3,5-APP/PER (b) et LRAM3,5-APP/PER-4A (c).

On note que si l'évolution des systèmes avec ou sans zéolithe est comparable (augmentation et diminution des flux de chaleur aux mêmes instants), les valeurs des flux de chaleur dégagées sont différentes (*figure 3*). Ces différences deviennent très importantes à partir du moment où il y a formation d'un second revêtement protecteur ($300 < t < 500$ s). A titre d'exemple, au temps $t = 600$ s, le flux de chaleur passe d'environ 150 kW/m^2 pour le système avec zéolithe à 300 kW/m^2 pour le système sans zéolithe. Ces résultats impliquent donc que la nature des revêtements protecteurs formés est très différente.

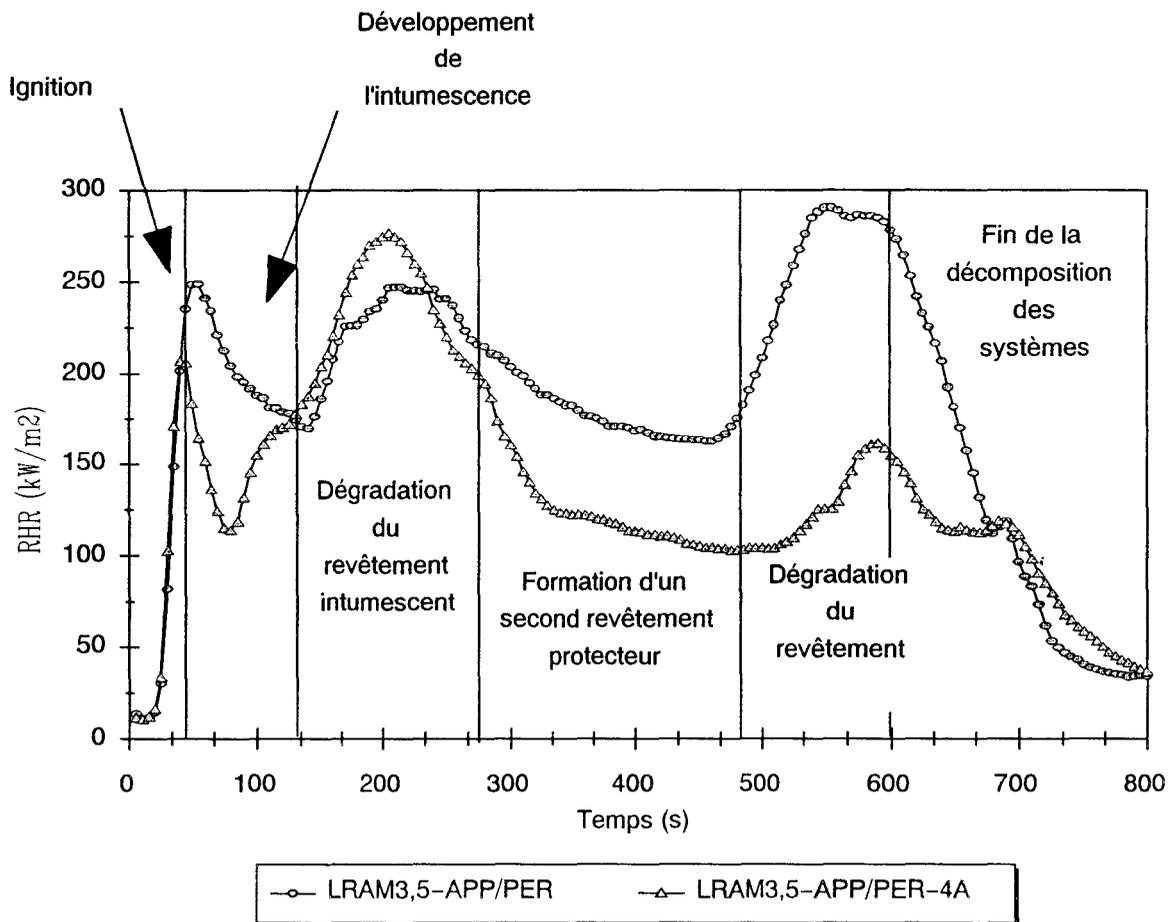


Figure 3 : interprétation de l'évolution des valeurs du rhr en fonction du temps des systèmes LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

Pour préciser ces hypothèses, les évolutions de la chaleur totale émise (THE) sont tracées en fonction du temps (*figure 4*) avec $THE(t) = \int_0^t rhr(t) dt$.

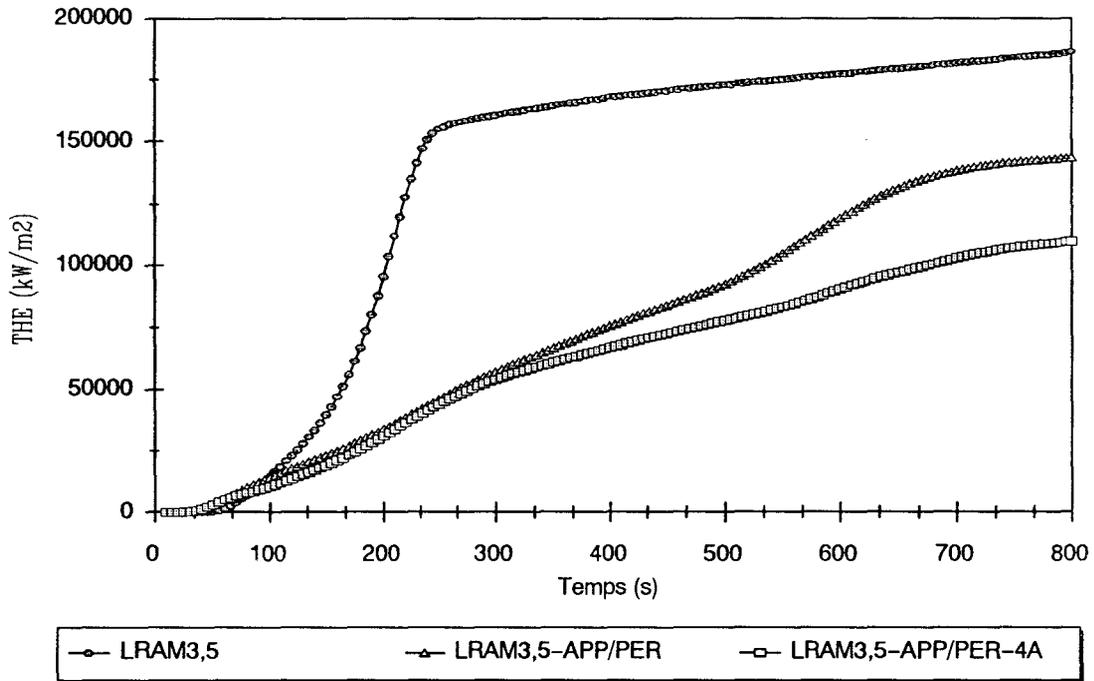


Figure 4 : évolution des valeurs de THE en fonction du temps des systèmes LRAM3,5 , LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

Il apparaît que les valeurs des THE des formulations ignifugées ne rejoignent jamais la valeur du THE du polymère seul. Ainsi, pour les polymères ignifugés, il y a en plus d'un "retard" à la combustion, création dans les "conditions du feu" de nouveaux matériaux stables thermiquement. Ces courbes mettent aussi en évidence que la présence de zéolithe oriente différemment la dégradation des formulations. En effet, on observe que jusqu'à environ 300 s, les chaleurs totales émises sont identiques, au delà, elles diffèrent nettement. Dans le cas de la formulation avec zéolithe, les valeurs de THE croissent

lentement entre 300 et 800 s et la pente de la courbe reste globalement constante. Dans le cas de la formulation sans zéolithe, un changement de pente est observé entre 450 et 600 s. Il peut être corrélé à un changement du mode de dégradation du système. Ces résultats montrent donc qu'en présence de zéolithe, il y a formation d'un matériau plus stable qui agit comme "système relais" du système APP/PER.

III-2-2) *Evolution de la surface d'extinction spécifique (sea) :*

La surface d'extinction spécifique (sea), les vitesses et les volumes de production de fumées (RSP et VSP respectivement) sont déterminés à l'aide du coefficient d'extinction spécifique déterminé par l'atténuation de l'intensité du faisceau laser.

a) Surface d'extinction spécifique :

Les évolutions des surfaces d'extinction spécifiques pour les trois systèmes étudiés sont présentées *figure 5*. Les systèmes LRAM3,5 et LRAM3,5-APP/PER présentent une augmentation des valeurs de la surface d'extinction jusqu'à environ 50 s puis ces valeurs restent constantes dans le temps ($\sim 550 \text{ m}^2/\text{kg}$ pour LRAM3,5-APP/PER et $\sim 300 \text{ m}^2/\text{kg}$ pour LRAM3,5). Le système LRAM3,5-APP/PER-4A a un comportement différent. Les valeurs des surfaces d'extinction passent par un maximum entre 50 s et 90 s (période pendant laquelle se développe le phénomène d'intumescence). Ces résultats impliquent que les caractéristiques physicochimiques du revêtement intumescent sont différentes selon la présence ou non de zéolithe.

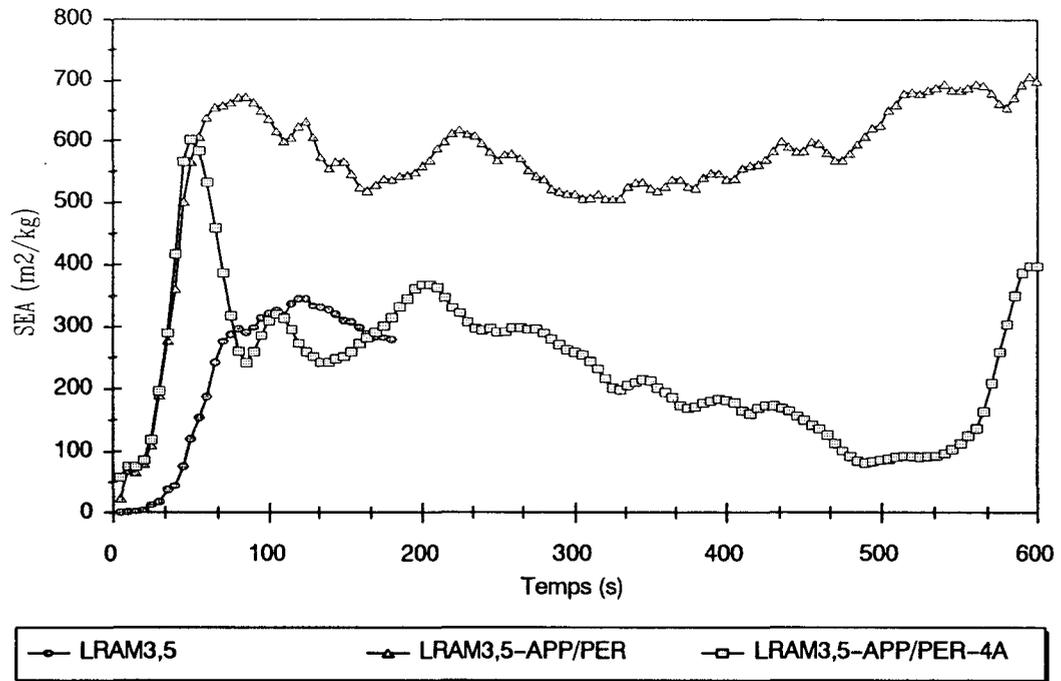


Figure 5 : évolution des valeurs de sea en fonction du temps des systèmes LRAM3,5, LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

b) vitesse et volume de production de fumées :

A l'aide des fichiers des données brutes, nous avons accès en particulier, au coefficient d'extinction spécifique K en fonction du temps. Ce coefficient permet les calculs de la vitesse et du volume de production de fumées. Le débit massique des gaz de sortie \dot{m}_e (1) a pour expression (voir partie "Théorie et Techniques expérimentales") :

$$\dot{m}_e = C \sqrt{\frac{\Delta P}{T_e}} \quad (1)$$

où C : constante d'appareillage,

ΔP : différence de pression entre l'entrée et la sortie du Venturi,

T_e : température en sortie du conduit d'évacuation.

Le débit volumique des fumées peut s'écrire sous la forme (2) :

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}_e}{\rho(T)} \quad (2)$$

où $\rho(T)$: masse spécifique de l'air en fonction de la température.

Dans l'expression (2), on considère que le débit gazeux de sortie est majoritairement constitué d'air ce qui est justifié dans la mesure où dans les conditions de l'analyse, nous travaillons en convection forcée ce qui assure un renouvellement constant des gaz.

On en déduit la vitesse de production de fumées (RSP) (3) :

$$\boxed{\text{RSP} = K \times \dot{V}} \quad (3)$$

Le coefficient d'extinction K est calculé à partir de la loi de Beer – Lambert (4) telle que :

$$K = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (4)$$

où le rapport $\frac{I}{I_0}$ définit le rapport d'intensité du faisceau transmis sur faisceau incident et

L la longueur du trajet optique (défini par le constructeur). Le volume de production de fumées s'exprime par (5) :

$$\text{VSP} = \dot{V} \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \quad (5)$$

d'où en combinant (4) et (5) on obtient (6) :

$$\boxed{VSP = \dot{V}(1 - e^{-KL})} \quad (6)$$

Les courbes des évolutions des RSP et VSP en fonction du temps sont présentées figures 6 et 7.

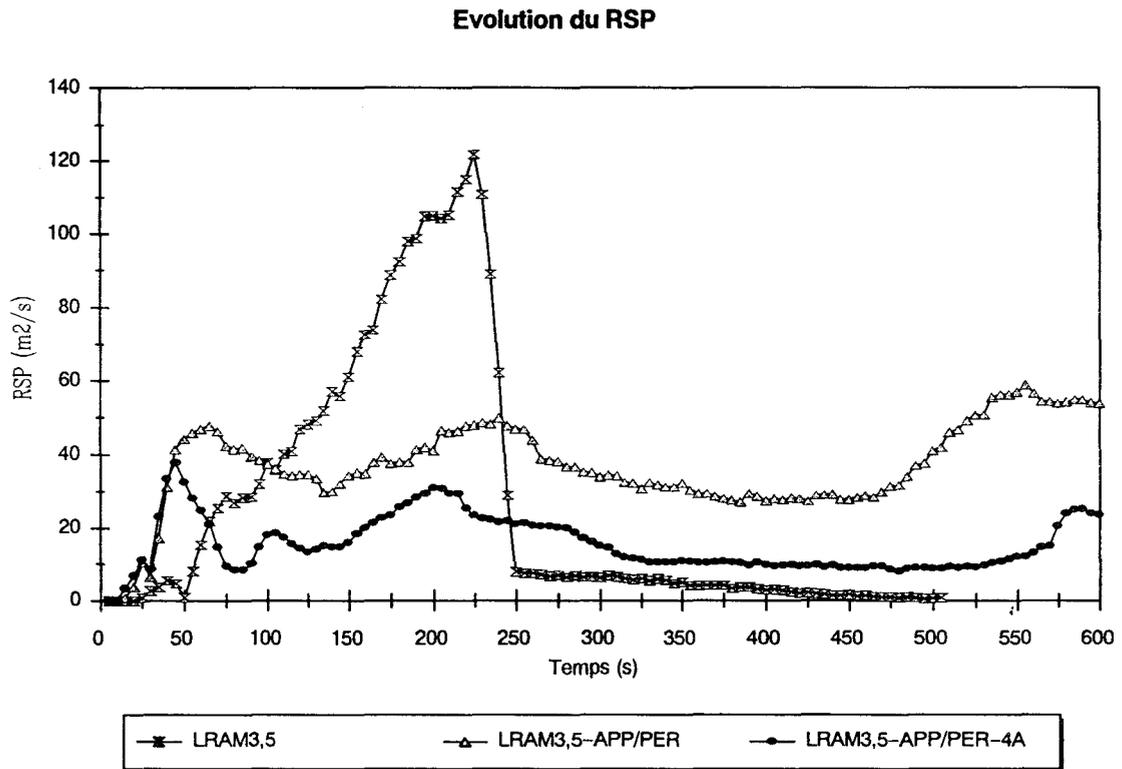


Figure 6 : évolution des valeurs de la vitesse de production de fumée en fonction du temps des systèmes LRAM3,5, LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

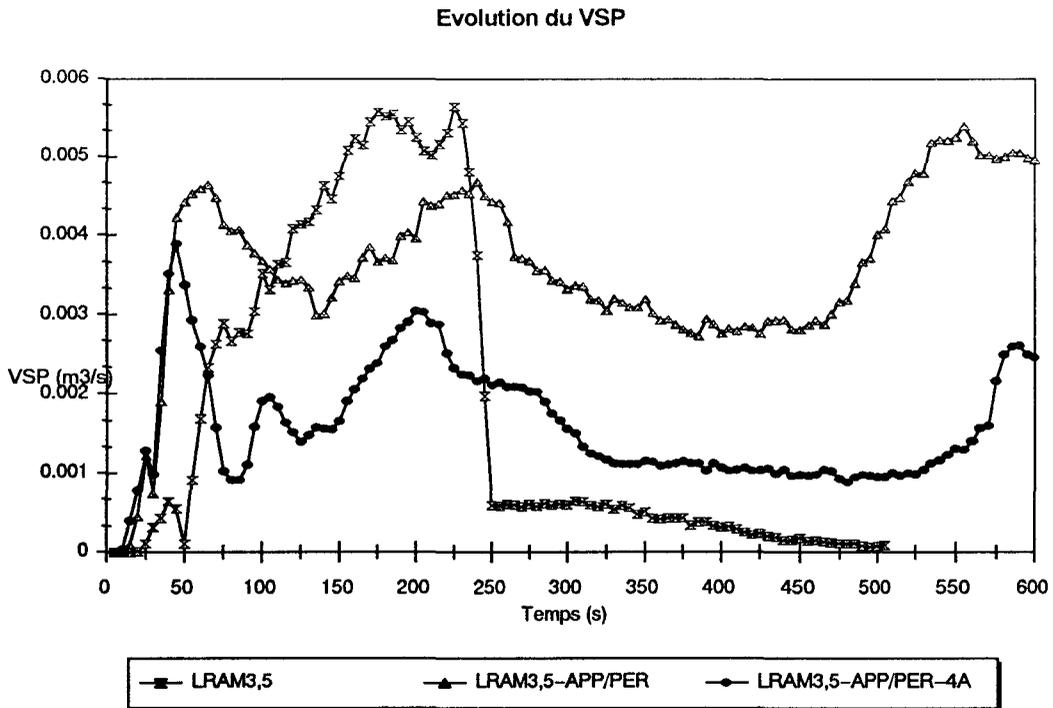


Figure 7 : évolution des valeurs du volume de production de fumée en fonction du temps des systèmes LRAM3,5, LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

Dans les deux cas, elles présentent des allures similaires et montrent que la formulation avec zéolithe produit nettement moins de fumées que le polymère seul ou le système LRAM3,5-APP/PER, ce qui est un objectif essentiel au niveau de la sécurité.

III-2-3) Evolution des quantités dégagées de dioxyde et monoxyde de carbone :

La comparaison des évolutions est réalisée à partir des valeurs de CO et CO₂ directement enregistrées par les analyseurs (*figures 8 et 9*). Pour le polymère seul, les pics du CO et du CO₂ sont importants. Cette observation montre que les taux de CO et CO₂ émis par LRAM3,5 sont très supérieurs à ceux émis par les formulations ignifuges. Il apparaît ainsi que les polymères ignifugés par APP/PER et APP/PER-4A ont une toxicité moindre vis-à-vis du monoxyde de carbone en cas d'incendie.

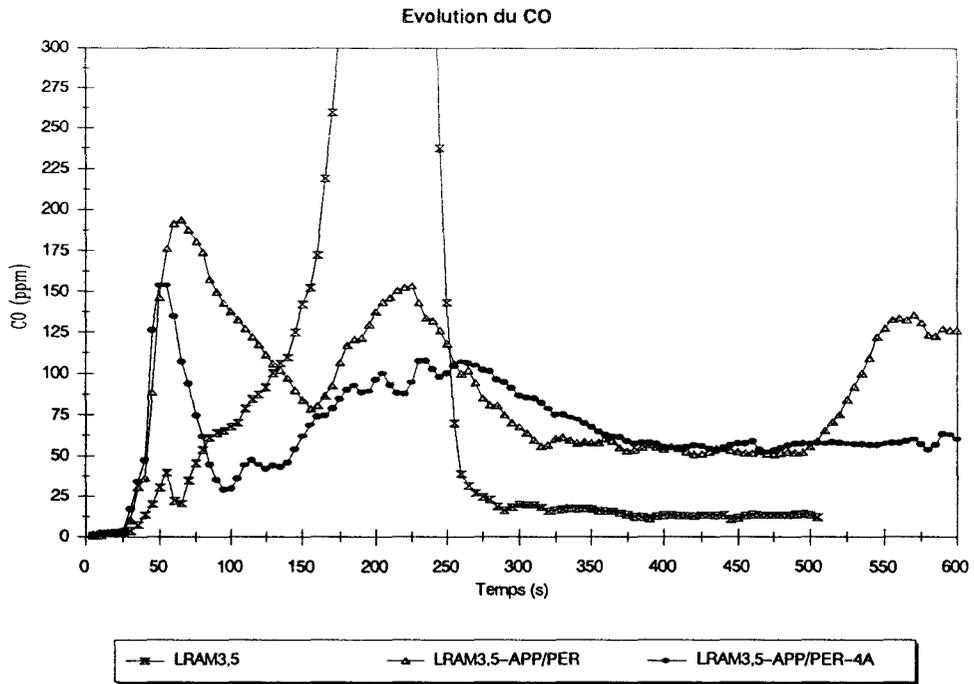


Figure 8 : évolution des teneurs en CO en fonction du temps des systèmes LRAM3,5, LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

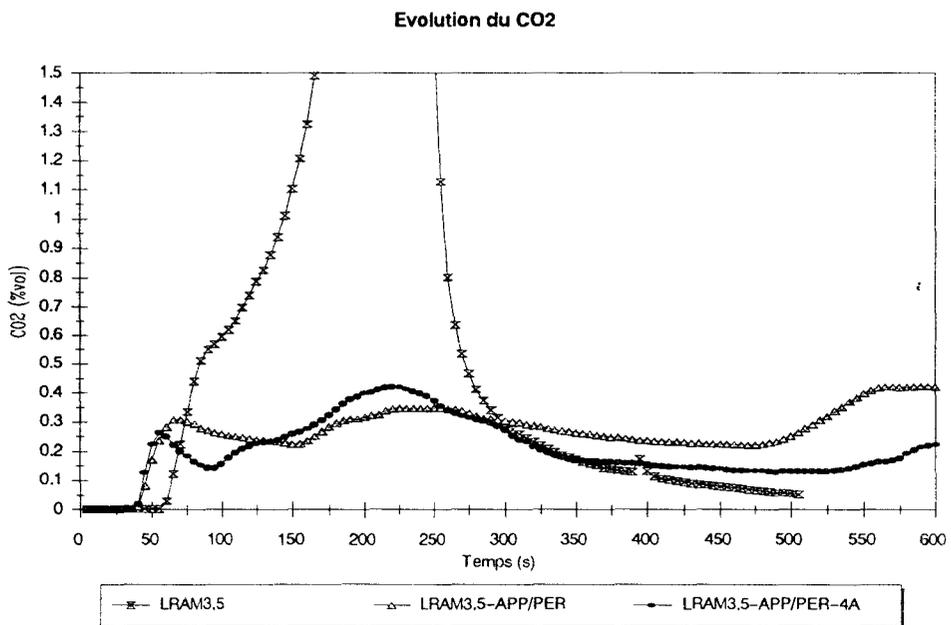


Figure 9 : évolution des teneurs en CO₂ en fonction du temps des systèmes LRAM3,5, LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

CONCLUSION

L'étude met en évidence l'influence de la réactivité des comonomères sur le comportement thermique des formulations qui correspond à ce que l'on peut appeler un "effet de matrice". Elle montre par ailleurs la participation de l'oxygène dans la formation du revêtement intumescent.

Une corrélation entre les performances "retard au feu" des systèmes (sur la base de la mesure du LOI) et les énergies d'activation invariantes de ceux-ci est mise en évidence par la méthode IKP. Cette dernière peut donc être utilisée, dans le cas d'un système intumescent, pour prévoir le comportement au feu des formulations et constituer des classes de matériau suivant leurs énergies d'activation invariantes. Elle permet aussi de préciser le rôle de la zéolithe dans les mécanismes de formation et les processus de dégradation du revêtement intumescent. Elle montre que l'ajout de zéolithe ralentit la vitesse de dégradation du bouclier protecteur. La modélisation de la dégradation des formulations met en évidence, d'une part, des interactions entre les additifs et la matrice et d'autre part, un changement des modes de dégradation de la formulation LRAM3,5-APP/PER avec l'ajout de zéolithe.

L'évaluation des formulations au calorimètre à cône permet de confirmer ces résultats. Elle montre une orientation différente de la dégradation du système en présence de zéolithe. Cette présence permet par ailleurs, d'abaisser les teneurs en CO et CO₂, ainsi que la vitesse de production de fumées, ce qui diminue la toxicité des produits de dégradation.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- A. Tack, "Developments in Polymer Stabilisation", pp 155, (Edité par G. Scott), Appl. Sci., Londres (1982).
- 2- D.W Van Krevelen, "Comprehensive Chemical Kinetics", pp 347, (Edité par C.H. Bamford & C.F.H. Tipper), Elsevier, New-York (1975).
- 3- G. Montaudo, E. Scamporino, C. Puglisi et D. Vitalini, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 1449 (1985).
- 4- N.K. Jha, P. Bajaj, A.C. Misra et P.L. Mauria, *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 4393 (1986).
- 5- S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras et Y. Schmidt, *J. Chim. Phys.* **89**, 1835 (1992).
- 6- S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras, Y. Schmidt et J.M. Leroy, *Makrom. Chem.*, sous presse, (1993).
- 7- S. Bourbigot, R. Delobel et M. Le Bras, *J. Chim. Phys.*, sous presse (mémoire n°2169), (1993).
- 8- G.I. Senum et R.T. Yang, *J. Therm. Anal.* **11**, 445 (1977).
- 9- A.I. Lesnikovich, S.V. Levchik et V.G. Guslev, *Thermochim. Acta* **77**, 357 (1984).
- 10- D.M. Himmelblau, "*Process Analysis by Statistical Methods*", (Edité par Wiley), New-York (1970).
- 11- T. Ozawa, *Bull. Soc. Japn* **38(11)**, 1881 (1965).
- 12- J. H. Flynn, *J. Therm. Anal.* **27**, 95 (1983).
- 13- A.W. Coats et J.P. Redfern, *Nature* **201**, 68 (1964).
- 14- S.V. Vyazovkin et A.I. Lesnikovich, *J. Therm. Anal.* **32**, 249 (1987).

CHAPITRE III : *ETUDE SPECTROCHIMIQUE*

INTRODUCTION

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

Plus récemment, des mélanges d'additifs conduisant à un matériau intumescent ont été proposés pour optimiser ou assurer la protection des polymères, en particulier des polymères thermoplastiques, lorsque ceux-ci sont ou ne sont pas auto-intumescent [1-2-3-4]. Une analyse bibliographique montre que les différents systèmes intumescents utilisés associent généralement un acide phosphorique (ou polyphosphorique) ou ses sels à un polyol [1-4-5-6-7].

La protection d'une formulation "retard au feu" par développement d'un phénomène d'intumescence peut être corrélée, dans un premier temps, à la conductibilité thermique

du bouclier protecteur qui se forme sur la surface du matériau. En effet, la théorie de l'ignition thermique [8] indique que le délai d'induction pour l'ignition est proportionnel à cette conductibilité. Par ailleurs, la relation de Kumar [9] permet de proposer que la vitesse pondérale de combustion est une fonction de la racine carrée de la conductibilité. La valeur exacte de la conductibilité thermique d'un revêtement protecteur dépend de nombreux facteurs, en particulier du degré d'avancement du processus intumescent et de la composition du revêtement. Elle ne peut pas, bien sûr, être connue précisément dans les conditions de la combustion. En première approximation, il pourrait être admis que cette valeur est, dans les cas particuliers des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A, celle du matériau formé respectivement au cours de la dégradation des systèmes APP/PER et APP/PER-4A.

Les performances "retard au feu" sont conditionnées par la "qualité" de la structure intumescence et en particulier, de ses caractéristiques physicochimiques. On peut considérer que le revêtement protecteur se forme à la fois à partir des additifs et du polymère ou ses produits de dégradation. Les études des deux précédents chapitres montrent l'importance de la zéolithe dans l'amélioration des performances. Nous nous attacherons donc à caractériser les structures intumescences et en particulier, le rôle de la zéolithe dans le processus "retardant de flamme".

L'étude est menée en utilisant les spectroscopies : infra-rouge, Raman, RMN du solide (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{29}Si , ^{27}Al) et RPE. Dans un premier temps, l'étude est abordée d'un point de vue chimique pour comprendre le rôle de la matrice polymère dans la formation du revêtement intumescent. La comparaison des systèmes avec ou sans zéolithe permet de plus, de caractériser les espèces actives lors de la formation du bouclier protecteur et de discuter la réactivité de celles-ci dans les deux formulations.

Dans un deuxième temps, une étude des revêtements intumescents est menée par RMN du solide basse résolution afin de relier les propriétés structurales et les performances "retard au feu" des systèmes. Finalement, un mécanisme permettant de rendre compte des étapes de formation et de dégradation du matériau intumescent est proposé.

I- Etude spectroscopique des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A et de leurs additifs

I-1 Introduction :

L'étude spectrochimique est menée sur les systèmes d'additifs APP/PER et APP/PER-4A, ainsi que sur les formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A, aux différentes températures caractéristiques définies par analyse thermogravimétrique. La caractérisation des additifs seuls permet, dans un premier temps, de comprendre les mécanismes réactionnels conduisant au revêtement intumescent et le rôle de la zéolithe dans ces mécanismes. Dans un deuxième temps, la caractérisation des formulations Polymère-Additifs permet de préciser le rôle du polymère dans la formation du bouclier protecteur et ainsi, de comprendre l'effet de matrice et le rôle de la zéolithe dans l'augmentation des propriétés "retard au feu".

I -2 Définition des températures caractéristiques :

L'évolution du comportement thermique des systèmes d'additifs APP/PER et APP/PER-4A est étudiée [14-15] par analyse thermogravimétrique . Les courbes ATG présentées *figure 1* montrent des comportements différents. Le système APP/PER semble plus stable que le système APP/PER-4A jusqu'à une température voisine de 500°C, il se dégrade ensuite rapidement jusqu'à 600°C pour former un résidu stable de l'ordre de 8 % entre 600 et 650°C, alors que le système APP/PER-4A ne se dégrade rapidement que vers 550°C pour former un résidu stable de l'ordre de 30 % entre 600 et 650°C. La zéolithe conduit

donc à la formation d'un résidu charbonneux plus stable à haute température que celui formé dans le cas du système APP/PER.

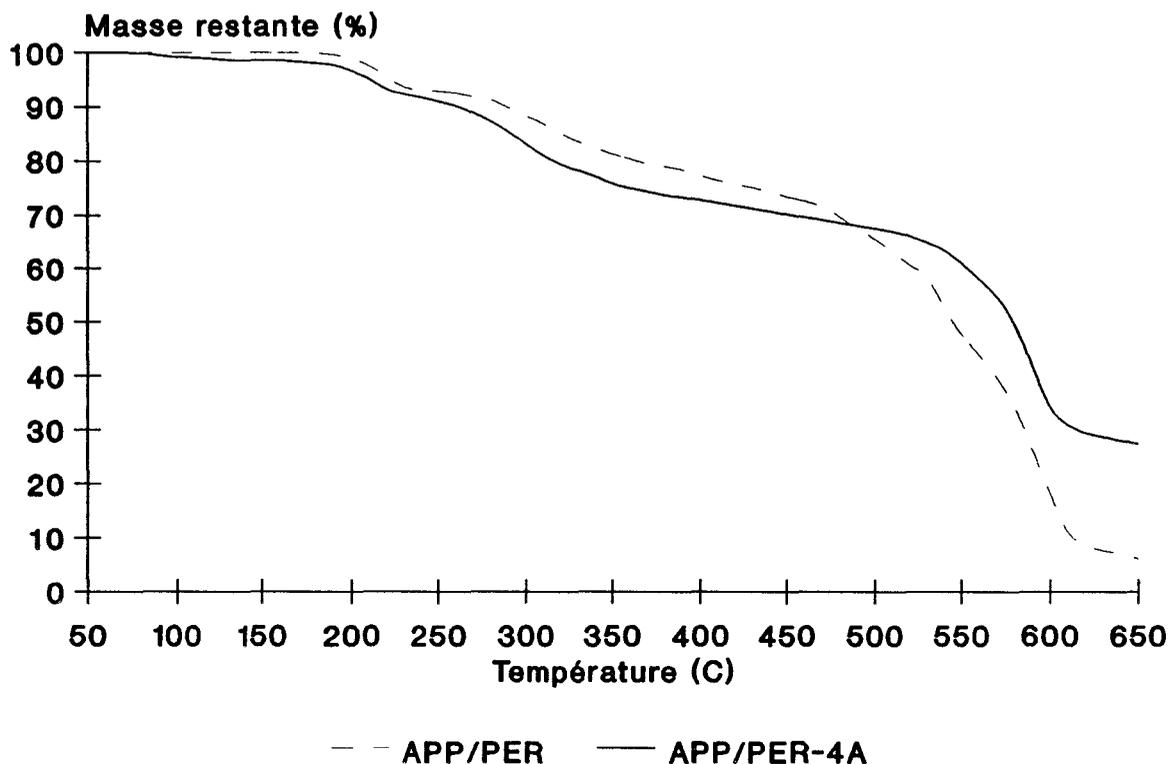


Figure 1 : courbes ATG sous air des systèmes APP/PER et APP/PER-4A.

Une évolution similaire est observée avec les formulations contenant le polymère (figure 2). On note cependant, que pour les températures inférieures à 550°C, la dégradation des deux formulations semble identique. La présence d'additifs augmente la stabilité thermique du polymère.

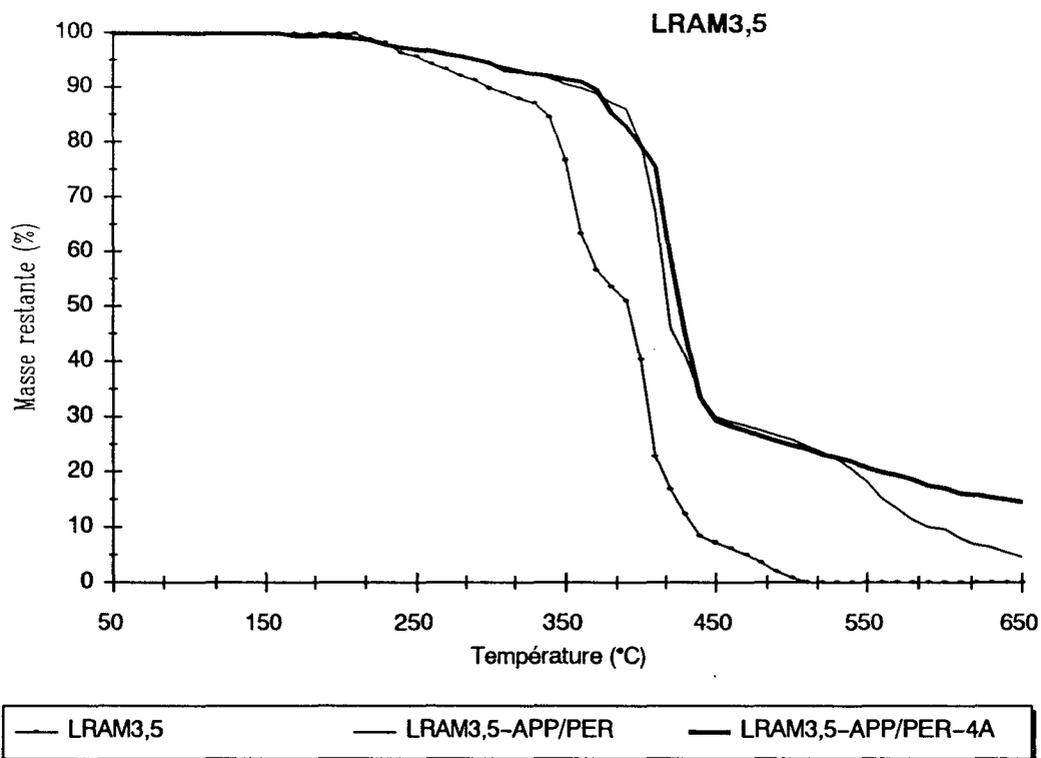


Figure 2 : courbes ATG sous air des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

Les températures caractéristiques sont définies à partir de la courbe de différence de masse entre les thermogrammes expérimental et théorique pour le système APP/PER. Cette courbe présentée *figure 3* met en évidence quatre zones de températures caractéristiques :

- à partir de 190°C, il y a réaction entre les additifs et formation d'esters d'orthophosphates [14], précurseurs du bouclier charbonné protecteur.
- entre 280°C et 350°C, le processus de dégradation est ralenti et le revêtement intumescent se développe.

- entre 350°C et 430°C, le revêtement intumescent se dégrade.
- entre 430°C et 560°C, la cinétique de dégradation du revêtement intumescent est ralentie.

Les températures d'étude choisies sont donc 280, 350, 430 et 560°C pour les deux systèmes d'additifs et les deux formulations Polymère-Additifs.

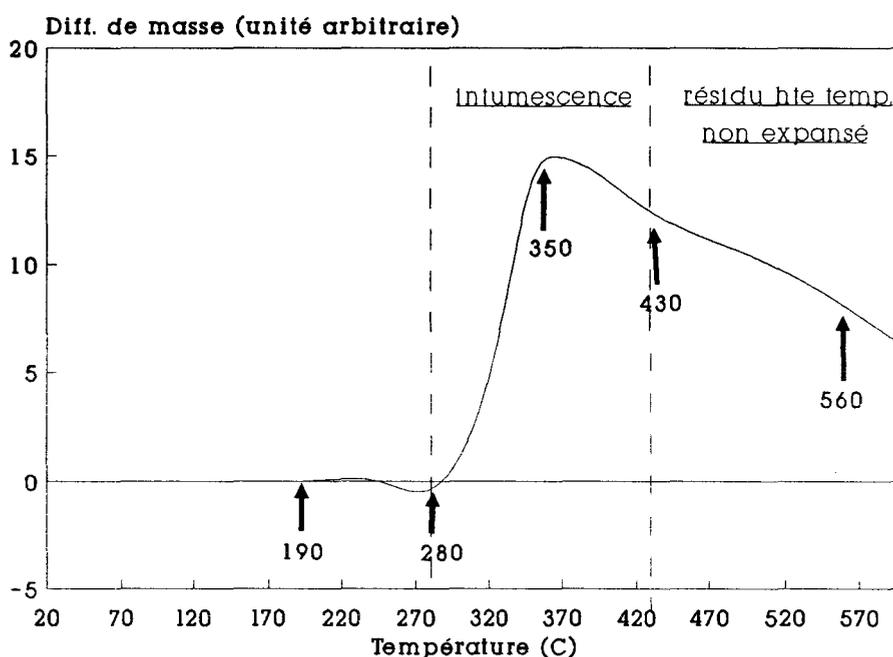


Figure 3 : courbe de différence de masse du système APP/PER.

I- 3 Analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire est réalisée sur les revêtements intumescent formés à la surface des matériaux, afin de pouvoir interpréter les analyses spectrochimiques faites dans la suite du travail. Les *tableaux 1 et 2* présentent respectivement les résultats obtenus pour les additifs et les formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

ATOMES	APP/PER				APP/PER-4A			
	Température (°C)				Température (°C)			
	280	350	430	560	280	350	430	560
C (% mol)	1,1	2,1	1,9	3,1	1,3	0,9	0,4	0,07
H (% mol)	3,8	3,5	3	2,4	3,3	3,7	2,4	1,8
N (% mol)	0,62	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,09	0,008
O (% mol)	31,4	2,5	2,7	2,1	3,5	3,9	4,2	4,8
P (% mol)	0,8	0,7	0,8	0,6	0,4	0,4	0,6	0,4
Si (% mol)	--	--	--	--	0,03	0,04	0,05	0,1
Al (% mol)	--	--	--	--	0,02	0,007	0,02	0,005
Na (% mol)	--	--	--	--	0,01	0,03	0,003	0,05

Tableau 1 : composition chimique des systèmes APP/PER et APP/PER-4A traités thermiquement.

ATOMES	LRAM3,5-APP/PER				LRAM3,5-APP/PER-4A			
	Température (°C)				Température (°C)			
	280	350	430	560	280	350	430	560
C (% mol)	4,7	3	1	1	5,1	3,3	1,2	0,9
H (% mol)	10,6	5,1	4,3	1,9	10,7	4,7	3	3,4
N (% mol)	0,1	0,1	0,02	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1
O (% mol)	1,4	2,5	3,8	3,9	1,1	2,4	3,8	3,7
P (% mol)	0,2	0,4	0,6	0,7	0,2	0,4	0,5	0,7
Si (% mol)	--	--	--	--	0,008	0,03	0,04	0,005
Al (% mol)	--	--	--	--	0,007	0,01	0,01	0,001
Na (% mol)	--	--	--	--	0,006	0,008	0,03	0,003

Tableau 2 : composition chimique des revêtements intumescentés issus des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

Les évolutions des rapports molaires P/C et N/C, en fonction de la température, sont présentées *figures 1, 2, 3 et 4*. Il est intéressant de remarquer que les évolutions obtenues à partir des additifs et des formulations sont différentes. Cela semblerait donc indiquer une influence du polymère dans la formation du revêtement protecteur. On note aussi, l'influence de la zéolithe sur les évolutions des différents rapports, ce qui tenderait à montrer la formation et/ou la stabilisation d'espèces différentes au sein du revêtement. Enfin, on trouve de l'azote dans toutes les formulations et donc, on doit stabiliser l'ammonium de l'APP et/ou créer de nouvelles espèces azotées. En effet, l'APP se sublime aux environs de 250°C en dégageant de l'ammoniac. L'ammoniac peut réagir et former des espèces de type amines, amides, hétérocycles azotés, Ce dernier point devra être précisé par nos analyses spectrochimiques.

Evolution du rapport P/C (figures 1 et 2) :

La présence de la zéolithe dans le cas des additifs seuls, privilégie la stabilisation des espèces phosphorés. Dans le cas des formulations, on observe que la présence de zéolithe favorise cette fois le maintien des espèces carbonées. Ce résultat suggère que les espèces phosphorées stables, formées par réaction entre les additifs, vont conduire à la stabilisation du polymère.

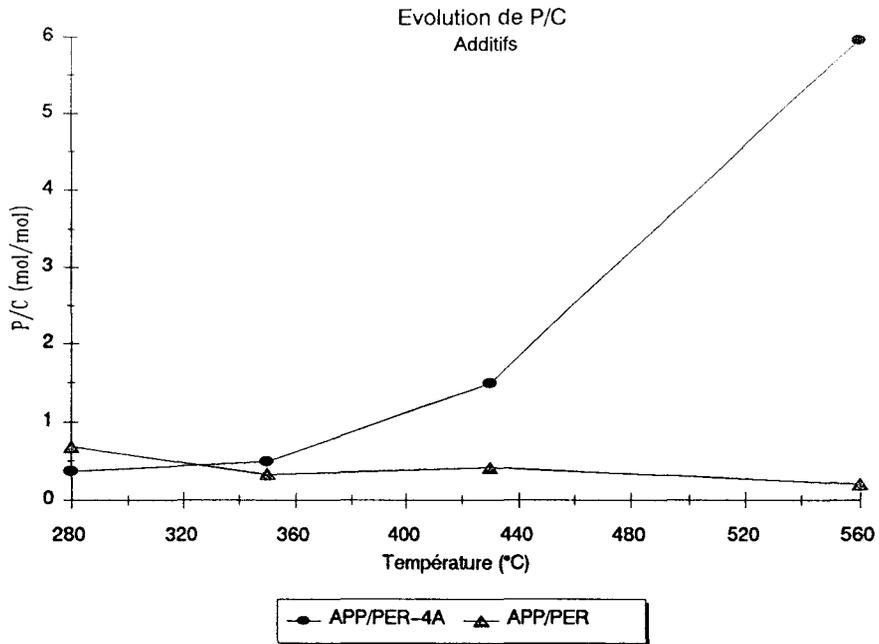


Figure 1 : évolution du rapport P/C fonction de la température des systèmes APP/PER et APP/PER-4A.

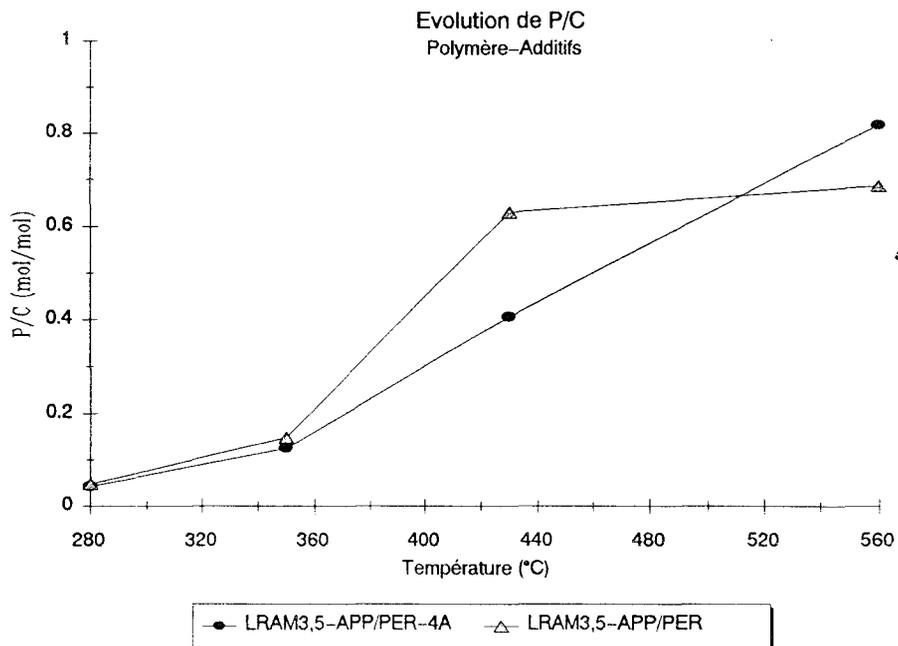


Figure 2 : évolution du rapport P/C fonction de la température des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

Evolution du rapport N/C (figures 3 et 4) :

Les courbes montrent deux comportements différents. Dans le cas des additifs, le maintien des espèces carbonées est favorisé par rapport aux espèces azotées alors que dans le cas des formulations Polymère–additifs, on tend à favoriser le maintien des espèces azotées par rapport aux espèces carbonées. Ceci suggère que le polymère oriente les réactions pour former des dérivés azotés par réaction de l'ammoniac (formé par réaction entre les additifs) sur, par exemple, les fonctions anhydride maléïque du polymère.

Pour conclure, cette étude a permis de confirmer l'interaction entre le polymère et les additifs et que le revêtement intumescent ne se développe pas seulement à partir de ces derniers pour assurer la protection du matériau. Elle montre aussi, que la présence de zéolithe limite la dégradation du polymère.

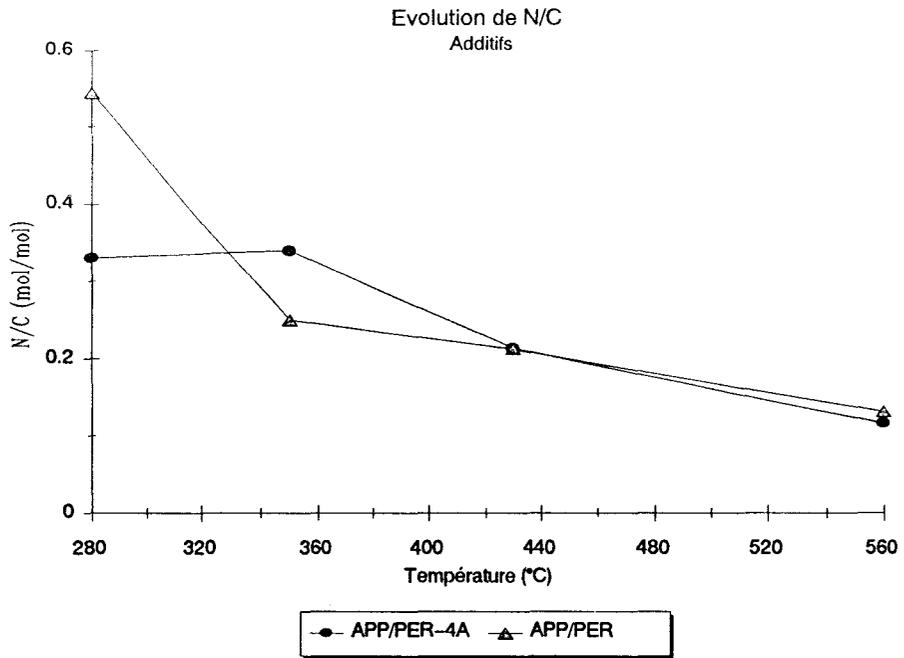


Figure 3 : évolution du rapport N/C fonction de la température des systèmes APP/PER et APP/PER-4A.

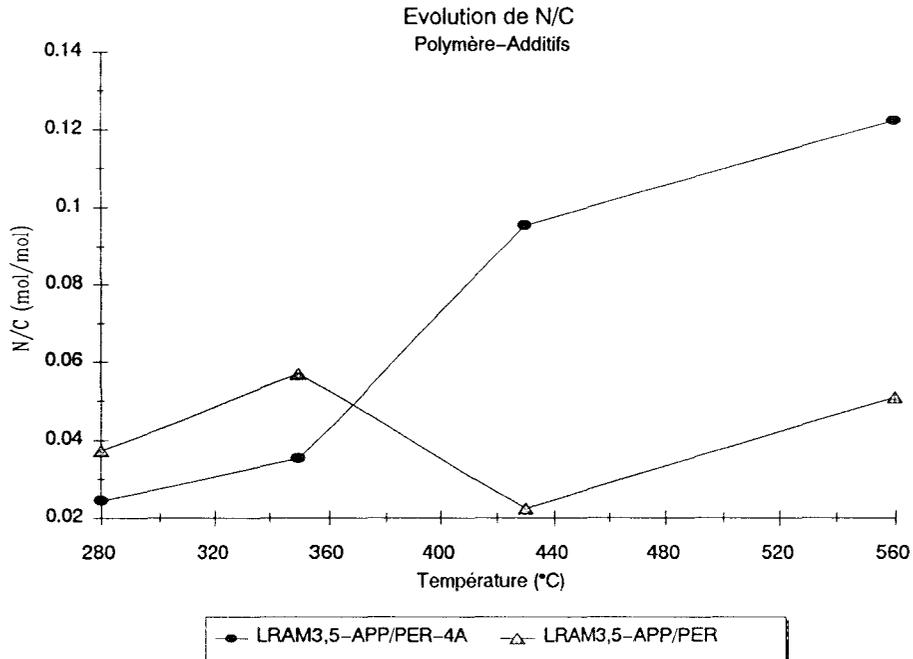


Figure 4 : évolution du rapport P/N fonction de la température des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

I-4 Etude par spectroscopie infra-rouge :

L'étude par spectroscopie infra-rouge est menée sur les systèmes d'additifs APP/PER et APP/PER-4A ainsi que sur les formulations traitées thermiquement aux températures caractéristiques. Les spectres des additifs sont présentés *figures 1, 2, 3 et 4* pour des longueurs d'onde comprises entre 850 et 1350 cm^{-1} et ceux des formulations dans les zones 850–1350 cm^{-1} et 2500–3700 cm^{-1} . La gamme spectrale 850–1350 cm^{-1} correspond aux zones d'absorption typiques des différentes liaisons P–O et permet de caractériser d'une part, les espèces phosphates et d'autre part, de mettre en évidence la présence d'une structure de type phosphocarboné au sein des matériaux (*tableau 1*). La gamme spectrale 2500–3700 cm^{-1} est une zone d'absorption des groupements aliphatiques ce qui permettra de définir leur domaine de stabilité et de montrer une éventuelle participation de la matrice polymère dans le revêtement intumescent (*tableau 2*).

Système	Raie (cm^{-1})	Attribution	Référence
APP/PER et APP/PER-4A	910–940	ν_{as} de P–O dans P–O–P	[5–16]
	980–1020	ν_{sym} de PO_2 et PO_3 dans des complexes Phosphate–Carbone	[16–17–18]
	1080–1100 (en recouvrement et jusqu'à 350°C)	ν_{sym} de P–O dans P–O–P	[5–16]
	1150–1300	Mode d'étirement de P–O–C dans des complexes Phosphate–Carbone	[16–17–18]
	1250–1260 (en recouvrement)	Mode d'étirement dans P=O	[5–16]

Tableau 1 : Attributions des raies des spectres infra-rouge des systèmes APP/PER et APP/PER-4A.

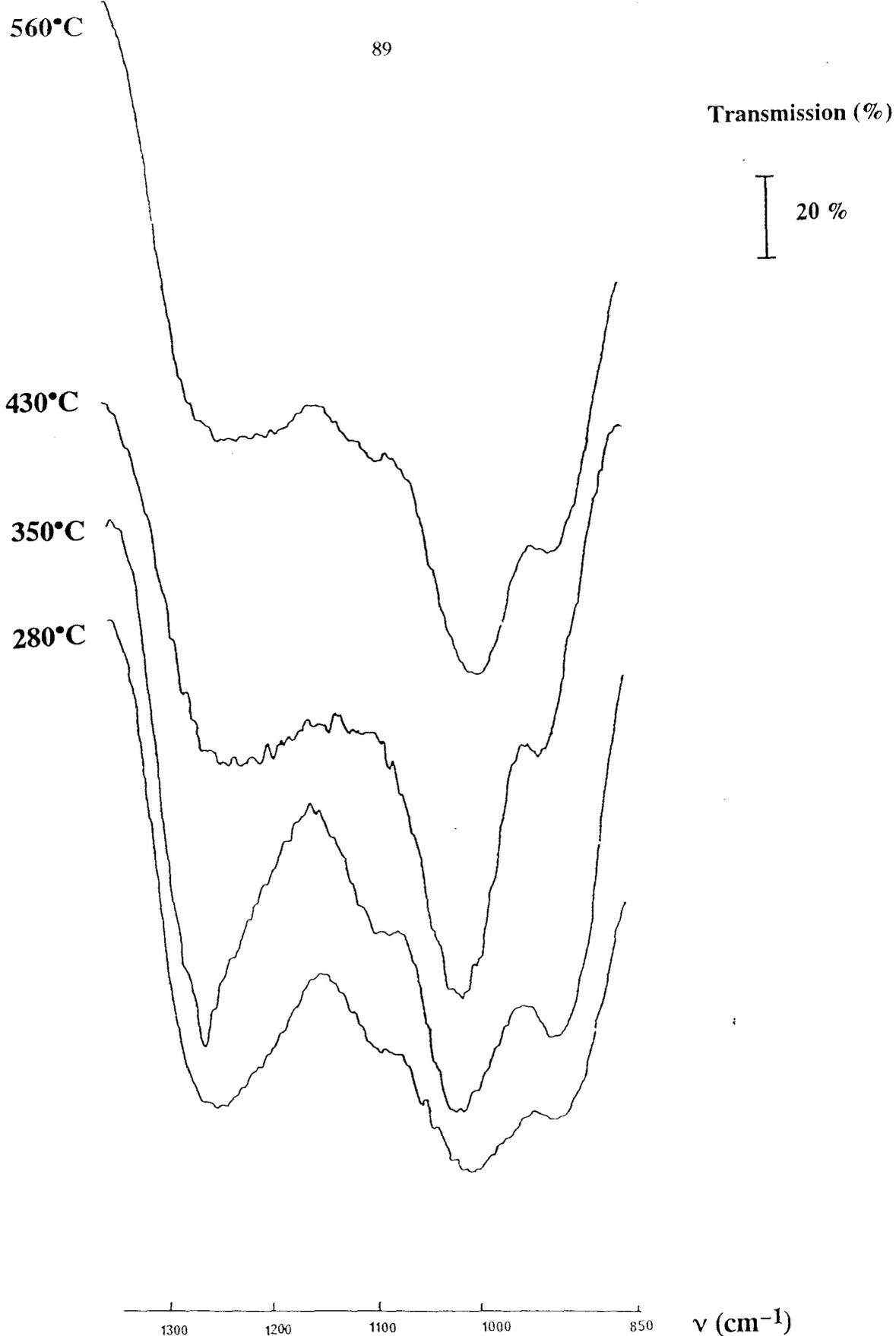


Figure 1 : spectres infra-rouge des systèmes APP/PER en fonction de la température.

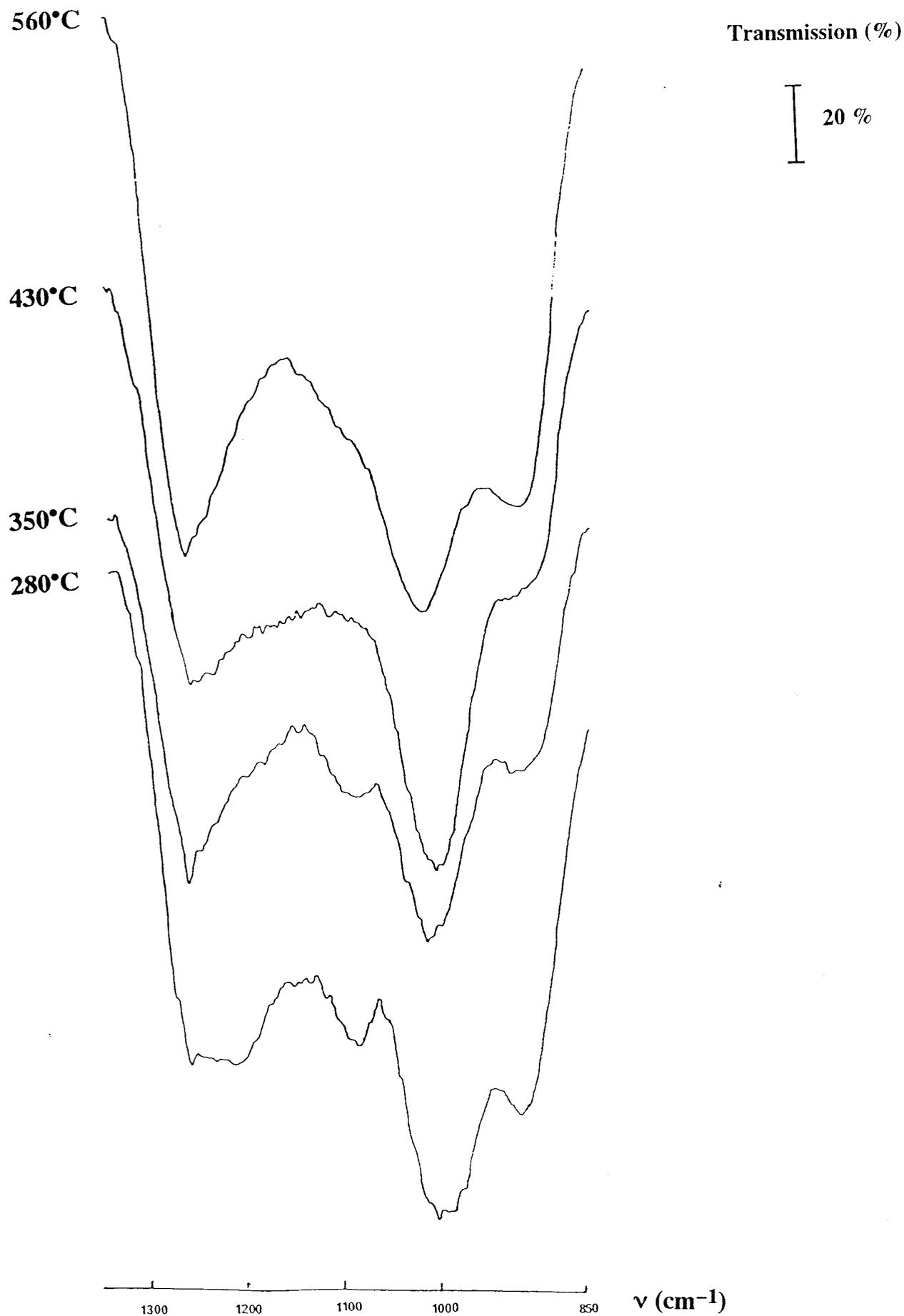


Figure 2 : spectres infra-rouge des systèmes APP/PER-4A en fonction de la température.

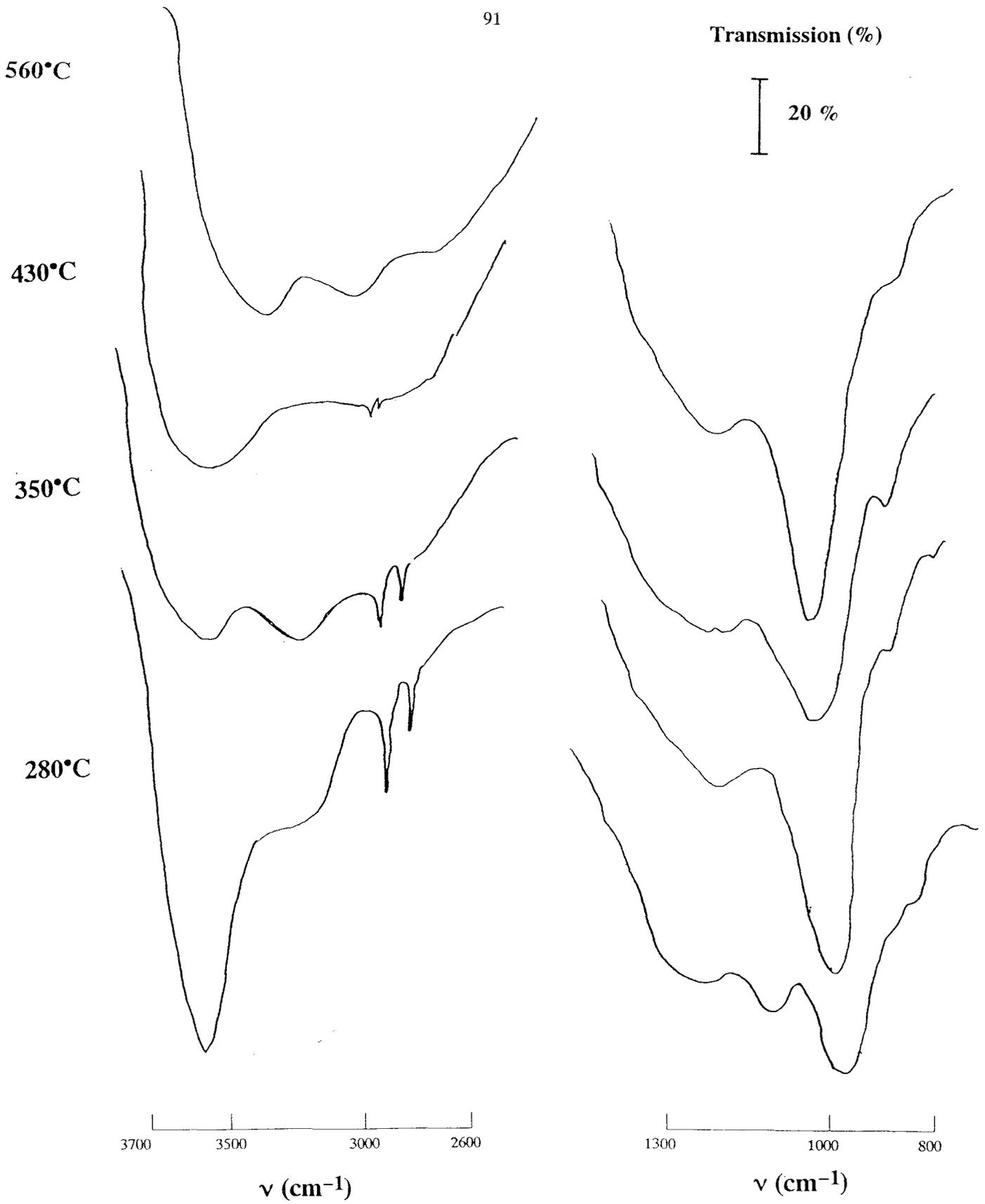


Figure 3 : spectres infra-rouge des formulations LRAM3,5-APP/PER en fonction de la température.

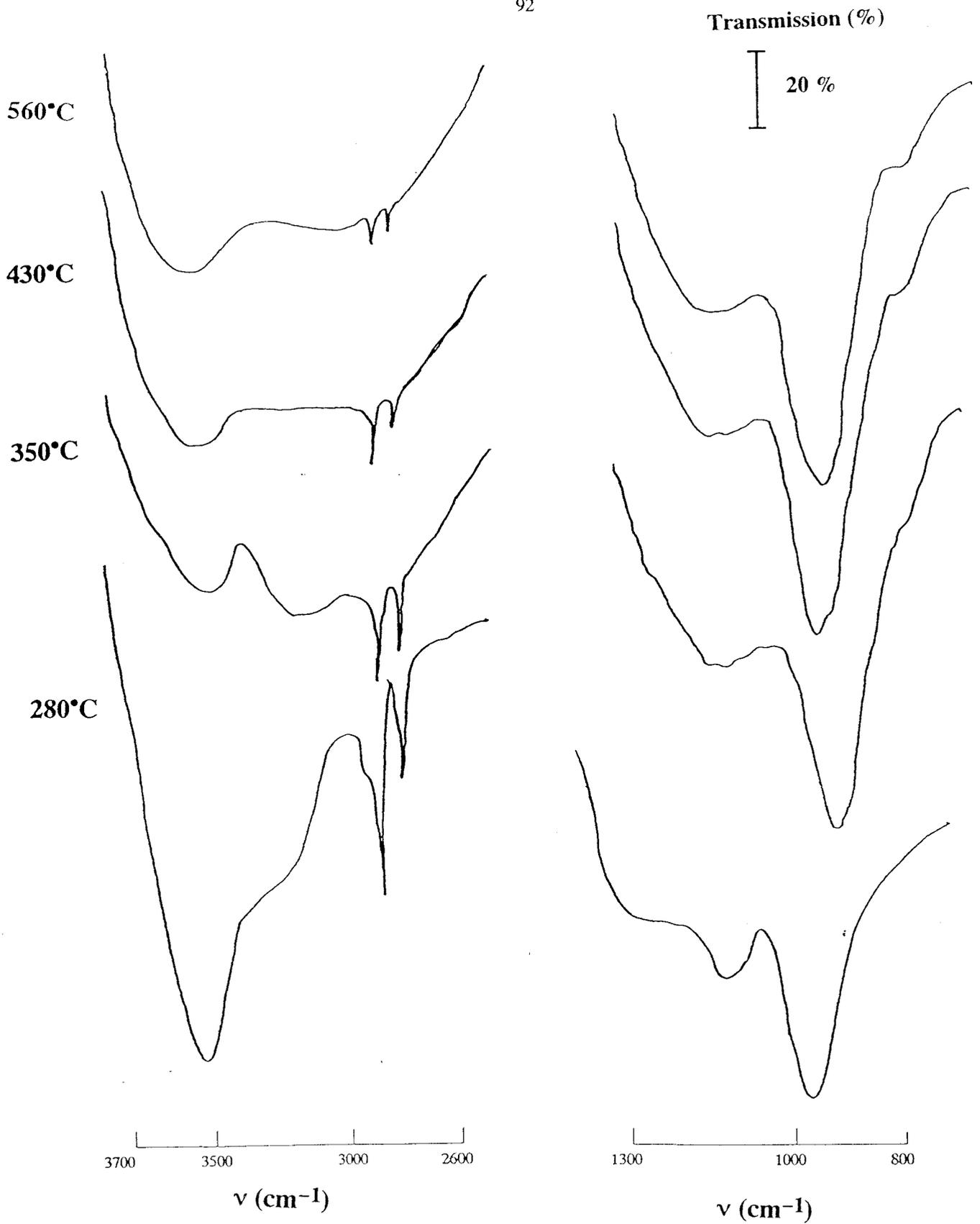


Figure 4 : spectres infra-rouge des formulations LRAM3,5-APP/PER-4A en fonction de la température.

Formulation	Raie (cm^{-1})	Attribution	Référence
LRAM3,5- APP/PER et LRAM3,5- APP/PER-4A	910-940	ν_{as} de P-O dans P-O-P	[5-16]
	980-1020	ν_{sym} de PO_2 et PO_3 dans des complexes Phosphate-Carbone	[16-17-18]
	1080-1100 (en recouvrement et jusqu'à 350°C)	ν_{sym} de P-O dans P-O-P	[5-16]
	1150-1300	Mode d'étirement de P-O-C dans des complexes Phosphate-Carbone	[16-17-18]
	1250-1260 (en recouvrement)	Mode d'étirement dans P=O	[5-16]
	2850	ν_{sym} de C-H dans $-(\text{-CH}_2\text{-})_n\text{-}$	[19]
	2920	ν_{as} de C-H dans $-(\text{-CH}_2\text{-})_n\text{-}$	
	3200-3600	Vibration de valence de O-H dans P-OH et H_2O	[16-19]

Tableau 2 : Attributions des raies des spectres infra-rouge des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A.

Dans la zone $850\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$, les spectres des additifs et des formulations Polymère-Additifs, à une température donnée, sont assez similaires. Une éventuelle influence de la zéolithe dans la formation d'une structure phosphocarbonée différente au sein du revêtement intumescent n'est donc pas mise en évidence.

Les spectres des systèmes, à toutes les températures, présentent une bande large entre 1150 et 1300 cm^{-1} attribuable selon Mac Kee et al [17] à des chaînes P-O-C dans des complexes "phosphate-carbone" et une large bande aux environs de 1000 cm^{-1} attribuable aux modes de vibration symétriques de PO_2 et PO_3 , caractéristiques de complexes phosphocarbonés [5-16-17-18]. Ces résultats montrent donc la formation d'une structure phosphocarbonée dès 280°C qui est maintenue jusqu'à 560°C . Cependant, l'attribution de la bande large à $1150\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ n'exclue pas la formation

d'un oxyde de phosphore de structure cage de type P_4O_{10} . En effet, on note une diminution de l'intensité relative et l'élargissement de cette bande avec une augmentation de la température. Cette évolution est caractéristique de la formation d'un oxyde de phosphore à partir d'espèces phosphates quand la température croît [5].

Il est aussi intéressant de noter que l'on observe deux raies à 950 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} caractéristiques respectivement, du mode de vibration asymétrique et symétrique d'une liaison P–O dans une chaîne P–O–P. La raie à environ de 1090 cm^{-1} disparaît au dessus de 350°C ce qui implique l'augmentation de la dissymétrie des liaisons P–O–P. On peut de plus remarquer la présence d'espèces phosphates condensées à toutes les températures.

Les spectres des formulations LRAM3,5–APP/PER et LRAM3,5–APP/PER–4A montrent dans la zone $2500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, la présence de deux bandes d'absorption à 2920 et 2850 cm^{-1} caractéristiques de chaînes aliphatiques $-(\text{--CH}_2\text{--})_n-$ [19]. L'intensité de ces bandes décroît quand la température augmente et elles ne sont plus observées à 560°C dans le cas du système sans zéolithe. Ces remarques nous permettent de proposer que la zéolithe favorise le maintien des chaînes polyéthyléniques dans le revêtement intumescent. Enfin, on observe une bande large entre 3200 et 3600 cm^{-1} à toutes les températures et pour les deux formulations, caractéristique de groupements O–H dans de l'eau liée et/ou dans P–OH [16–19].

Cette étude par spectroscopie infra-rouge a permis de montrer la formation d'une structure phosphocarbonée avec possibilité de formation d'un oxyde de phosphore au sein du revêtement intumescent et de proposer l'existence d'espèces phosphates condensées qui pourront être précisées par spectroscopie de résonance. Enfin, résultat

important, l'étude infra-rouge prouve que la zéolithe favorise le maintien de chaînes polyéthyléniques au sein du revêtement intumescent.

I-5 Etude par microspectrométrie Raman :

La spectrométrie Raman est une technique non destructive qui offre d'intéressantes possibilités pour la caractérisation de matériaux carbonés [20]. Elle est utilisée, dans le cadre de notre étude, pour obtenir des informations sur l'état d'organisation et les défauts de matériaux carbonés.

I-5-1) *Rappels théoriques* :

La spectrométrie Raman est une spectrométrie moléculaire vibrationnelle. L'interaction entre une molécule et un faisceau monochromatique donne lieu à de nombreux phénomènes. Différents modes de vibrations sont possibles : l'absorption infra-rouge, la diffusion (Rayleigh si elle est élastique, Raman si elle est inélastique). Les fréquences Raman sont indépendantes de la longueur d'onde de l'excitation choisie et représentent dans le cas de matériaux carbonés, les modes de vibration de structures polyaromatiques présentes dans l'échantillon. Les spectres Raman permettront donc de caractériser et d'identifier à l'échelle micro- et macroscopique des espèces polyaromatiques et ainsi d'obtenir des informations sur la structure et les liaisons chimiques des échantillons analysés.

I-5-2) Résultats et discussion :

Les *figures 1, 2 et 3* montrent les spectres Raman des échantillons traités à 280, 350, 430 et 560°C des systèmes APP/PER et APP/PER-4A. Deux raies larges sont mises en évidence autour de 1580 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} pour tous les échantillons sauf dans le cas du système APP/PER-4A traité à 280°C où un fond continu de fluorescence est simplement observé.

La raie de diffusion à 1580 cm^{-1} qui correspond au mode de vibration E_{2g} , est toujours observée dans toutes les structures carbonées [21-22]. E_{2g} représente un mode de vibration du réseau du centre de la zone de Brillouin (phonons de vecteur d'onde nul) et il est attribuable à des vibrations des liaisons C-C dans des espèces aromatiques (*figure 4*) [23].

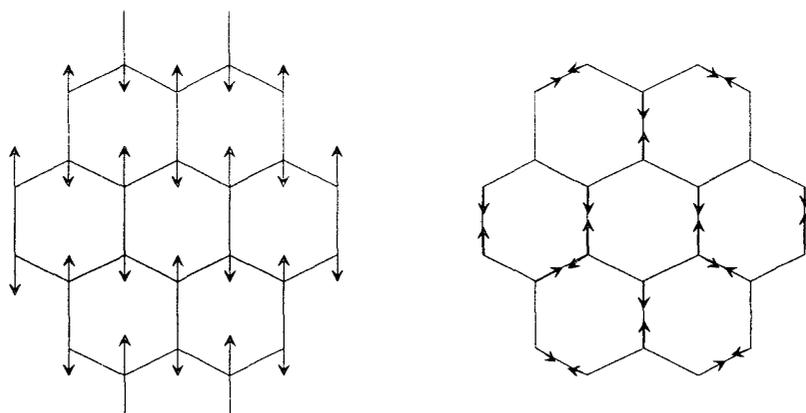


Figure 4 : Modes de vibration E_{2g} et A_{1g} dans des couches de carbone bidimensionnelles

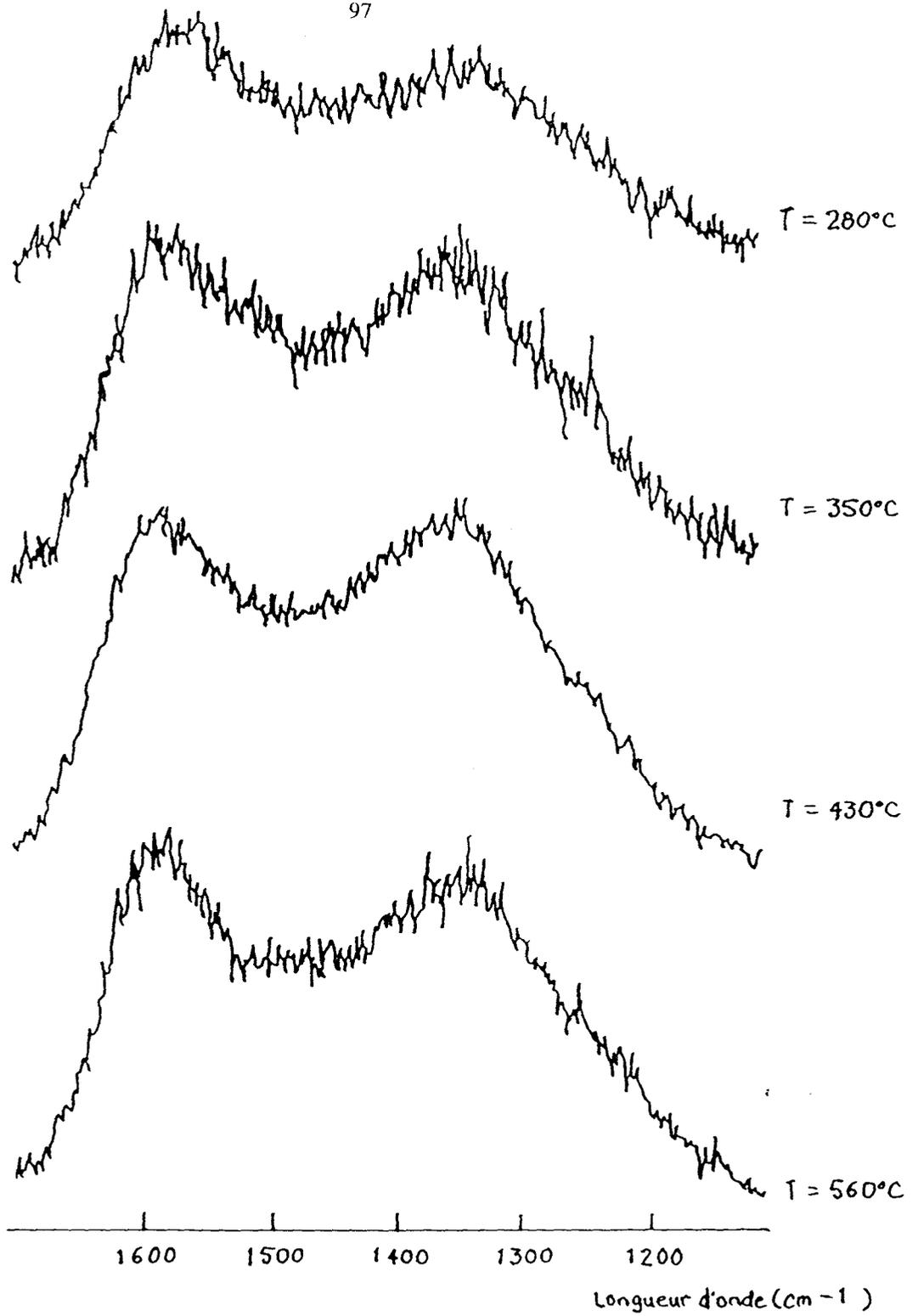
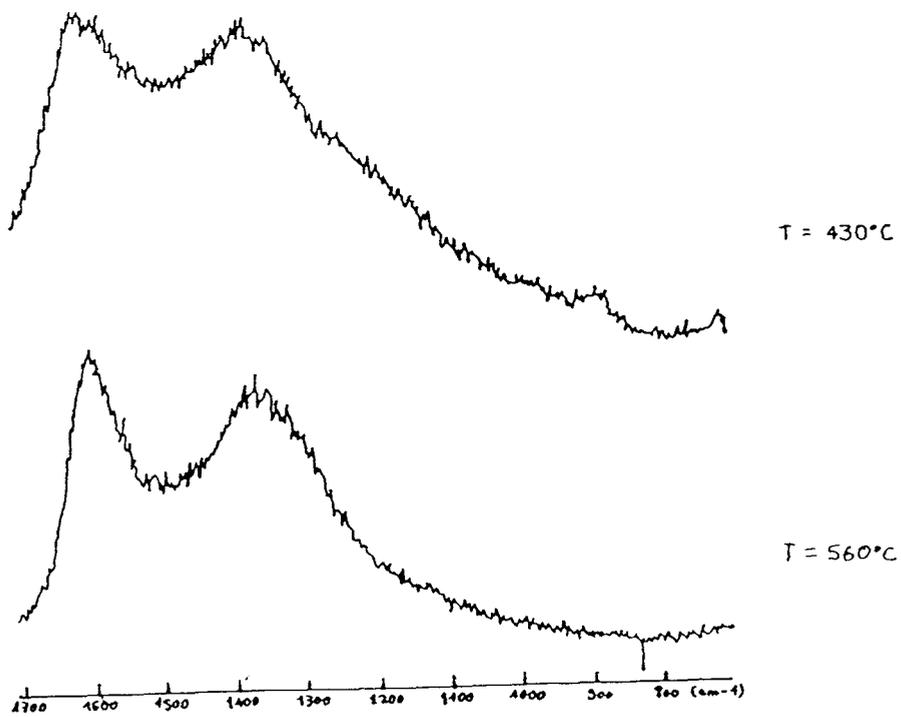
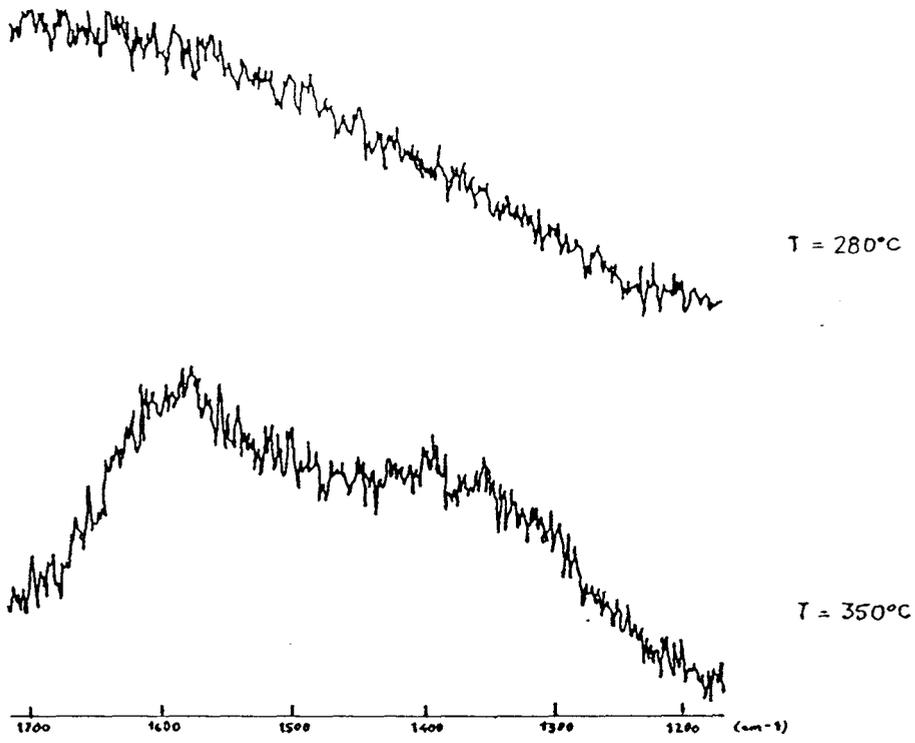


Figure 1 : spectres Raman du système APP/PER en fonction de la température.



Figures 2 et 3 : spectres Raman du système APP/PER-4A en fonction de la température.

La raie de diffusion à 1350 cm^{-1} correspond au mode vibration A_{1g} et trouve son origine dans les imperfections du réseau (*figure 4*). Ce mode dépend fortement de la structure moléculaire telle que la taille et la forme et peut être utilisé pour l'étude de la structure des carbones [21–22].

Les spectres du système APP/PER (*figure 1*) ne montrent pas une évolution significative de l'intensité et de la forme de la raie à 1350 cm^{-1} entre 350°C et 560°C . Une meilleure résolution et une augmentation de l'intensité de cette dernière sont cependant observées entre 280°C et 350°C . A contrario, l'évolution de la raie à 1350 cm^{-1} , dans le cas du système APP/PER–4A (*figures 2 et 3*), devient significative entre 350°C et 560°C . On observe en effet, une nette augmentation de l'intensité et de la résolution de la raie. D'après les travaux de Nakamizo [24], on peut expliquer ces changements par l'agrandissement de la taille des domaines formés par des plans d'espèces aromatiques polycondensées.

Ces deux évolutions montrent donc des comportements différents des systèmes APP/PER et APP/PER–4A. On a, dans les deux cas, formation d'un "carbone turbostatique", c'est-à-dire une structuration locale du carbone par empilement de couches d'espèces polyaromatiques [25], mais cet arrangement de couches se produit à des températures supérieures pour les systèmes APP/PER–4A ($T > 280^\circ\text{C}$) par rapport à APP/PER où l'on observe déjà les deux raies caractéristiques à 1580 et 1350 cm^{-1} à $T = 280^\circ\text{C}$. La comparaison de l'évolution de la raie à 1350 cm^{-1} montre donc une structuration plus lente du matériau carboné issu du système APP/PER–4A que celui du système APP/PER.

Ces résultats sont en accord avec des travaux antérieurs du Laboratoire qui avaient montré que la perte de l'efficacité du bouclier protecteur carboné était liée à la



structuration trop importante du matériau [10]. On peut donc proposer que la zéolithe permet de conserver un carbone "peu organisé" à des températures supérieures à celles du système sans zéolithe, et ainsi d'améliorer les performances "retard au feu" du bouclier intumescent. Enfin pour préciser la structure du revêtement intumescent, on peut utiliser le schéma de Griffiths et al [26] et Cottinet et al [20] montrant l'évolution des structures carbonées en fonction de la forme des raies de diffusion (*figure 5*). Sur la base de ce schéma, nous pouvons considérer que les structures de nos espèces carbonées sont formées par des polyaromatiques pontés par des groupements alkyles (par exemple des méthylènes) ce qui correspond aux étapes 2 et/ou 3.

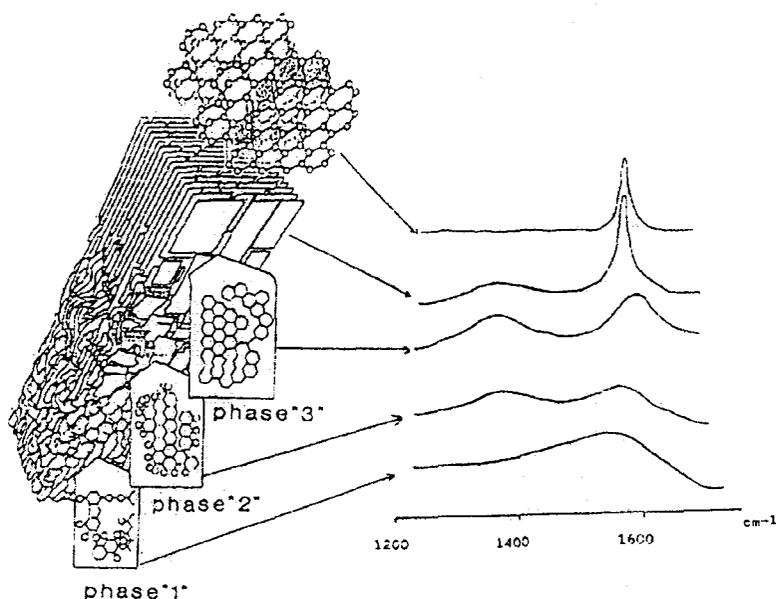


Figure 5 : évolution des spectres Raman en fonction du taux de graphitisation.

I-6 Etude CP/DD-MAS RMN ¹³C :

La spectrométrie CP/DD-MAS RMN ¹³C est un outil puissant pour caractériser la matière carbonée et donc, adaptée pour les revêtements intumescents. Elle permet de plus, de préciser l'étude par microspectrométrie Raman. Dans une première étape, sont discutées les attributions des spectres des systèmes d'additifs puis, dans une seconde étape, les interactions Polymère-Additifs.

I-6-1) **Etude des systèmes APP/PER et APP/PER-4A :**

Les spectres des systèmes APP/PER et APP/PER-4A sont présentés dans les *figures 1 et 2*. Les attributions des raies sont données dans le *tableau 1*.

Pour chacun des deux systèmes, la présence de carbones aliphatiques n'est observé qu'à 280°C. Pour toutes les températures, les spectres présentent une large bande comprise entre 100 et 160 ppm, impliquant la présence de plusieurs types de carbones aromatiques magnétiquement non équivalents [27]. Cette bande est donc la contribution de plusieurs types d'espèces aromatiques et polyaromatiques [27-28-29-30]. Leurs présences déjà mentionnées dans l'étude par spectrométrie Raman, s'expliquent par des réactions de cyclisation qui conduisent à la formation d'espèces aromatiques pouvant par la suite se condenser.

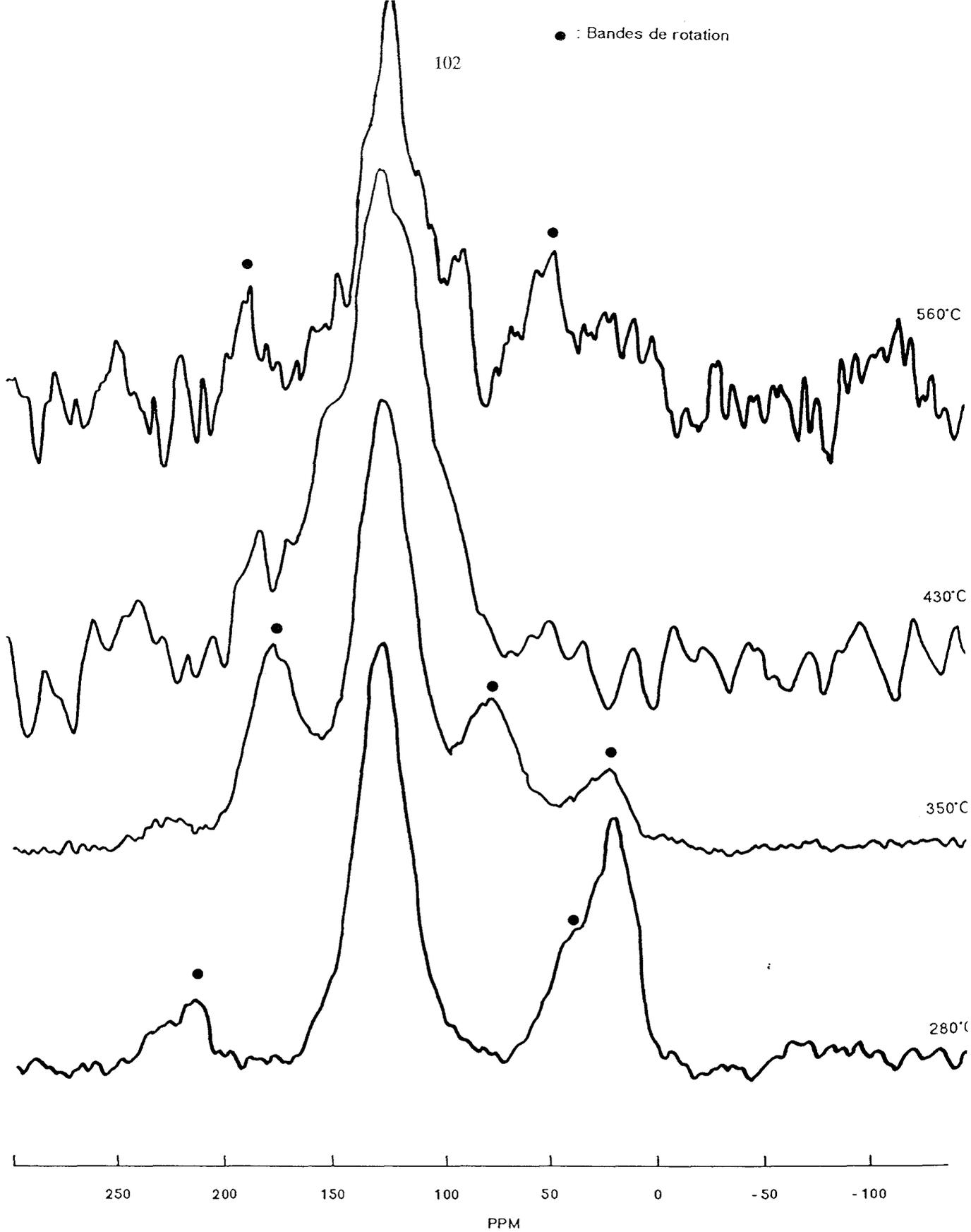


Figure 1 : spectres CP/DD-MAS RMN ^{13}C du système APP/PER.

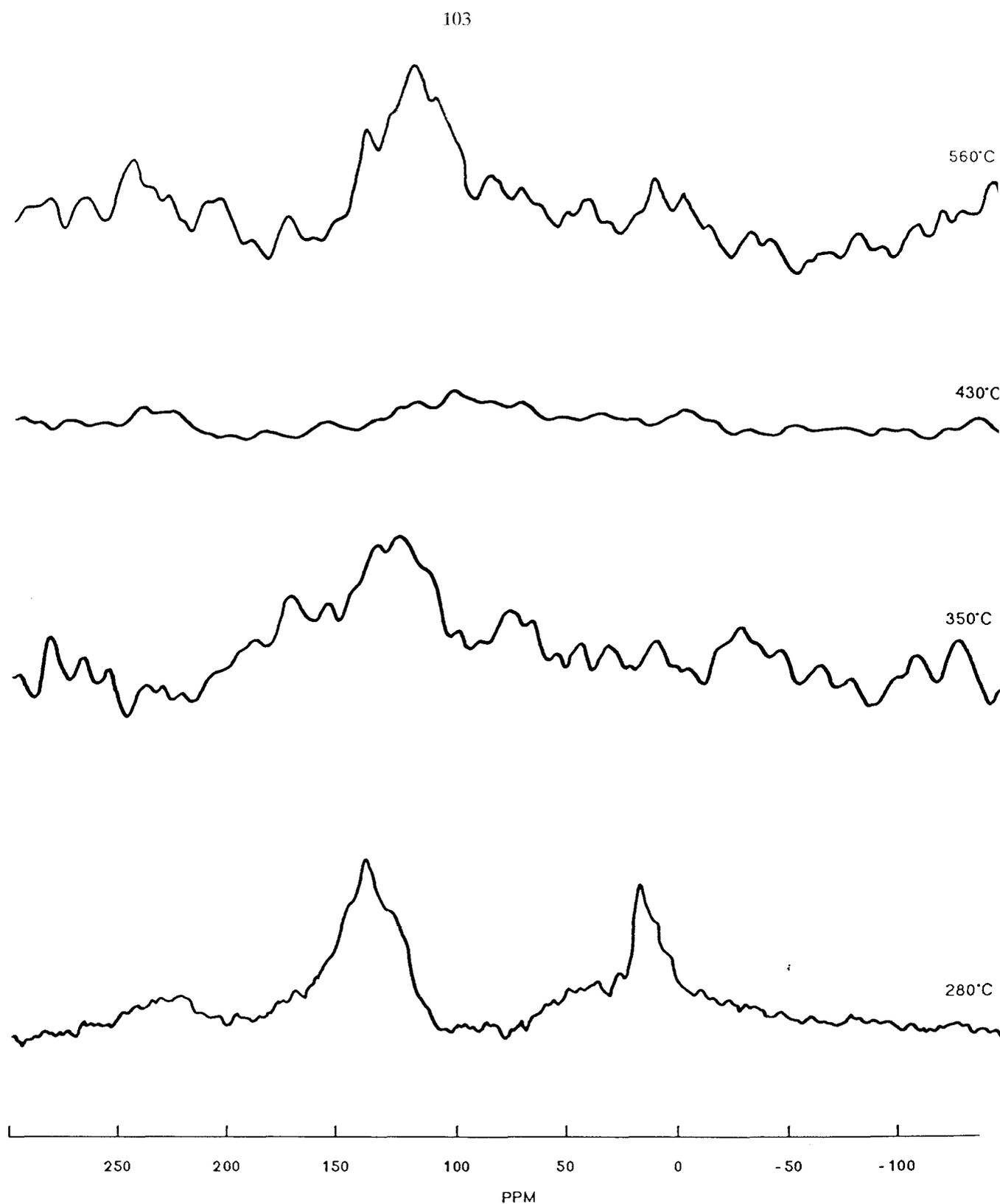


Figure 2 : spectres CP/DD-MAS RMN ^{13}C du système APP/PER-4A

Système	Température (°C)	Déplacement chimique (ppm)	Attribution	Ref.
APP/PER	280	20	C_{CH_2}	[27-28]
	350	129 (massif large : 110-160)	C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-O} , C_{ar-N}	[27-29-30]
		129 (massif large : 100-160)	C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-O} , C_{ar-N}	[27-29-30]
		124 (massif large : 80-180)	C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-O} , C_{ar-N}	[27-29-30]
560	119 (massif large : 90-170)	C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-O} , C_{ar-N}	[27-29-30]	
APP/PER-4A	280	18	C_{CH_2}	[27-28]
	350	139 (massif large : 100-160)	C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-O} , C_{ar-N}	[27-29-30]
		128 (massif large : 100-160)	C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-O} , C_{ar-N}	[27-29-30]
		110-130 (très faible)	C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-O} , C_{ar-N}	[27-29-30]
560	125 (massif large : 120-150)	C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-O} , C_{ar-N}	[27-29-30]	

C_{CH_2} : carbone alkyle branché, C_{ar-H} : carbone aromatique protoné, C_{ar-C} : carbone aromatique non protoné, C_{ar-O} : carbone aromatique oxygéné, C_{ar-N} : carbone aromatique ou ayant une double liaison conjuguée liée à un azote.

Tableau 1 : attributions des déplacements chimiques des spectres CP/DD-MAS RMN ^{13}C .

L'absence des carbones aliphatiques dans les spectres au dessus de 350°C ne signifie pas qu'ils aient complètement disparu. En effet, Suwelack et al [31] d'une part, et Ollivier et al [38] d'autre part, ont observé dans le cas des spectres d'un même "pitch" enregistré dans les mêmes conditions, que la rotation à l'angle magique réduisait très fortement, voir parfois totalement, l'intensité des bandes des carbones aliphatiques. L'explication proposée était qu'un mouvement de suffisamment basse fréquence couplé avec la rotation à l'angle magique pouvait induire un découplage complet des interactions

dipolaires carbone–proton et un blocage du processus de polarisation croisée. La seule conclusion que nous pouvons donc faire sur la disparition de la raie des aliphatiques est qu'elle est due à une forte réduction du nombre des carbones aliphatiques dans les matériaux à partir de 350°C.

La présence de groupements C_{ar-O} peut être expliquée par la formation d'espèces phénoliques et/ou phosphocarbonées et/ou de C_{ar-O-C} (en accord avec l'étude Infra Rouge). Néanmoins, le maintien de composés phénoliques à haute température est douteux car dans ces conditions, ils peuvent réagir avec des espèces phosphates acides pour former une structure phosphocarbonée [33]. Ainsi, nous avons proposé que les liaisons C_{ar-O} sont principalement dues à la présence de groupements C_{ar-O-P} et C_{ar-O-C} .

L'hypothèse de carbones aromatiques ou ayant une double liaison conjuguée liée à un azote peut être également envisagée : premièrement, parce que la RMN ^{13}C ne permet pas de distinguer entre des hétérocycles ou des cycles aromatiques et deuxièmement, parce que la présence d'azote a été montrée par analyse élémentaire. Quand la température croît, l'ammonium peut en effet se transformer en ammoniac et être évacué avec les autres gaz de dégradation du matériau ou, réagir pour former des amines, amides, imides ou des hétérocycles azotés. La présence d'amines, amides et imides n'est pas observée lors de cette étude, mais ces espèces peuvent exister en faible quantité. De plus, la mauvaise résolution de la raie des aromatiques conforte l'hypothèse de la présence de liaisons C_{ar-N} . En effet, il a été montré par Naito et al [34] que l'interaction dipolaire $^{13}C-^{14}N$ créait un élargissement de raie dû à la perturbation quadripolaire de ^{14}N .

La quasi disparition de la raie des aromatiques à 430°C pour le système APP/PER-4A peut être expliquée par le fait que certains carbones aromatiques proches de radicaux

libres échappent à la détection. En effet, les travaux de Ganapathy et al [35] ont montré que la perte de la résolution du signal est directement liée à l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique dans les composés aromatiques. Cette situation est fortement aggravée dans le cas de matériaux paramagnétiques, où l'anisotropie de la susceptibilité magnétique est beaucoup plus large. Une étude RPE sur les systèmes APP/PER-4A conforte cette hypothèse, en effet le matériau formé à 430°C est fortement paramagnétique, un carbone radicalaire pour mille carbones, alors qu'à 350°C et 560°C, on n'a plus qu'un carbone radicalaire pour dix mille carbones [36].

Pour préciser la structure carbonée, un spectromètre à champ fort ($B = 7 \text{ T}$) est utilisé. Le spectre obtenu pour l'échantillon d'APP/PER traité à 560°C est présenté *figure 3*. Il est enregistré sans CP et on note la présence de quatre bandes centrées à 25, 70, 125 et 180 ppm attribuables respectivement à :

- des carbones aliphatiques branchés,
- des carbones aliphatiques oxygénés de la forme $R_1R_2R_3-C-O-R_4$
($R_1R_2R_3$ =groupements aliphatiques en protons et R_4 =groupements aliphatiques, protons ou phosphore),
- des carbones aromatiques (C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-N} et C_{ar-O}),
- des carbones dans un groupement carboxylique [27-29-30].

La présence de carbones aliphatiques confirme l'hypothèse de Suwelack [31] et Ollivier [32]. Les liaisons C-O peuvent être intégrées dans des structures phosphocarbonées (liaison C-O-P) et/ou dans des étheroxydes (liaison C-O-C). L'hypothèse de fonctions alcool n'est pas retenue, car ces dernières peuvent réagir avec les espèces acides formées dans le matériau.

Le spectre indique également le maintien d'espèces carboxylées dans le domaine des hautes températures. Il est intéressant de noter que si les groupements C=O n'étaient pas observés sur le spectromètre à champ faible, ceci peut être dû à la large anisotropie du tenseur de déplacement chimique [29] et au pouvoir de résolution insuffisant du spectromètre.

En résumé, cette étude nous a permis de montrer que les matériaux issus de nos systèmes APP/PER et APP/PER-4A étaient composés principalement d'espèces polyaromatiques et, que la présence de la zéolithe orientait différemment la carbonisation du système APP/PER. Elle conduit à un matériau beaucoup plus paramagnétique par stabilisation d'espèces radicalaires.

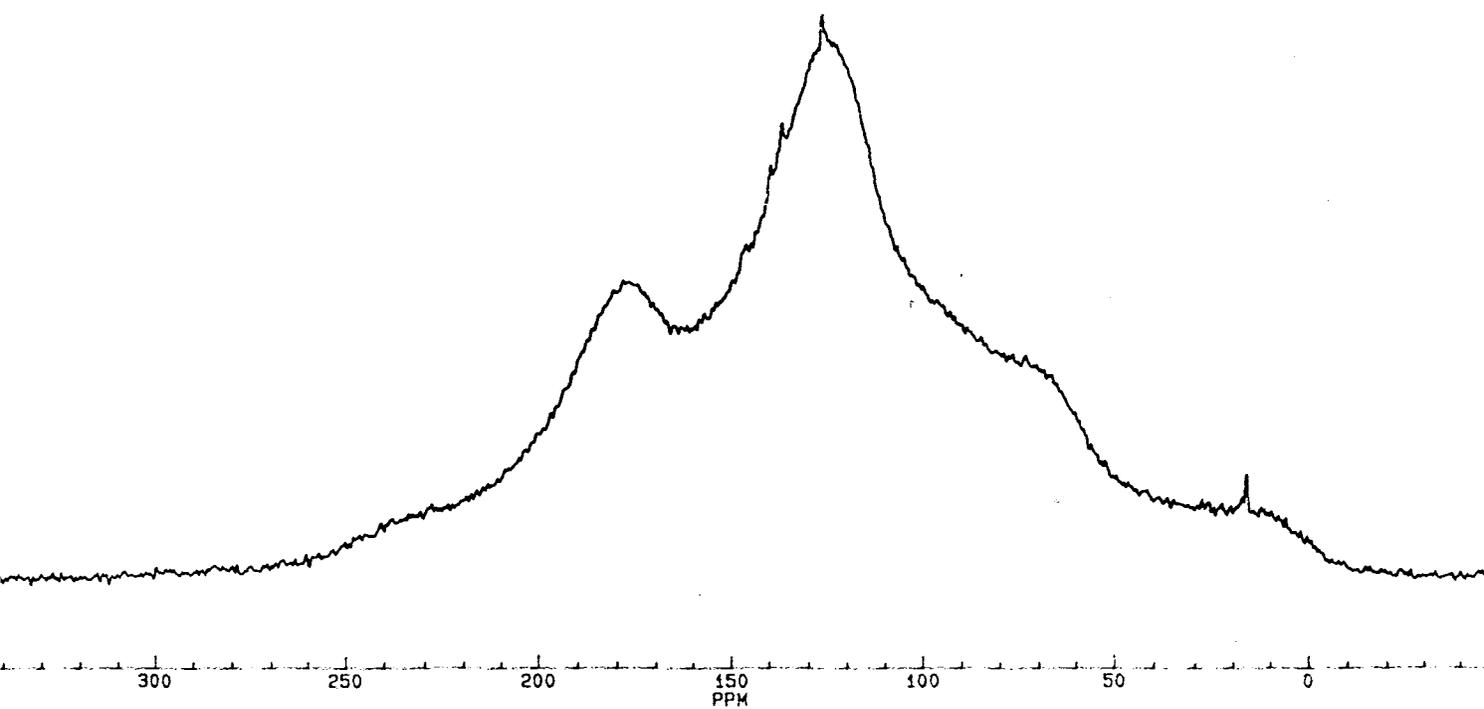


Figure 3 : spectre DD-MAS du système APP\PER à 560°C.

I-6-2) *Etude des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A :*

Les spectres des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A sont présentés *figures 4 et 5*. Les attributions des raies sont rassemblées *tableau 2*.

La présence d'une raie de forte intensité autour de 33 ppm, pour les deux systèmes et à toutes les températures est attribuable à des groupements $-CH_2-$ dans des chaînes polyéthyléniques appartenant vraisemblablement à des fragments de polymère non dégradés. Cette hypothèse peut paraître surprenante car il est bien connu que les chaînes polyéthyléniques sont dégradées à des températures inférieures à 200°C. Cependant, ce résultat a déjà été observé par plusieurs Auteurs dans le cas de polymères (polypropylène, polyéthylène, polystyrène) ignifugés par des dérivés phosphorés [6-37-38-39]. Elle est par ailleurs confirmée par les études, d'une part, infrarouge et, d'autre part, du polymère seul (*figure 6*).

Une raie de faible intensité autour de 14 ppm est observée à 280 et 350°C pour les deux systèmes. Elle peut être attribuée à des groupements $-CH_3$ appartenant à des bouts de chaînes du polymère. Cependant pour être observable ces groupements terminaux $-CH_3$ doivent être en nombre suffisant par rapport aux groupements $-CH_2-$, il nous faut donc admettre une scission des chaînes polyéthyléniques conduisant à la formation de chaînes plus courtes, qui sont intégrées dans le revêtement intumescent ou qui participent à sa formation. La disparition de la bande autour de 14 ppm à 430 et 560°C correspond à l'oxydation de ces groupements terminaux $-CH_3$. Cette oxydation conduit, via un mécanisme radicalaire faisant intervenir l'oxygène, à des groupements cétoniques, hydroperoxydes, ..., qui réagissent en formant soit des structures phosphocarbonées, soit des structures d'espèces aromatiques pontées des chaînes polyéthyléniques.

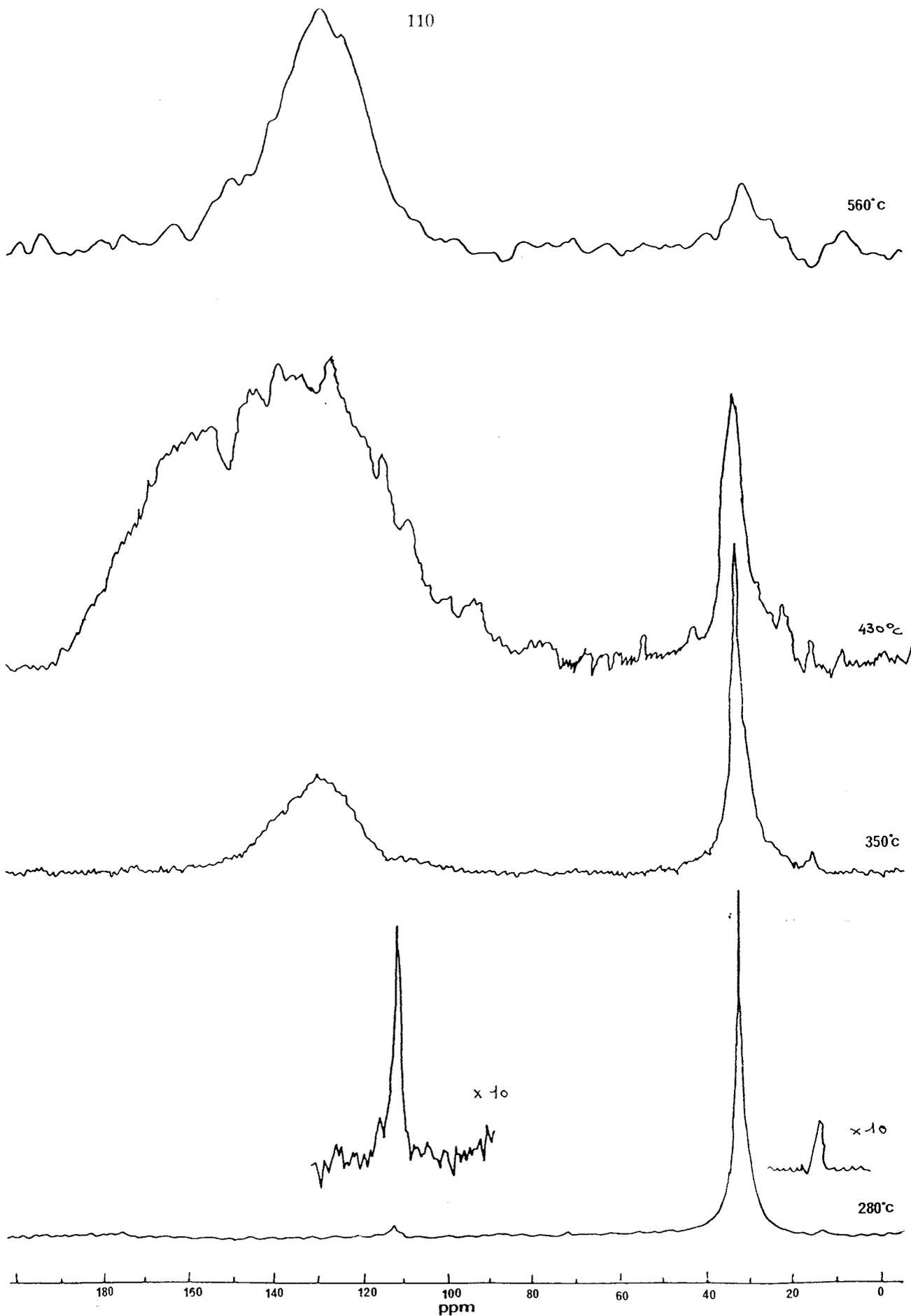


Figure 4 : spectre CP/DD-MAS des formulations LRAM3,5-APP/PER.

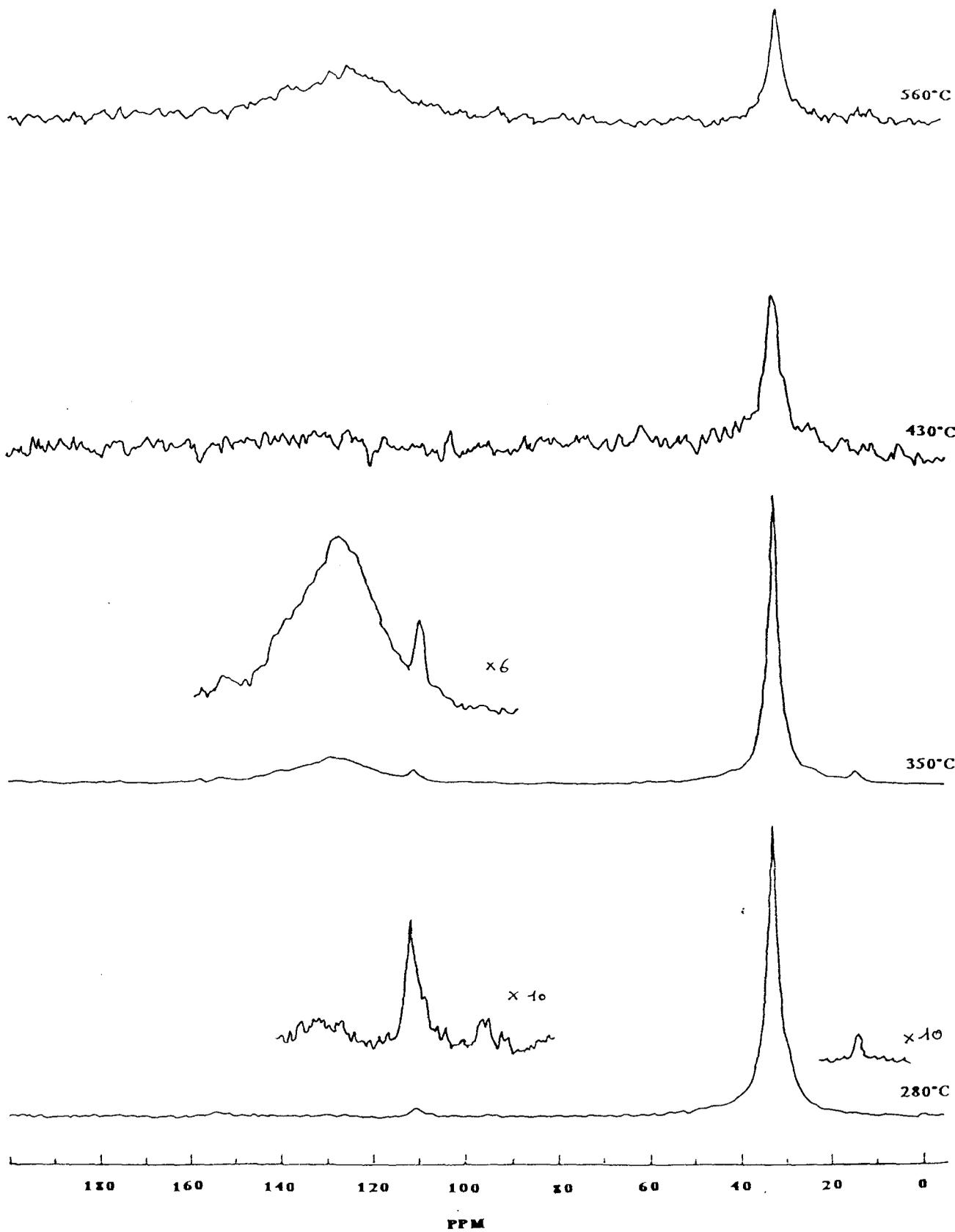


Figure 5 : spectre CP/DD-MAS des formulations LRAM3,5-APP/PER-4A.

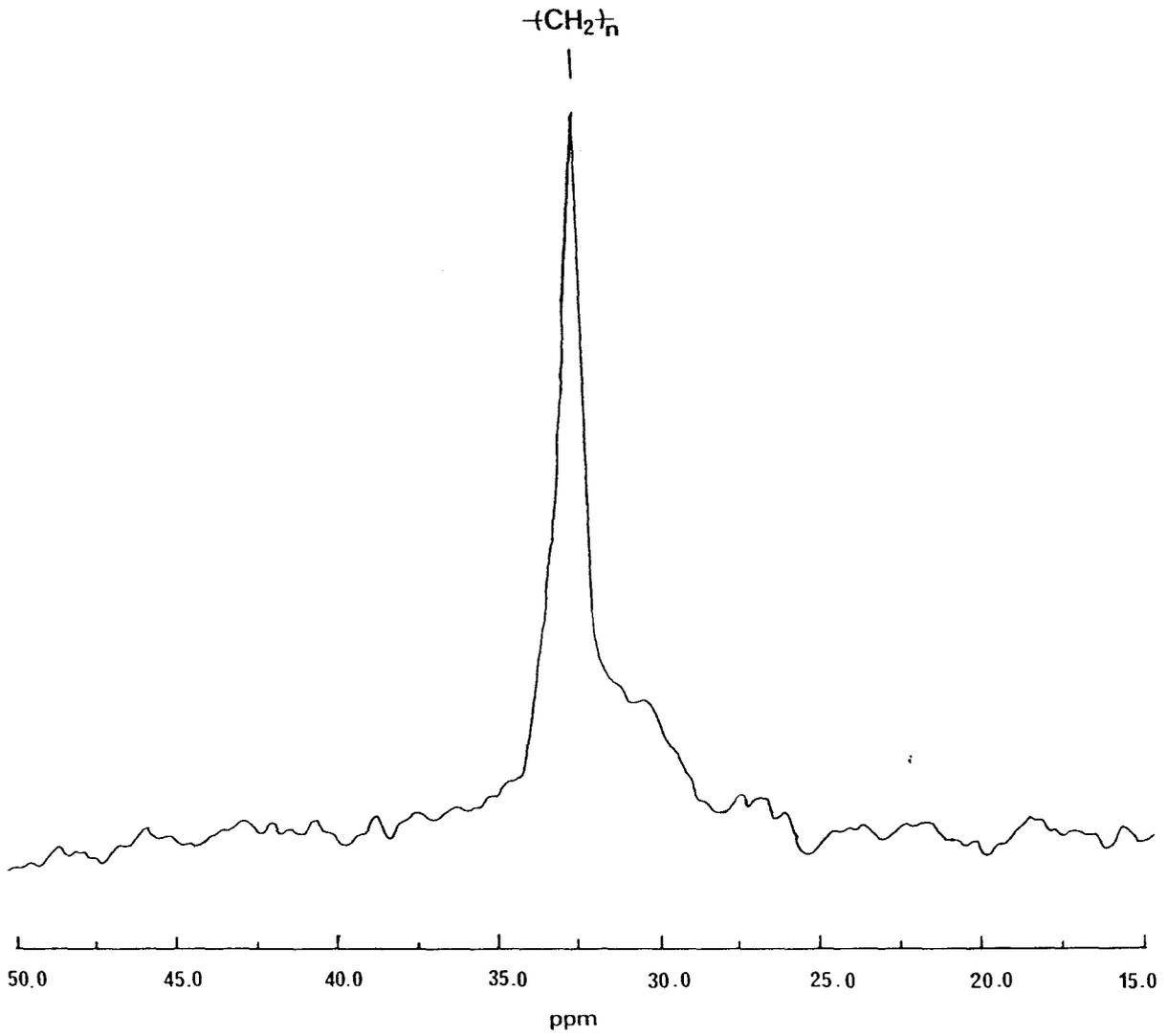


Figure 6 : spectre CP/DD-MAS du polymère LRAM3,5.

Système	Température (°C)	Déplacement chimique (ppm)	Attribution	Réf.
LRAM3.5-APP/PER	280	14,5	C_{CH_3}	[28-40]
		33	C_{CH_2}	[28-40]
		111	C_{ar-H}	[28-29-30]
	350	14,7	C_{CH_3}	[28-40]
		31,8	C_{CH_2}	[28-40]
		128 (massif large : 115-155)	C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-O} , C_{ar-N}	[28-29-30]
430	32	C_{CH_2}	[28-40]	
	140 (massif large : 115-155)	C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-O} , C_{ar-N}	[28-29-30]	
560	32,6	C_{CH_2}	[28-39]	
		123 (massif large : 100-160)	C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-O} , C_{ar-N}	[28-29-30]
LRAM3.5-APP/PER-4A	280	14,5	C_{CH_3}	[28-40]
		32,7	C_{CH_2}	[28-40]
		111	C_{ar-H}	[28-29-30]
	350	14,9	C_{CH_3}	[28-40]
		32,7	C_{CH_2}	[28-40]
		111,2	C_{ar-H}	[28-29-30]
		130 (massif large : 120-150)	C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-O} , C_{ar-N}	[28-29-30]
430	32,7	C_{CH_2}	[28-40]	
560	33	C_{CH_2}	[28-40]	
		125 (massif large : 120-150)	C_{ar-H} , C_{ar-C} , C_{ar-O} , C_{ar-N}	[28-29-30]

C_{CH_3} : carbone alkyle type $-CH_3$, C_{CH_2} : carbone alkyle type $-CH_2-$, C_{ar-H} : carbone aromatique protoné, C_{ar-C} : carbone aromatique non protoné, C_{ar-O} : carbone aromatique oxygéné, C_{ar-N} : carbone aromatique ou ayant une double liaison conjuguée lié à un azote.

Tableau 2 : attributions des déplacements chimiques des spectres CP/DD-MAS RMN ^{13}C .

Le *tableau 2* montre, comme dans le cas des additifs, que le processus de carbonisation caractérisé par l'apparition d'espèces aromatiques (bandes à 111 ppm) débute dès 280°C. Ces bandes autour de 111 ppm peuvent être attribuées selon Hasan et al [41] à des espèces aromatiques ou polyaromatiques de petites tailles (type benzène, naphthalène, anthracène, ...). A partir de 350°C, on voit apparaître pour les deux systèmes, un massif large entre 110 et 150 ppm impliquant la présence de plusieurs types de carbone magnétiquement non équivalents [28]. Ces massifs centrés autour de 130 ppm peuvent être dus, comme dans le cas des additifs, à la contribution de plusieurs types d'espèces aromatiques et polyaromatiques [28–29–30].

Dans le cas du système sans zéolithe, on note la disparition de la raie à 111 ppm à partir de 350°C. Ceci suggère que la présence de zéolithe ralentie le processus d'aromatization du système. La comparaison de l'évolution des rapports des aires des raies à 128 ppm et 33 ppm (entre 350°C et 560°C) des deux systèmes confirme cette hypothèse.

Les espèces aromatiques ne sont pas décelées sur le spectre à 430°C du système LRAM3,5–APP/PER–4A. Ceci s'explique, comme dans le cas du système d'additif APP/PER–4A, par la présence d'un grand nombre d'espèces paramagnétiques qui éliminent le signal RMN.

I-7 Etude MAS–RMN ¹H :

L'étude MAS–RMN ¹H permet de compléter les résultats obtenus par CP/DD–MAS RMN ¹³C. Les espèces présentes dans les matériaux ont pu être discriminées par la déconvolution des bandes des spectres dans l'hypothèse de courbes Lorentziennes ou Gaussiennes. On notera que les spectres sont relativement bien définis et donc que la

technologie CRAMPS [42] d'affinement des raies par découplage homonucléaire n'est pas nécessaire. Ceci est remarquable, car dans le cas classique de spectres MAS-RMN ^1H de matériaux polymères, les couplages ^1H - ^1H conduisent à des raies mal résolues dont les largeurs à mi-hauteur dépassent les 10 kHz. Dans notre cas, les effets d'élargissement de raies dus à des interactions dipolaires homonucléaires ^1H - ^1H et à l'anisotropie du déplacement chimique sont éliminés, au moins partiellement, par rotation à l'angle magique. Les spectres "statiques" présentent en effet de simples bandes larges de largeurs à mi-hauteur comprises entre 2500 et 3000 Hz (les espèces peuvent donc être séparées par rotation). Ceci signifie que les interactions dans les échantillons sont faibles à cause de la dilution des protons dans le matériau et/ou à cause d'interactions dipolaires partiellement moyennées par des mouvements moléculaires.

I-7-1) Etude des systèmes APP/PER et APP/PER-4A :

Les spectres des systèmes APP/PER et APP/PER-4A sont présentés *figures 1 et 2*. Le *tableau 1* rassemble les valeurs des déplacements chimiques observés et précise leurs attributions.

Ce tableau montre la formation d'espèces aromatiques dès 280°C et confirme les résultats obtenus par CP/DD/MAS-RMN ^{13}C . Cependant, l'attribution des raies au-dessus de 9 ppm à des protons aromatiques peut paraître douteuse car il est généralement admis que les déplacements chimiques de ceux-ci sont situés entre 6 et 9 ppm [42-43]. Mais les récents travaux Rosenberger et al [45] indiquent que dans le cas particulier des charbons, l'utilisation d'un spectromètre à champ faible (ce qui est notre cas) pouvaient entraîner des déplacements chimiques beaucoup plus importants (jusqu'à 13 ppm).

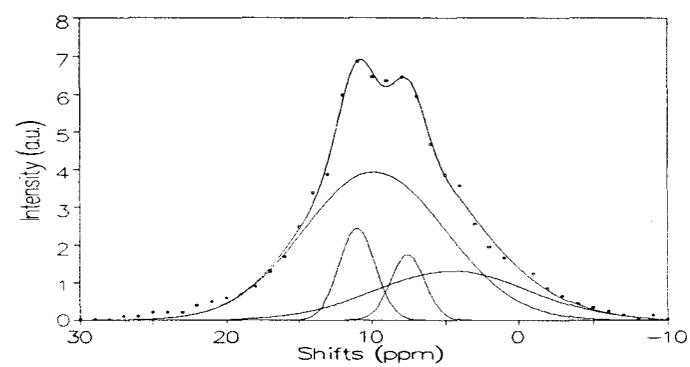
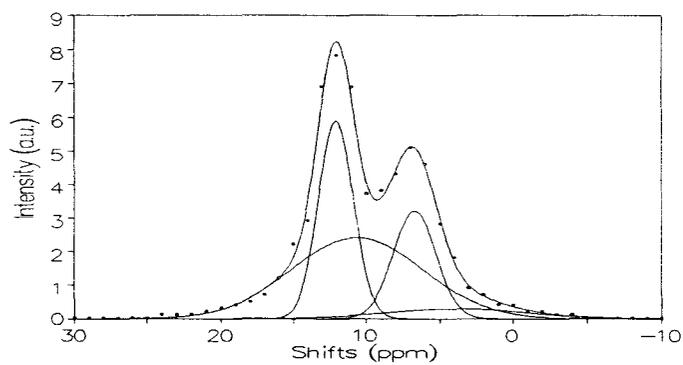
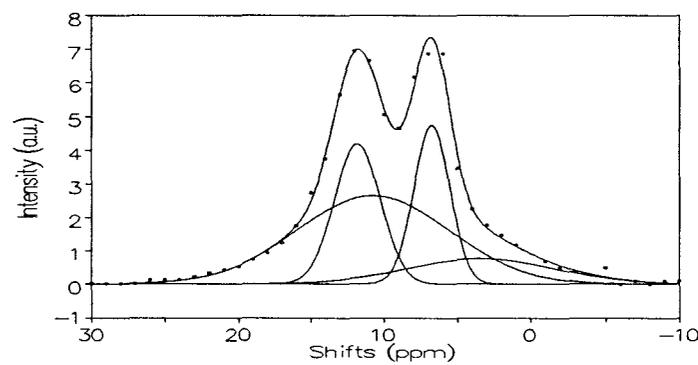
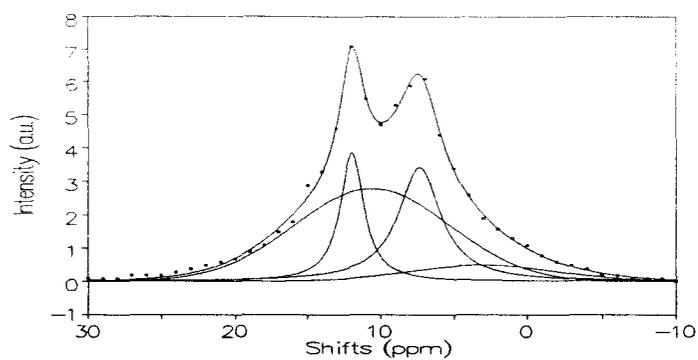


Figure 1 : spectres MAS RMN ^1H des systèmes APP/PER (• : points expérimentaux).

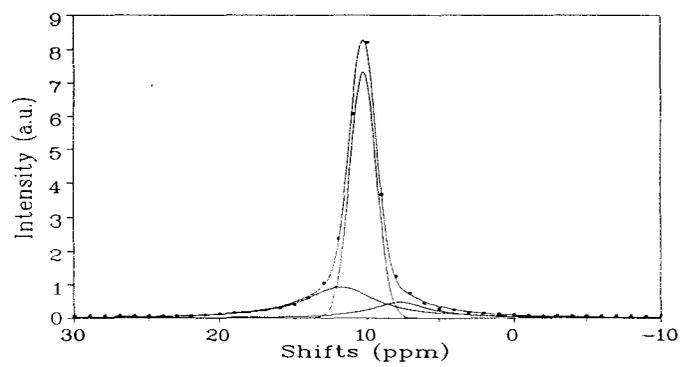
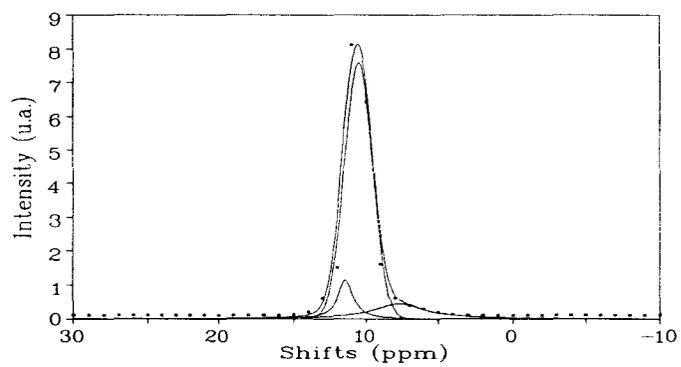
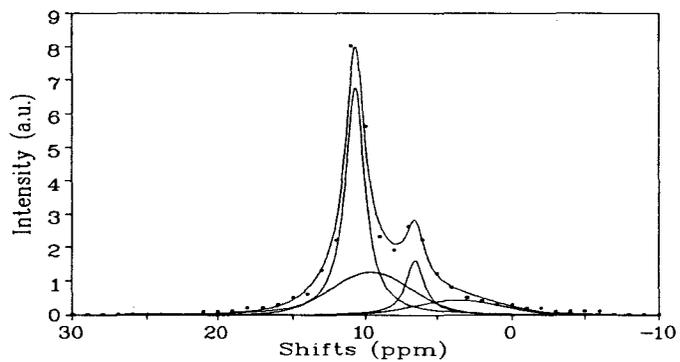
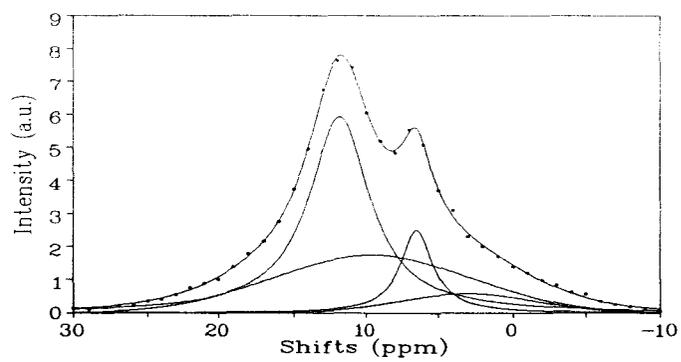


Figure 2 : spectres MAS RMN ^1H des systèmes APP/PER-4A (\bullet : points expérimentaux).

Système	Température (°C)	Déconvolution			Déplacement chimique (ppm)	Attribution	Réf.
		Courbe	r ²	F			
APP/PER	280	Gaussienne	0,997	1070	3,1	H _{CH₃} , H _{CH₂'}	[43-44]
		Lorentzienne			7,4	H _{OR}	[36]*
		Gaussienne			10,5	H _{POH}	[42-43]
		Lorentzienne			12	H _{ar}	[42-43]
	350	Gaussienne	0,995	560	3,3	H _{CH₃} , H _{CH₂'}	[43-44]
		Gaussienne			6,8	H _{OR}	[36]*
		Gaussienne			10,2	H _{POH}	[42-43]
		Gaussienne			11,8	H _{ar}	[42-43]
	430	Gaussienne	0,993	400	3,3	H _{CH₃} , H _{CH₂'}	[43-44]
		Gaussienne			6,7	H _{OR}	[36]*
		Gaussienne			10,3	H _{POH}	[42-43]
		Gaussienne			12	H _{ar}	[42-43]
560	Gaussienne	0,996	700	4,5	H _{CH₂'} , H _{OR}	[43-44]	
	Gaussienne			6,7	H _{POH}	[36]*	
	Gaussienne			9,6	H _{ar}	[42-43]	
	Gaussienne			11,5	H _{COOH}	[42-43]	
APP/PER-4A	280	Gaussienne	0,999	4000	3,1	H _{CH₃} , H _{CH₂'}	[43-44]
		Lorentzienne			6,5	H _{OR}	[36]*
		Gaussienne			9,6	H _{POH}	[42-43]
		Lorentzienne			11,9	H _{ar}	[42-43]
	350	Gaussienne	0,991	800	3,6	H _{CH₃} , H _{CH₂'}	[43-44]
		Lorentzienne			6,5	H _{OR}	[36]*
		Gaussienne			9,6	H _{POH}	[42-43]
		Lorentzienne			11	H _{ar}	[42-43]
	430	Lorentzienne	0,991	900	7,4	H _{POH}	[36]*
		Gaussienne			10,3	H _{ar}	[42-43]
		Lorentzienne			11,5	H _{COOH}	[42-43]
	560	Lorentzienne	0,997	1700	7,4	H _{POH}	[36]*
Gaussienne		10,3			H _{ar}	[42-43]	
Lorentzienne		11,5			H _{COOH}	[42-43]	

* attributions faites par analogie avec une étude réalisée sur différents phosphates.

H_{CH₃} : protons liés à un groupement -CH₃ branché sur un aromatique, H_{CH₂'} : protons liés à -CH₂ branché sur un aromatique
H_{POH} : protons liés à un groupement -P-OH, H_{OR} : protons liés à des carbones oxygénés aromatiques et/ou aliphatiques,
H_{COOH} : protons liés à un groupement -COOH, H_{ar} : protons liés à des carbones aromatiques.

Tableau 1 : attributions des déplacements chimiques des spectres MAS RMN ¹H des systèmes d'additifs .

Les raies situées autour de 12 ppm ne sont attribuables qu'à des protons carboxyliques, celles présentes autour de 10 ppm correspondent donc à des protons aromatiques.

Les raies autour de 6,5 ppm peuvent être à priori attribuées à H_{OH} [43], à H_{ar} [43] et/ou H_{POH} [36]. La contribution de H_{OH} , si elle existe, n'est que très faible car, d'après l'étude RMN ^{13}C , ces protons appartiennent à des espèces de type phénolique et ces dernières réagissent avec les espèces phosphates acides présentes dans le matériau.

L'hypothèse d'une attribution uniquement à des espèces aromatiques n'est pas justifiée. En effet, l'étude CP/DD/MAS-RMN ^{13}C montre la présence de protons liés à des carbones aromatiques qui ne peuvent à la fois induire une contribution aux raies à 9–10 ppm et à 6–7 ppm. Ces protons ont toutefois déjà été attribués à la raie à 9 ppm. En conséquence, la raie à 6–7 ppm résulte de la seule contribution des protons H_{POH} .

Les bandes observées autour de 3 et 4,5 ppm sont attribuables à la présence de groupements $-CH_3-$ et/ou $-CH_2-$ liés à des espèces aromatiques [43–44], mais également à des groupements $-OCH_3$ liés à des espèces phosphates et/ou des groupements oxo terminaux. Il est intéressant de noter que, dans le cas du système sans zéolithe, le déplacement chimique passe de 3 à 4,5 ppm à 430°C ce qui correspond à l'augmentation des groupements $-CH_2-$ pontants dans le matériau. De plus, le nombre de protons $-CH_3$ décroît fortement à 560°C ce qui suggère une réaction d'oxydation transformant $-CH_3$ en $-COOH$. Dans le cas du système avec zéolithe, les protons aliphatiques ne sont plus observés à partir de 430°C, nous relierons ce phénomène à la transformation des protons $-CH_3$ en $-COOH$ et à l'évolution des protons $-OCH_3$ vers la formation d'espèces volatiles et/ou ayant réagies.

Parmi les différentes raies attribuables aux groupements aliphatiques, phosphates, aromatiques et carboxyliques, celle caractérisant les protons aromatiques (10 ppm) apparaît nettement plus large dans le cas des systèmes APP/PER et APP/PER-4A traités à 280°C. Deux explications sont possibles : une forte anisotropie de la susceptibilité magnétique de l'ensemble, caractéristique des composés aromatiques, ou le fait qu'avec des échantillons sous forme de poudre, la rotation à l'angle magique ne moyenne pas ce type d'interaction pour donner des raies bien définies [46]. Parallèlement, les protons aromatiques peuvent être dans différents types de conformation et peuvent donc conduire à une superposition de raies impliquant une bande large.

Dans le cas des systèmes APP/PER-4A traités à partir de 350°C, les bandes attribuées aux protons aromatiques sont relativement mieux résolues que dans le cas des systèmes APP/PER. Les interactions sont donc faibles et en partie éliminées par rotation à l'angle magique. Il peut être alors proposé que la structure du matériau permet une relative mobilité des protons aromatiques et/ou des couplages faibles entre ces derniers. Cette remarque suggère que l'ajout de zéolithe conduit à un matériau de structure polyaromatique favorisant la mobilité des protons.

Les bandes correspondant aux protons aliphatiques (pic à 3-4 ppm) sont, pour les deux systèmes, larges et faibles. Les protons se trouvent donc dans une conformation rigide (par exemple dans un groupement -CH₂- pontant des aromatiques) et/ou les interactions dipolaires sont fortes.

Les autres bandes, situées à 12 et 7 ppm, correspondant respectivement aux protons carboxyliques et phosphates, sont relativement bien résolues. Les interactions dipolaires sont faibles et donc en partie éliminées par rotation à l'angle magique ce qui peut être expliqué par une relative mobilité des protons dans la structure.

I-7-2) Etude des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A :

Les spectres des formulations sont présentés *figures 3 et 4*. Le *tableau 2* présente les attributions des valeurs des déplacements chimiques observées.

Comme dans le cas des additifs seuls, ce tableau montre que le processus de carbonisation débute dès 280°C ce qui confirme les résultats obtenus par CP/DD-MAS RMN ¹³C. Nous retrouvons les bandes caractéristiques à 12, 10 et 7 ppm observées et discutée dans le cas des systèmes APP/PER et APP/PER-4A.

La présence du polymère fait apparaître de nouvelles bandes. Celles autour de 1 ppm peuvent être attribuées, en accord avec l'étude RMN ¹³C, à des fragments de chaînes $-(\text{CH}_2)_n-$ non dégradées du polymère dont le spectre est présenté *figure 5*.

Les bandes situées entre 0,2 et 0,6 ppm pour les deux systèmes à 280 et 350°C sont attribuables à des protons aliphatiques dans des groupements $-\text{CH}_3$ [43-44] appartenant à des chaînes $-(\text{CH}_2)_n-$. Ceci est en accord avec l'étude RMN ¹³C qui a montré la présence de tels groupements aux températures précédemment citées.

Deux bandes supplémentaires à 2,5 et 4,5 ppm sont observées dans le cas du système sans zéolithe à 430 et 560°C. Le pic à 2,5 ppm correspond à des protons aliphatiques dans des groupements $-\text{CH}_3$ liés à un cycle aromatique et/ou à des groupements $=\text{CH}-$ [43-44]. Ces derniers seraient issus de la dégradation et de la fragmentation des chaînes polyéthyléniques, puis recombinaison de celles-ci avec d'autres chaînes et/ou des additifs. Le pic à 4,5 ppm correspond à des protons aliphatiques appartenant à des groupements méthylènes pontant des polyaromatiques.

Les largeurs des bandes associées aux groupements aliphatiques tendent à être plus larges que celles des autres groupes. Ceci suggère que ces protons ont des interactions homonucléaires importantes dues aux couplages protons-protons dans les chaînes $-(\text{-CH}_2\text{-})_n-$ ou à une conformation rigide (voir *tableau 2*). Les autres bandes attribuées aux protons phosphates, carboxyliques et aromatiques sont bien résolues. Les interactions dipolaires sont donc faibles et en partie éliminées par rotation à l'angle magique. La structure du matériau permet donc une relative mobilité de ces protons et/ou des couplages faibles entre ces derniers. Ceci est remarquable en ce sens que dans le cas du système d'additifs APP/PER, les bandes attribuées aux protons aromatiques étaient larges. Ceci suggère une interaction polymère-additif qui va conduire à la formation d'une structure permettant une certaine mobilité des protons. Cet effet a déjà été observé avec le système APP/PER-4A mais, la simple discussion des spectres ne permet pas de montrer qu'il y a un renforcement de cet effet dans le cas de la formulation LRAM3,5-APP/PER-4A. Aussi, sera-t-il intéressant de le discuter dans la seconde partie de ce chapitre quand l'étude structurale sera abordée.

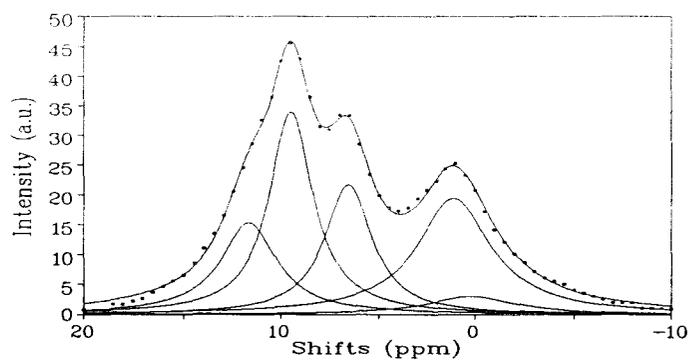
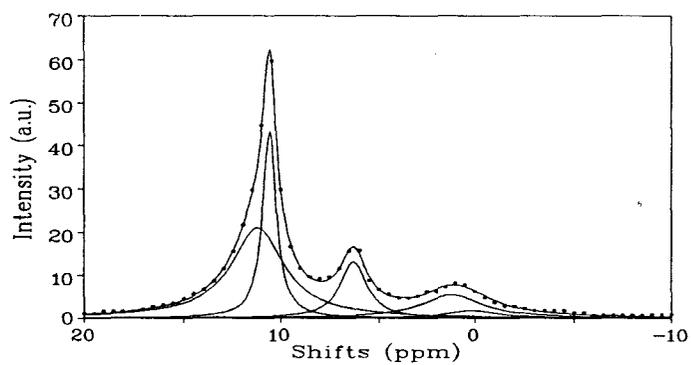
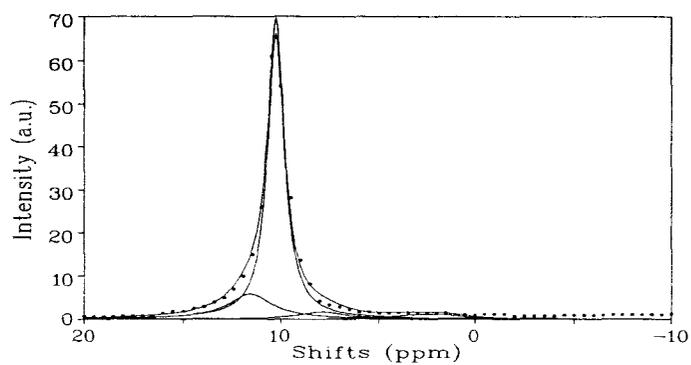
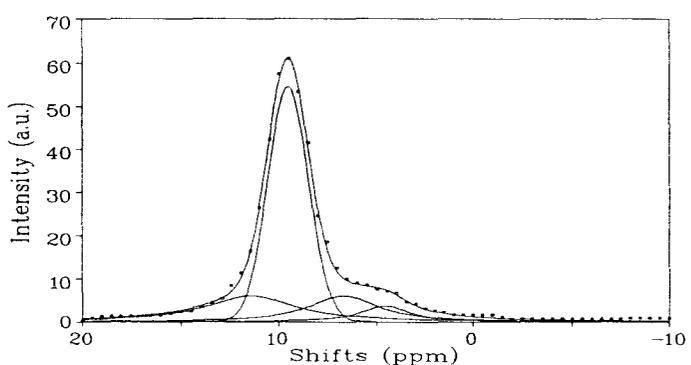
 $T = 280^{\circ}\text{C}$  $T = 350^{\circ}\text{C}$  $T = 430^{\circ}\text{C}$  $T = 560^{\circ}\text{C}$

Figure 3 : spectres MAS RMN ^1H du système LRAM3,5-APP/PER (• : points expérimentaux).

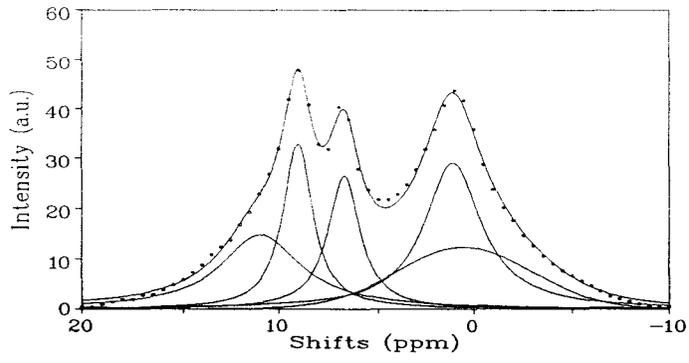
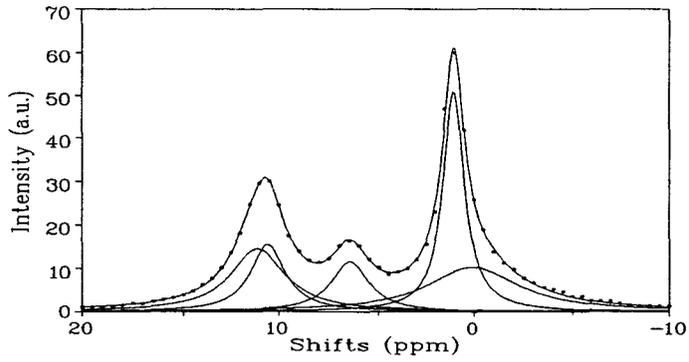
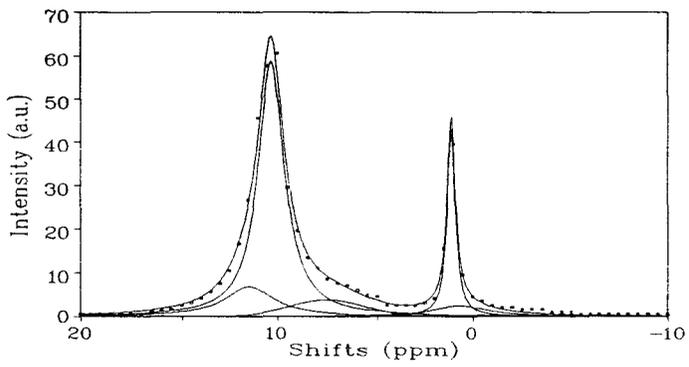
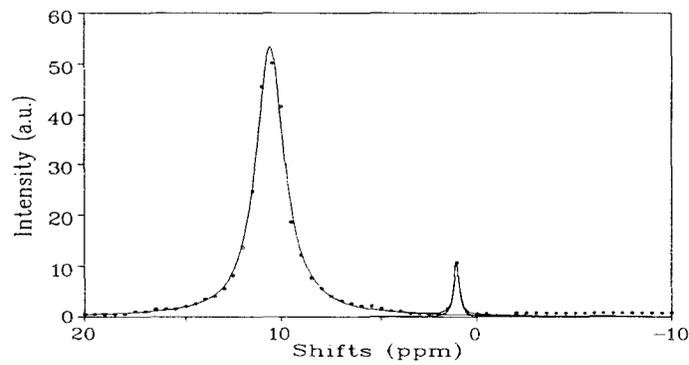
 $T = 280^{\circ}\text{C}$  $T = 350^{\circ}\text{C}$  $T = 430^{\circ}\text{C}$  $T = 560^{\circ}\text{C}$

Figure 4 : spectres MAS RMN ^1H du système LRAM3,5-APP/PER-4A (\bullet : points expérimentaux).

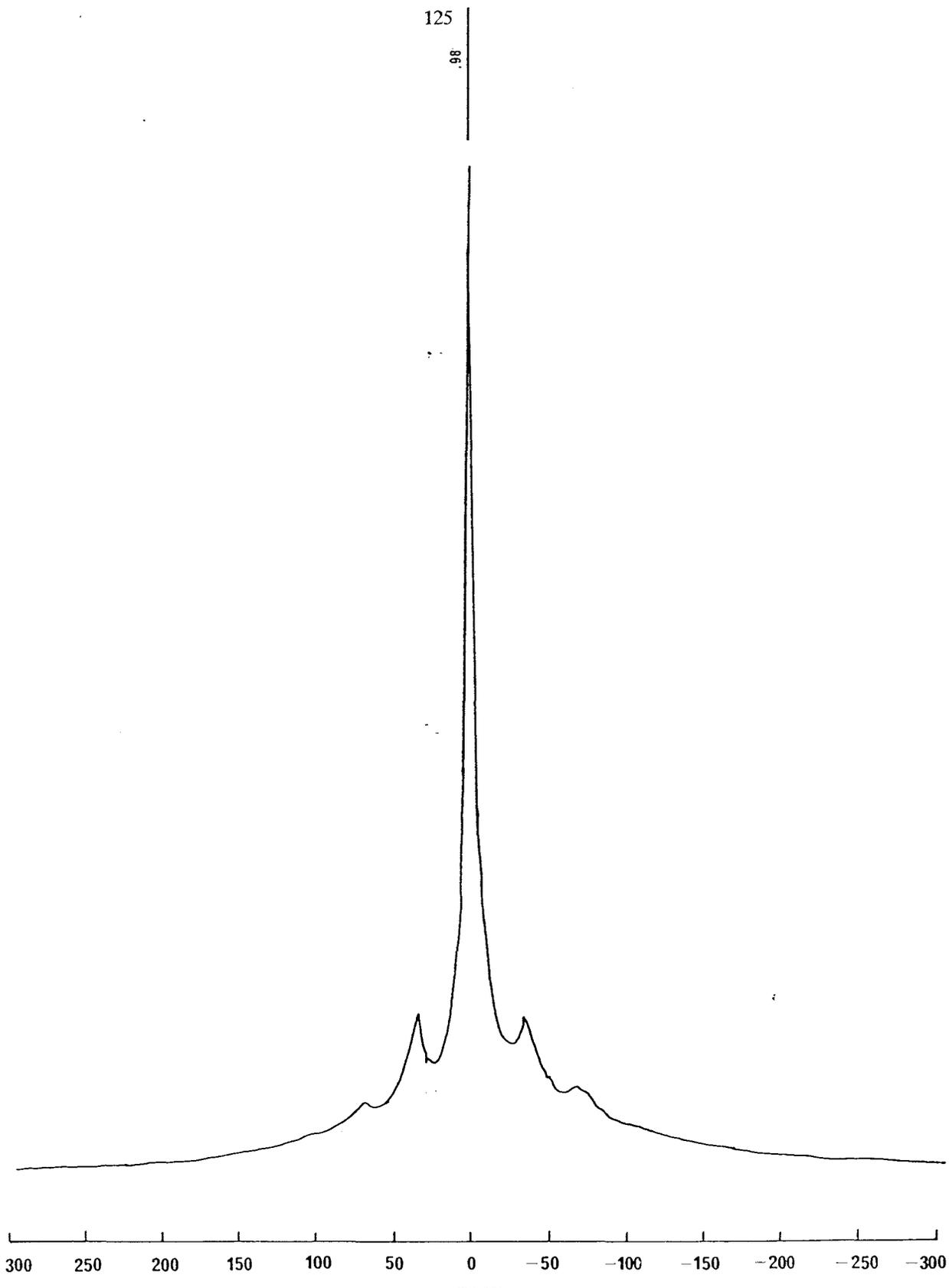


Figure 5 : spectre MAS RMN ^1H du polymère LRAM3,5.

Système	Température (°C)	Déconvolution			Déplacement chimique (ppm)	Attribution	Réf.
		Courbe	r ²	F			
LRAM3.5-APP/PER	280	Lorentzienne	0,998	1800	0,2	H _{CH₃}	[43-44]
		Lorentzienne			1,1	H _{CH₂}	[43-44]
		Lorentzienne			6,7	H _{POH}	[36]
		Lorentzienne			9,5	H _{ar}	[42-43]
		Lorentzienne			11,7	H _{COOH}	[42-43]
	350	Lorentzienne	0,999	2920	0,2	H _{CH₃}	[43-44]
		Lorentzienne			1,2	H _{CH₂}	[43-44]
		Lorentzienne			6,3	H _{POH}	[36]
		Lorentzienne			10,5	H _{ar}	[42-43]
		Lorentzienne			11,7	H _{COOH}	[42-43]
	430	Gaussienne	0,993	750	2,5	H _{ar-CH₃} et/ou H _{CH}	[43-44]
		Lorentzienne			7,7	H _{POH}	[36]
		Lorentzienne			10,3	H _{ar}	[42-43]
		Lorentzienne			11,6	H _{COOH}	[42-43]
	560	Lorentzienne	0,998	2630	4,5	H _{CH₂}	[43-44]
		Lorentzienne			6,7	H _{POH}	[36]
		Gaussienne			9,6	H _{ar}	[42-43]
		Lorentzienne			11,5	H _{COOH}	[42-43]
LRAM3.5-APP/PER-4A	280	Gaussienne	0,997	1010	0,5	H _{CH₃}	[43-44]
		Lorentzienne			1,1	H _{CH₂}	[43-44]
		Lorentzienne			6,8	H _{POH}	[36]
		Lorentzienne			9	H _{ar}	[42-43]
		Lorentzienne			11	H _{COOH}	[42-43]
	350	Lorentzienne	0,998	1530	0,2	H _{CH₃}	[43-44]
		Lorentzienne			1,1	H _{CH₂}	[43-44]
		Lorentzienne			6,4	H _{POH}	[36]
		Lorentzienne			10,4	H _{ar}	[42-43]
		Lorentzienne			11,2	H _{COOH}	[42-43]
	430	Lorentzienne	0,991	450	0,6	H _{CH₃}	[43-44]
		Lorentzienne			1,2	H _{CH₂}	[43-44]
		Gaussienne			6,5	H _{POH}	[36]
		Lorentzienne			10,3	H _{ar}	[42-43]
		Lorentzienne			11,5	H _{COOH}	[42-43]
	560	Lorentzienne	0,992	1410	1,1	H _{CH₂}	[43-44]
		Lorentzienne			10,5	H _{ar}	[42-43]

H_{CH₃} : protons liés à un groupement -CH₃ non branché sur un aromatique, H_{CH₂} : protons liés à un groupement -CH₂ H_{CH} : protons liés à un groupement =CH-, H_{ar-CH₃} : protons liés à un groupement -CH₃ branché sur un aromatique, H_{POH} : protons liés à un groupement -P-OH, H_{ar} : protons liés à des carbones aromatiques, H_{COOH} : protons liés à un groupement -COOH.

Tableau 2 : attributions des déplacements chimiques des spectres MAS RMN ¹H.

L'attribution des bandes (*tableau 2*) indique la présence du même type d'espèces pour les deux systèmes jusqu'à 350°C. Dans le cas du système sans zéolithe dès 350°C, le taux des protons aliphatiques est faible par rapport à celui des protons aromatiques et phosphates, alors que dans le cas du système avec zéolithe, ce taux, par rapport à ces mêmes espèces, est équivalent. Ce résultat montre donc que la présence de zéolithe inhibe le processus de thermodégradation des chaînes polyéthyléniques, qui sont stabilisées au sein du revêtement intumescent dans tout le domaine de température étudiée. Dans le cas des systèmes ne contenant pas de zéolithe, ce taux est faible à 280°C et 350°C pour devenir quasi nul à plus haute température dans le cas du système LRAM3,5-APP/PER.

L'étude MAS-RMN ^1H confirme les résultats obtenus par CP/DD/MAS-RMN ^{13}C à savoir que la zéolithe empêche la dégradation totale des chaînes polyéthyléniques du polymère en stabilisant des fragments au sein du revêtement intumescent.

I-8 Etude DD-MAS RMN ^{31}P :

Les études par spectroscopie infrarouge sur les systèmes d'additifs et les formulations Polymère-Additifs ont montré que le revêtement intumescent était composé en partie de structures phosphocarbonées. Pour préciser ces structures et les hypothèses proposées en RMN ^{13}C et ^1H , la spectrométrie RMN ^{31}P est une technique de choix.

I-8-1) Etude des systèmes APP/PER et APP/PER-4A :

Les spectres des systèmes APP/PER et APP/PER-4A sont présentés *figures 1 et 2*. L'évolution avec la température de traitement est différente, on note en particulier, l'apparition de nouvelles raies pour le système APP/PER, par rapport au système APP/PER-4A, à partir de 430°C. L'attribution des raies est effectuée à partir des travaux de Van Wazer sur les espèces phosphates [47] et de Ouassou sur le système intumescent Pyrophosphate Diammonique-PER [5]. Ces attributions sont présentées *tableau 1*.

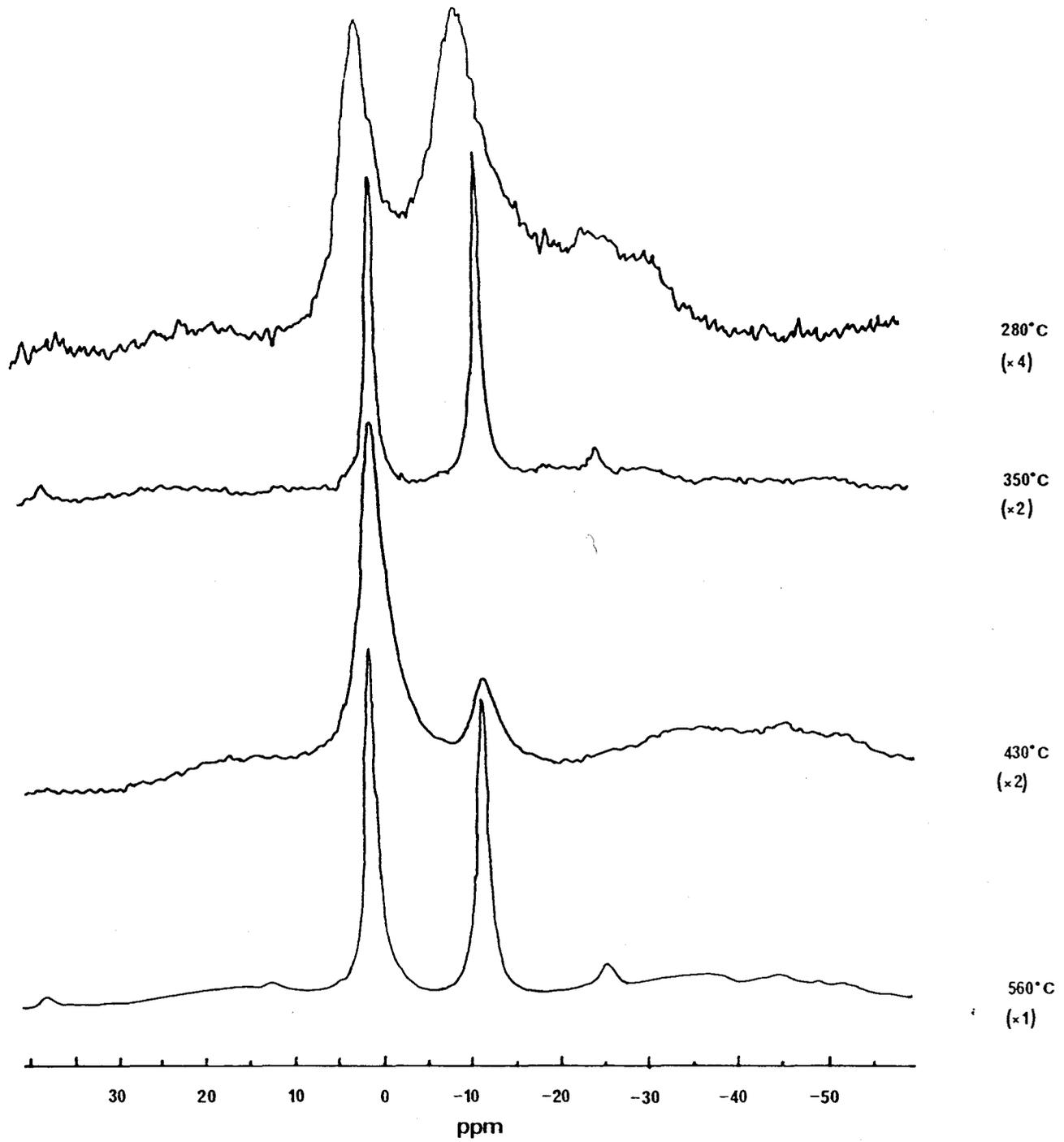


Figure 2 : Spectres DD/MAS-RMN ^{31}P du système APP/PER-4A.

Systeme	Température (°C)	Déplacement chimique (ppm)	Attribution	Réf.	
APP/PER	280	-0,5	unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]	
		-10,5	unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).		
		-22	chaîne polyphosphate (groupe central).		
	350	-0,5	unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]	
		-10,5	unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).		
	430	0,8	unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]	
		-7 -10,5	groupement pyrophosphate. unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).		
	560		-0,5	unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]
			-7 -10,5	groupement pyrophosphate. unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).	
			-24	chaîne polyphosphate (groupe central).	
			-47/-51	oxydes de phosphore (type P_4O_{10}) à structure cage.	[50]
	APP/PER-4A	280	-0,5	unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]
-10,5			unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).		
-23			chaîne polyphosphate (groupe central).		
350		-0,5	unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]	
		-10,5	unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).		
430		-24	chaîne polyphosphate (groupe central).	[5-48-49]	
		-0,5 -10,5	unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 . unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).		
560		-0,5	unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]	
		-10,5	unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).		
			-25	chaîne polyphosphate (groupe central).	

R = groupement alkyle et Φ = groupements aromatiques ou polyaromatiques.

Tableau 1 : Attributions des déplacements chimiques des spectres DD-MAS RMN ^{31}P des systèmes APP/PER et APP/PER-4A.

Les groupements orthophosphates et pyrophosphates sont identifiés sur les spectres des deux systèmes à partir de 280°C. Les raies du système APP/PER-4A sont sous forme de massifs mal résolus, contrairement à celles d'APP/PER qui sont bien définies. Les groupements orthophosphates et pyrophosphates du système APP/PER-4A sont donc dans un environnement de plus basse symétrie que ceux relatif au système APP/PER. Par ailleurs, que dans le cas du système avec zéolithe, le rapport des espèces polyphosphates sur orthophosphates est supérieur à celui du système sans zéolithe. La présence de zéolithe dans les systèmes APP/PER permet donc le maintien d'une quantité d'espèces phosphates condensées.

A 350°C, les raies caractéristiques du système APP/PER-4A s'affinent très nettement et correspondent à un passage, entre 280°C et 350°C, des groupements orthophosphates et pyrophosphates d'un environnement de basse symétrie à un environnement de plus haute symétrie. Ce passage est moins net dans le cas du système APP/PER, on observe simplement un léger affinement des raies avec l'élévation de température. On remarque également que le pourcentage relatif d'espèces pyrophosphates par rapport aux espèces orthophosphates est plus important dans le cas du système APP/PER-4A. Ce résultat confirme que la zéolithe limite la dégradation du système par la formation d'espèces pyrophosphates.

A 430°C, le pourcentage relatif des espèces pyrophosphates et/ou $\Phi_2\text{RPO}_4$ par rapport aux orthophosphates devient comparable pour les deux systèmes. Cependant, dans le cas du système APP/PER, il apparaît une raie à environ -7 ppm attribuable à d'autres groupements pyrophosphates [47]. Les différences de déplacement chimique entre les deux groupements pyrophosphates observés peuvent s'expliquer par une évolution du caractère π des liaisons. Ce dernier dépend en effet, à la fois de la longueur de la liaison

P–O et de l'angle P–O–P, qui vont évoluer en fonction des groupements constituant l'environnement des espèces phosphates.

A 560°C, les spectres des deux systèmes indiquent à la fois une augmentation des espèces pyrophosphates et/ou $\Phi_2\text{RPO}_4$ par rapport aux espèces orthophosphates et l'apparition de chaînes polyphosphates (pic à – 24 ppm). Les deux nouvelles raies à –47 et –56 ppm, dans le cas du système APP/PER peuvent être attribuées selon Sternberg et al [50] à des structures cages de type P_4O_{10} présentant des angles de liaison P–O–P différents.

Ces deux remarques montrent que les espèces phosphates (principalement des orthophosphates) réagissent entre 430°C et 560°C pour former des pyrophosphates et/ou $\Phi_2\text{RPO}_4$, des polyphosphates et, dans le cas du système APP/PER, des oxydes de phosphore de type P_4O_{10} . Ceci suggère que la zéolithe ralentie le processus d'évolution des espèces phosphorées vers la formation des oxydes de phosphore.

I-8-2) *Etude des formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A :*

Les spectres sont présentés *figures 3 et 4* et les attributions des raies sont rassemblées dans le *tableau 2*.

Les groupements ortho- et pyrophosphate sont présents à chaque température. A 280°C, l'APP a réagi avec le PER pour former des espèces ortho- et pyrophosphates probablement par un phénomène d'hydrolyse. Les bandes autour de -10 ppm correspondent à des groupements orthophosphates liés à des cycles aromatiques et/ou à des groupements pyrophosphates [5-48-49]. Nos études infrarouges et RMN ¹³C et ¹H justifient ces attributions.

A 350°C, l'intensité des bandes autour de -11 ppm diminuent très nettement. Les chaînes polyphosphates présentes à 280°C sont également dégradées à cette température. Cette évolution correspond à un phénomène d'hydrolyse qui est amplifié en présence de polymère.

A 430°C et à 560°C, on ne note pas d'évolution des spectres par rapport à ceux obtenus à 350°C, hormis trois raies additionnelles entre -38 et -50 ppm observées dans le cas du système avec zéolithe. Ces raies peuvent être attribuées à des espèces phosphorées à structure cage de type P₄O₁₀ présentant des angles de liaison P-O-P différents [50].

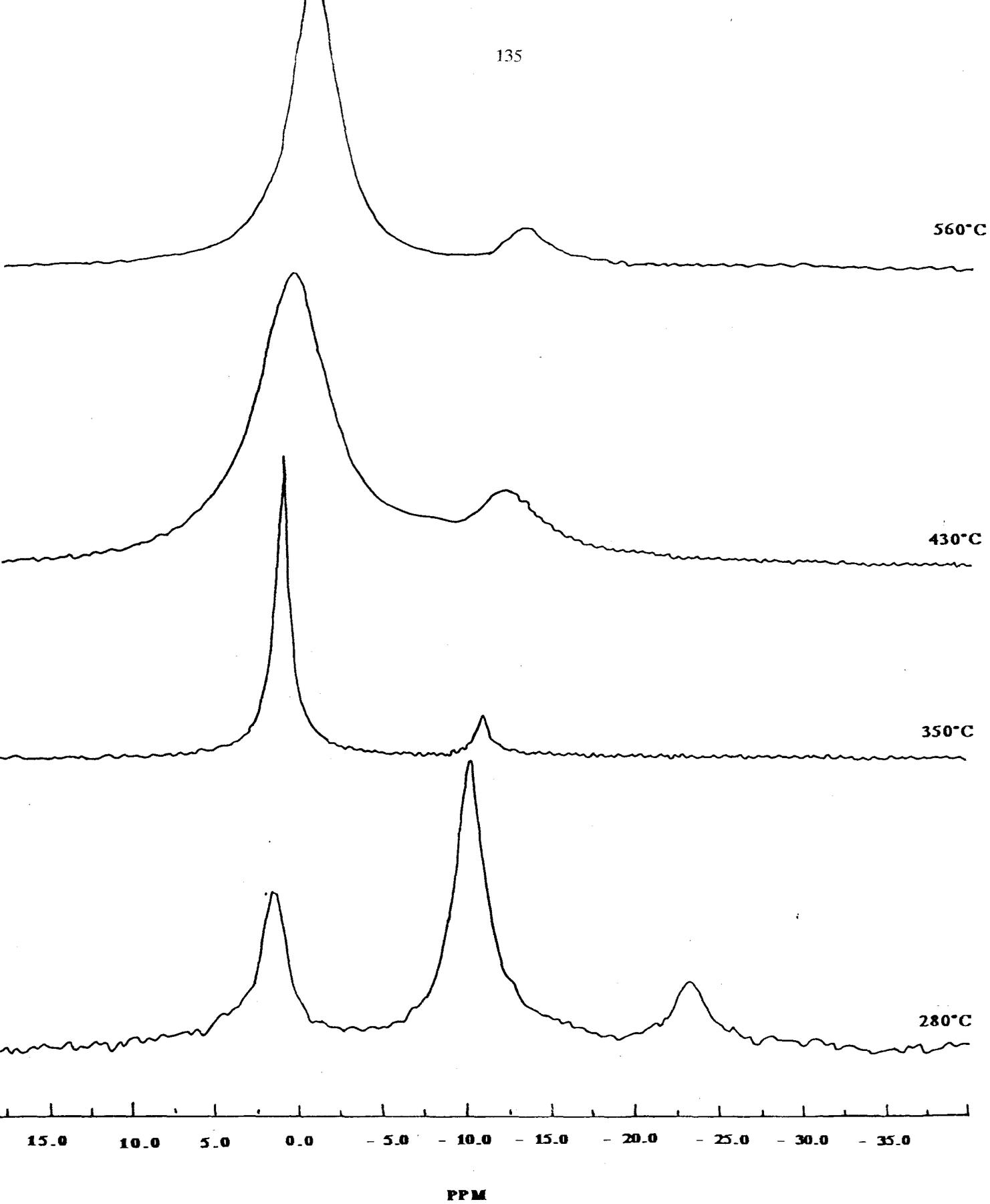


Figure 3 : spectres DD-MAS RMN ^{31}P du système LRAM3,5-APP/PER.

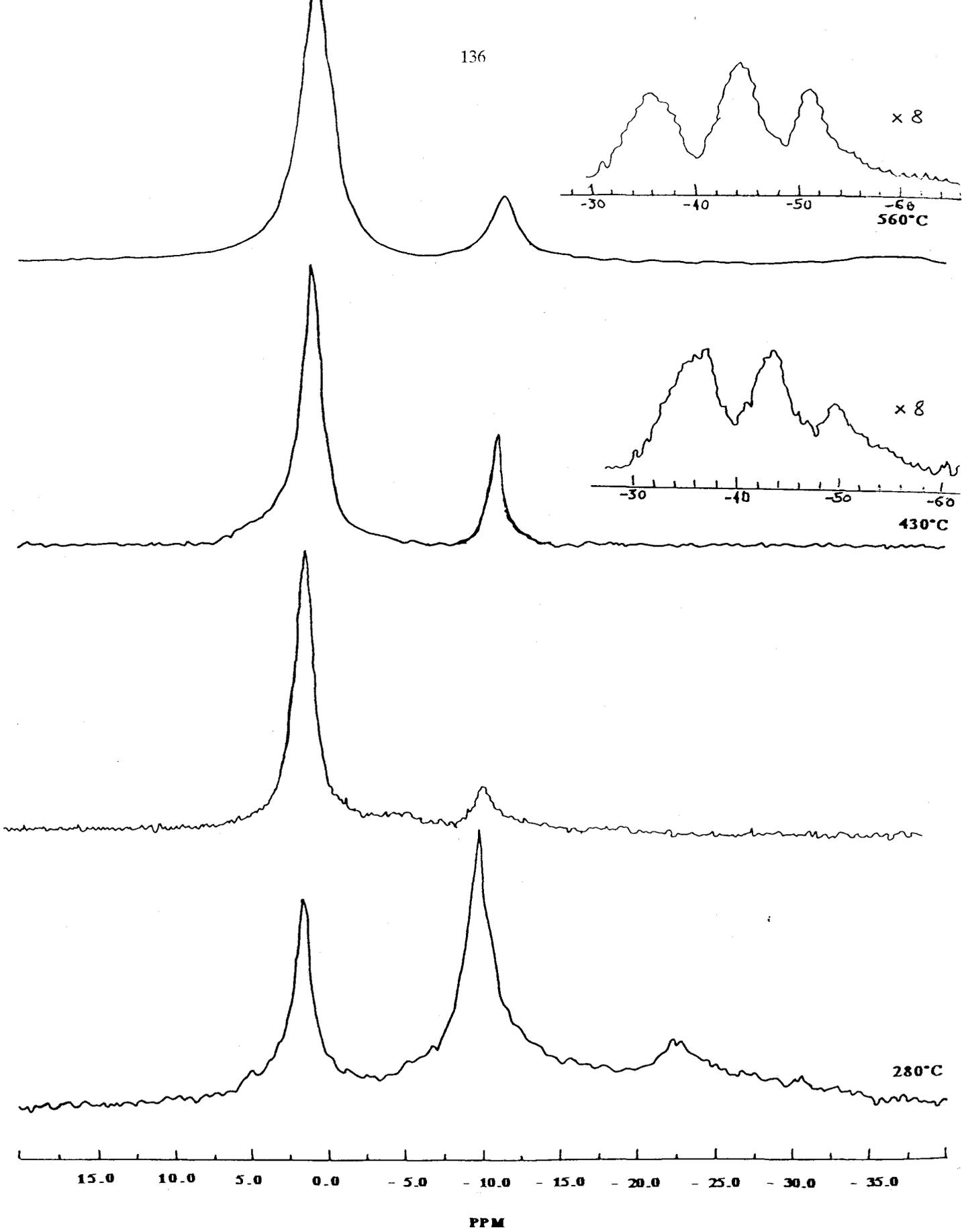


Figure 4 : spectres DD-MAS RMN ^{31}P du système LRAM3,5-APP/PER-4A.

Système	Température (°C)	Déplacement chimique (ppm)	Attribution	Réf.
LRAM3.5-APP/PER	280	1,5	- unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]
		-10,2	- unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).	
		-22,9	- chaîne polyphosphate (groupe central).	
	350	1	- unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]
		-10,9	- unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).	
430	0,8	- unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]	
	-12	- unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).		
560	-0,4	- unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]	
	-12,6	- unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).		
LRAM3.5-APP/PER-4A	280	1,6	- unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]
		-9,7	- unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).	
		-22,6	- chaîne polyphosphate (groupe central).	
	350	1,1	- unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]
-10,5	- unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).			
430	0,8	- unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]	
	-11,25	- unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).		
		-38,1 / -44,7 / -50	- oxydes de phosphore (type P_4O_{10}) à structure cage.	[50]
560	0,9	- unités PO_4 dans R_2HPO_4 , RH_2PO_4 et/ou H_3PO_4 .	[5-48-49]	
	-11,3	- unités PO_4 dans $\Phi_2\text{RPO}_4$ et/ou $\Phi_2\text{HPO}_4$ et/ou chaîne polyphosphate (groupe terminal).		
		-37,8 / -44 / -50,4	- oxydes de phosphore (type P_4O_{10}) à structure cage.	[50]

R = groupement alkyle et Φ = groupements aromatiques ou polyaromatiques.

Tableau 2 : Attributions des déplacements chimiques des spectres DD-MAS RMN ^{31}P .

L'évolution des spectres avec la température est la même pour les deux systèmes, hormis à 430°C et 560°C, où des composés phosphorés de type P_4O_{10} sont présents en plus des espèces ortho- et pyrophosphates dans le système avec zéolithe. Ces résultats obtenus en présence de polymère, sont inverses de ceux relatifs aux deux systèmes d'additifs APP/PER et APP/PER-4A.

Ces différences montrent l'influence du polymère dans le processus de carbonisation des deux systèmes d'additifs. La présence de la zéolithe stabilise des fragments de polymère et limite donc la formation d'eau lors de la dégradation du système. Inversement sans zéolithe, la dégradation quasi totale du polymère libère beaucoup plus d'eau et l'équilibre chimique entre H_3PO_4 et P_4O_{10} est déplacé vers la formation de l'acide.

I-9 Etude MAS RMN ^{27}Al et ^{29}Si :

Les études précédentes ont permis de montrer le rôle de la zéolithe sur l'orientation des processus de dégradation des polymères. Il reste encore à préciser les mécanismes physicochimiques de ces processus et en particulier, le rôle spécifique de l'aluminium et du silicium dans le schéma réactionnel. Aussi, la RMN à l'état solide de l'aluminium 27 et silicium 29 apparaît comme un outil de choix. La formulation LRAM3,5-APP/PER-4A n'a pas été caractérisée par MAS RMN ^{29}Si à cause de la faible abondance isotopique du silicium 29 (4,7%) et de la faible quantité de cet élément dans les échantillons. Les temps d'acquisition requis auraient été alors supérieurs à 60 heures.

I-9-1) Etude MAS RMN ^{27}Al :

Les spectres, du système d'additifs APP/PER-4A et de la formulation LRAM3,5-APP/PER-4A obtenus aux différentes températures caractéristiques sont rassemblés *figures 1 et 2*.

Les spectres présentent une raie intense aux environs de -18 ppm avec un épaulement à 350 et 430°C dans le cas des additifs. Cet épaulement existe également à 560°C avec la formulation. Ces pics sont attribuables à des groupements de type AlO_6 (aluminium en position octaédrique) présentant des angles de liaisons différents [51]. Ce déplacement chimique en dessous de 0 ppm est inhabituel. Il est en effet, admis qu'un groupement AlO_6 présente une raie d'absorption entre 22 et 0 ppm [52]. Cependant, il a été montré par Müller et al [51-53] que le déplacement chimique isotropique est transposé vers les champs forts quand un atome de phosphore se trouve dans la seconde sphère de coordination de l'aluminium. La dissymétrie des pics observés au-dessus de 280°C peut être liée à des angles de liaison Al-O-P différents, dus probablement à des hétérogénéités au sein des matériaux. Ces pics restent donc toujours attribuables à des groupements AlO_6 , mais en aucun cas à de nouvelles espèces.

En conclusion, cette étude montre d'une part que la zéolithe est détruite dès 280°C en présence ou non de polymère (une zéolithe 4A présente une raie d'absorption vers 50 ppm [53]) et d'autre part, que l'on forme des aluminophosphates avec des atomes d'aluminium en position octaédrique. Cette réactivité entre une espèce phosphate et une zéolithe est vérifiée par l'étude RMN d'un échantillon APP-4A traité à 280°C dans un rapport (massique) 1/1 (*figure 3*). En effet deux pics à 58 ppm et -17 ppm sont attribuables respectivement à des groupements AlO_4 dans un réseau zéolithique de type 4A et des groupements AlO_6 dans des aluminophosphates.

Figure 1 : Spectres MAS-RMN ^{27}Al
du système APP/PER-4A.

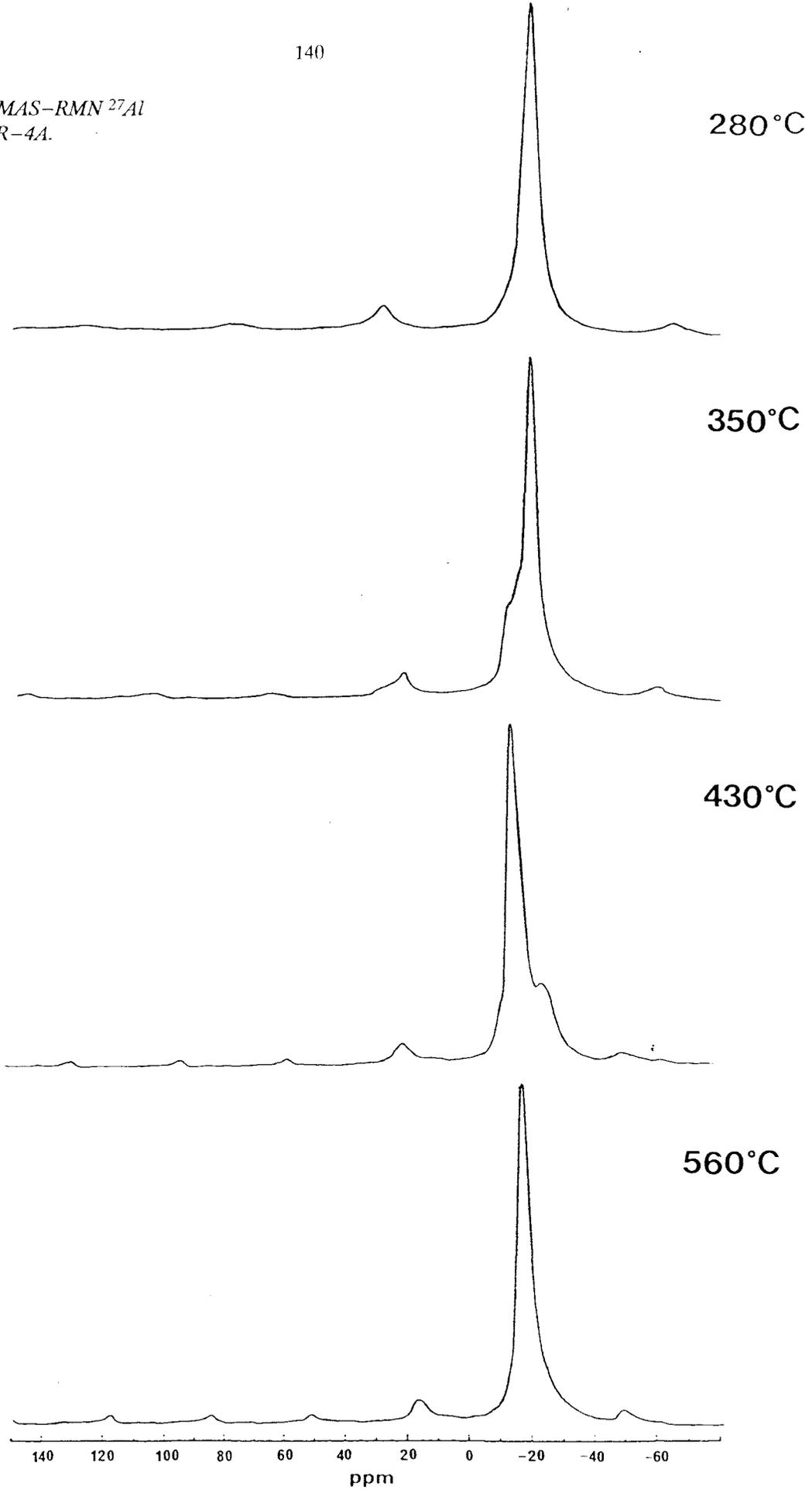
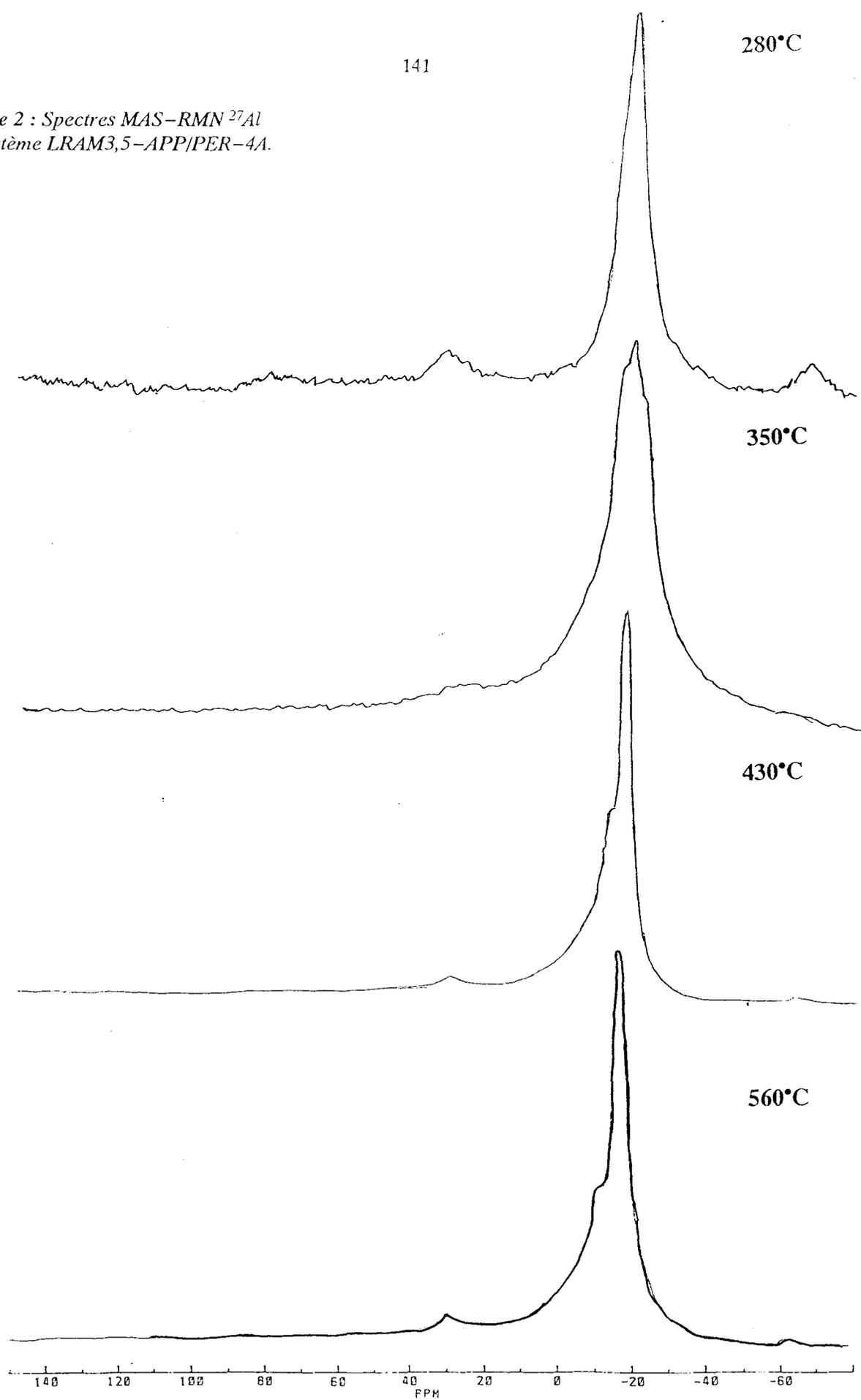


Figure 2 : Spectres MAS-RMN ^{27}Al
du système LRAM3,5-APP/PER-4A.



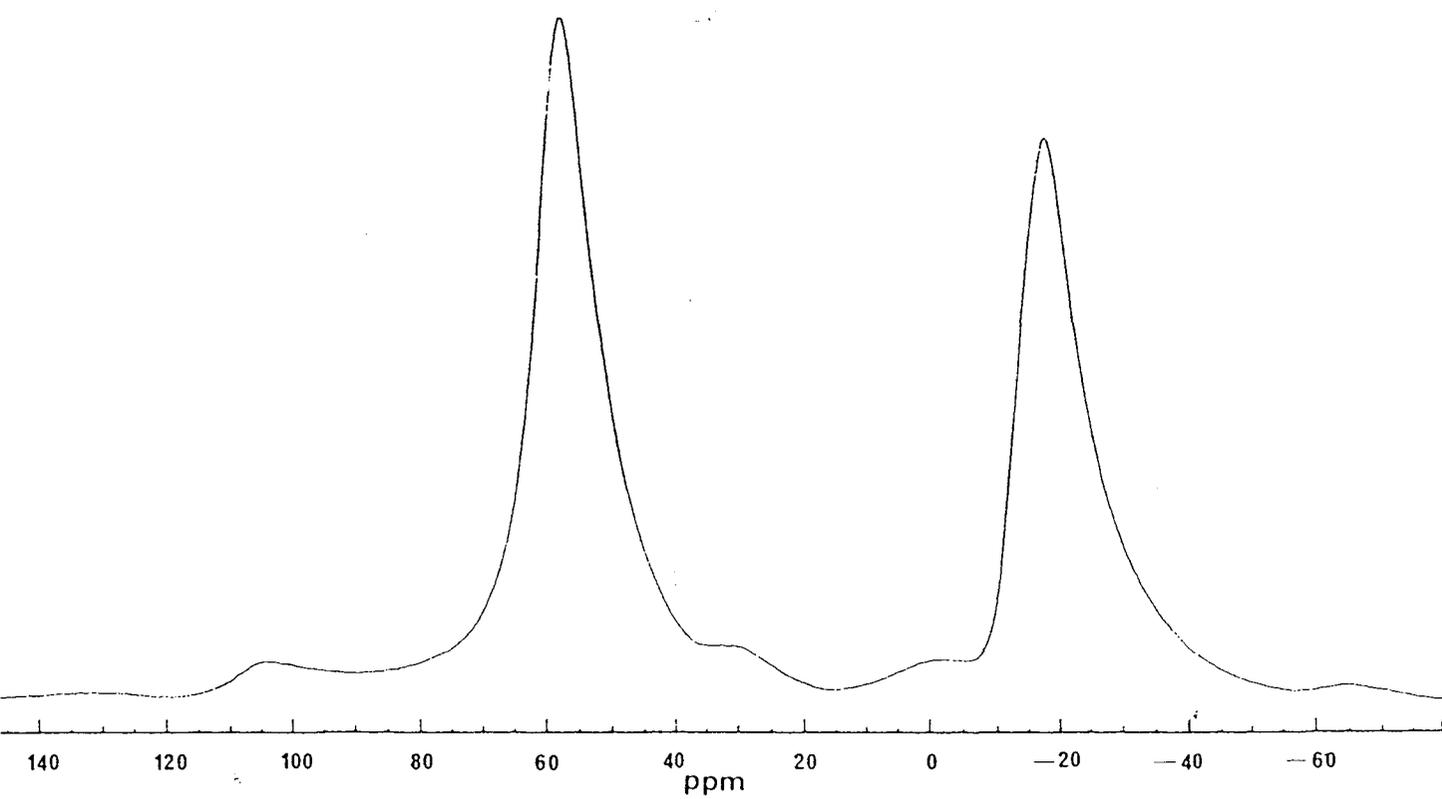


Figure 3 : Spectre MAS-RMN ^{27}Al du système APP/4A (1:1) traité thermiquement à 280°C.

I-9-2) *Etude MAS RMN ^{29}Si* :

Les spectres obtenus aux différentes températures caractéristiques du système APP/PER-4A sont rassemblés *figure 4*.

Le spectre de l'échantillon traité à 280°C ne présente qu'une raie d'absorption à -112 ppm, caractéristique d'atomes de silicium tétracoordinnés [54]. Comme en RMN ^{27}Al , on remarque un déplacement chimique isotropique déplacé vers les champs forts par rapport à un déplacement classique correspondant à un environnement tétraédrique des atomes de silicium (raie d'absorption à environ -90 ppm). Ce phénomène a été expliqué par Weeding et al [54], comme dans le cas de l'aluminium, par la présence d'un atome de phosphore dans la seconde sphère de coordination de l'atome de silicium.

A 350 et 560°C, les deux raies d'absorption -112 ppm et -212 ppm sont caractéristiques respectivement d'atomes tétra- et hexacoordinnés. Le déplacement chimique inhabituel à -212 ppm est également expliqué par Weeding et al [54] par la présence d'un atome de phosphore dans la seconde sphère de coordination du silicium. De plus il n'existe que peu d'espèces silicophosphates dans lesquelles le silicium à un environnement octaédrique. Ces composés ont été étudiés dans le cas des systèmes $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ [55-56-57] et il a été prouvé par Tillmans et al [56] qu'ils existaient seulement sous forme de pyrophosphate de silice (SiP_2O_7) et de $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ constitué d'octaèdres isolés de SiO_6 et de groupements SiP_2O_7 possédant un silicium tétracoordinné lié à des PO_4 tétraédriques.

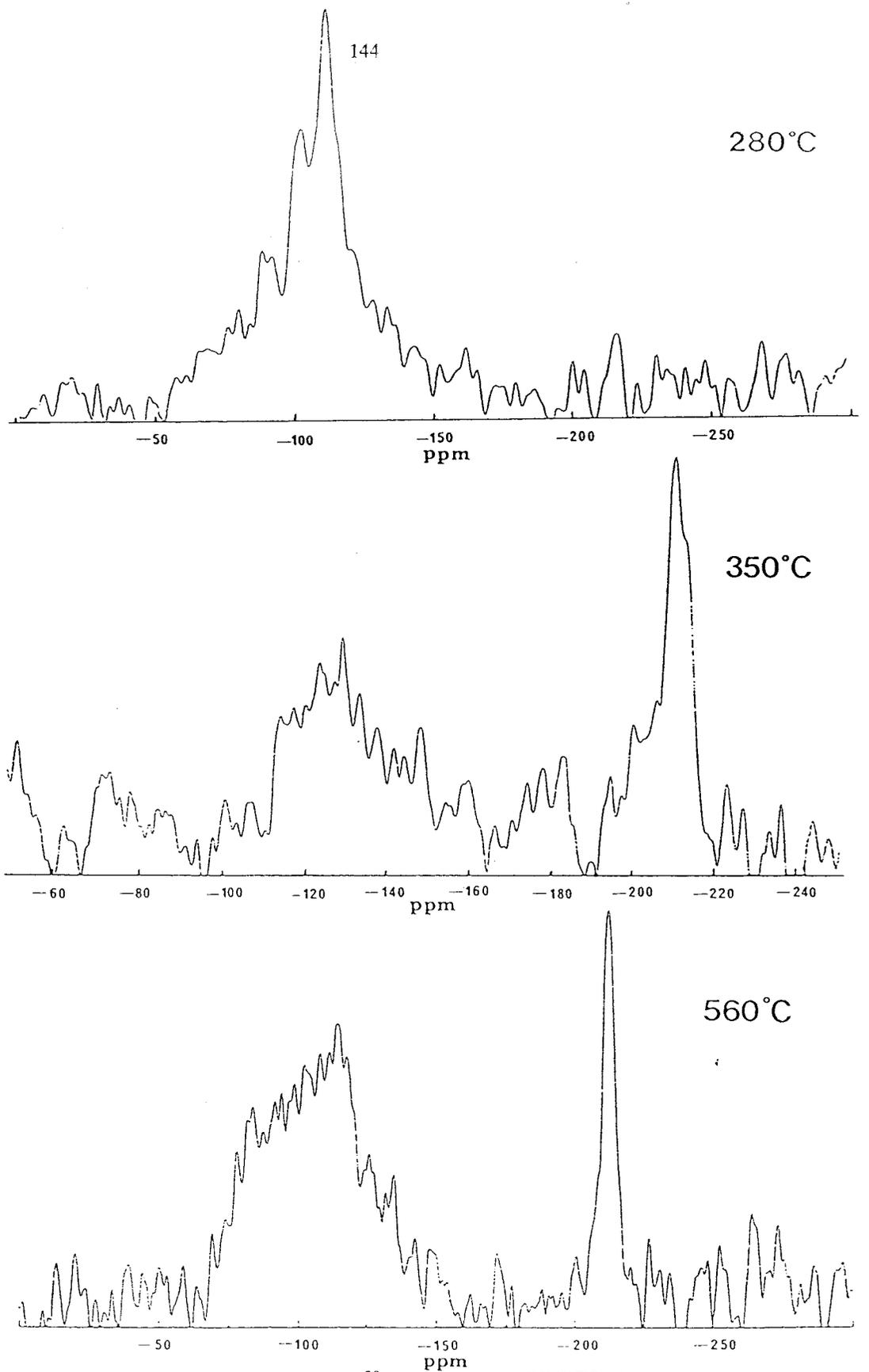


Figure 4 : Spectres MAS-RMN ^{29}Si du système APP/PER-4A.

Cette étude MAS–RMN ^{29}Si confirme la destruction de la zéolithe dès 280°C et précise les espèces formées. En particulier, la présence de silicium VI est observée à partir de 350°C alors qu'il se forme, dans le cas des systèmes $\text{P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$, qu'aux environs de 850°C . Nous pouvons proposer une nouvelle synthèse "basse température" d'espèces phosphosilicates ayant des atomes de silicium en position octaédrique.

En conclusion, nous pouvons proposer que les fragments des chaînes polyéthyléniques sont bloqués par la formation d'esters de phosphate (caractérisés par RMN ^{31}P) stables à haute température. Cette remarque permet de mieux appréhender le rôle de la zéolithe dans l'augmentation des propriétés ignifuges des systèmes intumescents APP/PER. En effet, la zéolithe est détruite par l'APP pour former des espèces de type aluminosilicophosphates. Ces dernières réagissent avec les fragments des chaînes du polymère pour conduire à des complexes de type "esters d'aluminosilicophosphates" beaucoup plus stables thermiquement que des esters de phosphate.

II– Etude structurale des revêtements intumescents par RMN ^1H basse résolution

II-1 Introduction :

La formation d'un revêtement intumescent conduit à un matériau, dont les propriétés structurales particulières ont été très peu étudiées. Cependant, des travaux antérieurs du Laboratoire [10–11–12] ont déjà montré que la réaction entre APP et PER conduisaient à la formation d'un "carbone lamellaire" (carbone turbostratique). La croissance de ce type de carbone augmente l'anisotropie au sein matériau. La perte parallèle des propriétés "retard au feu" nous a conduit à proposer une corrélation entre le comportement au feu du matériau et les propriétés de la structure carbonée intumescente. Cependant, pour préciser ces propriétés structurales, on peut tenter, sur la base des travaux de Cheung & Gerstein [13], de calculer la taille des domaines de relaxation lente du revêtement carboné en utilisant comme "sonde" les précessions libres des protons contenus dans le matériau.

L'étude structurale des revêtements intumescents est menée sur les systèmes d'additifs APP/PER et APP/PER–4A et les formulations LRAM3,5–APP/PER et LRAM3,5–APP/PER–4A traités thermiquement aux températures caractéristiques précédemment définies. L'examen des temps de relaxation spin–réseau (T_1) mesuré en RMN ^1H basse résolution permet une approche semi–quantitative de la taille des domaines mobiles dans les matériaux. La mesure des temps de relaxation spin–spin (T_2) peut mettre en évidence l'existence de différentes phases au sein des revêtements intumescents. Les valeurs du T_2 sont utilisées dans des séquences de Goldman–Shen [59] pour accéder à la taille des domaines de relaxation lente.

II-2 Mesure des temps de relaxation spin-réseau :

Les mesures de T_1 sont menées par des séquences "d'inversion-retour" (voir partie "Théorie et Techniques expérimentales"). Les valeurs, pour les deux systèmes d'additifs et les deux formulations Polymère-Additifs sont rassemblées *tableau 1*.

Température (°C)	T_1 (ms)			
	APP/PER	APP/PER-4A	LRAM3,5- APP/PER	LRAM3,5- APP/PER-4A
280	43	97	83	153
350	23	28	30	36
430	12	33	8	11
560	16	52	9	12

Tableau 1 : valeurs des T_1 mesurés par des séquences d'inversion-retour.

Une seule valeur de T_1 est déterminée ce qui signifie que la taille des domaines de relaxation lente est inférieure à 100 \AA .

II-3 Mesure des temps de relaxation spin-spin :

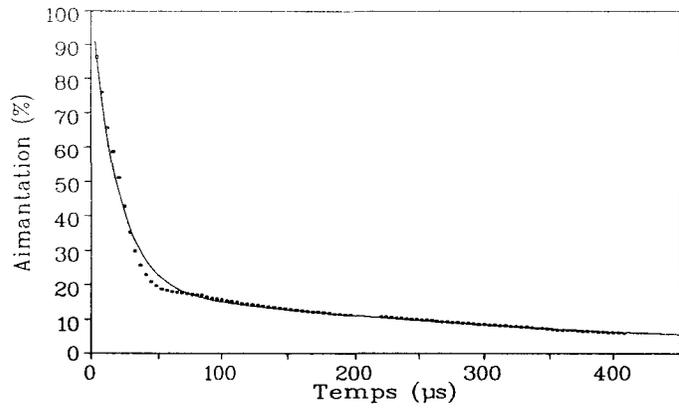
Les précessions libres des systèmes d'additifs et des formulations Polymère-Additifs sont enregistrées après des séquences d'écho solide [60]. Dans tous les cas, elles présentent des allures complexes (*figures 1, 2, 3 et 4*). En première approximation, nous pouvons distinguer deux zones de décroissance : l'une rapide jusqu'aux environs de $50 \mu\text{s}$ et l'autre lente.

Pour déterminer les T_2 associés à la décroissance de chacune des espèces et pour quantifier les populations correspondantes, nous avons décrit les courbes du signal de la décroissance de la précession libre (FID) par une somme de deux termes : un terme Lorentzien en $\exp(-t/T_{2c})$ et un terme intermédiaire entre Lorentzien et Gaussien représenté par une fonction de Weibull en $\exp[-(t/T_{2l})^\alpha]$ [61], où T_{2c} représente le temps associé à la décroissance rapide et T_{2l} le temps associé à la décroissance lente. Les fonctions de Weibull ont été introduites par Kaufman et al [62] pour une meilleure représentation du FID que celle donnée par une simple décroissance monoexponentielle. Les Auteurs ont montré que ces fonctions décrivaient bien le FID et permettaient le calcul des T_2 avec une bonne précision. La magnétisation en fonction du temps s'écrit donc dans notre cas :

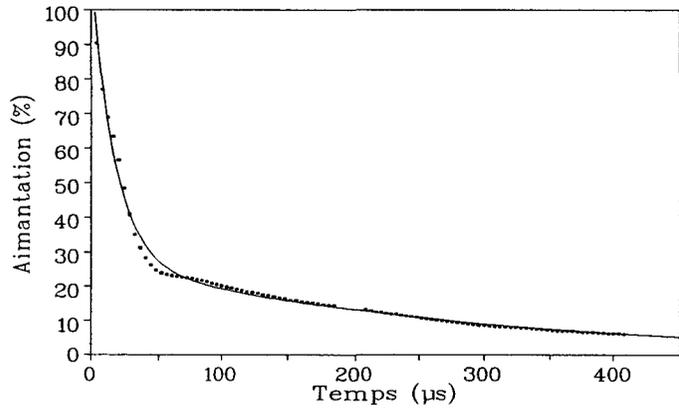
$$M(t) = M_{0c} e^{-t/T_{2c}} + M_{0l} e^{-(t/T_{2l})^\alpha} \quad (1)$$

où M_{0c} et M_{0l} représentent respectivement les magnétisations initiales des composantes rapides et lentes.

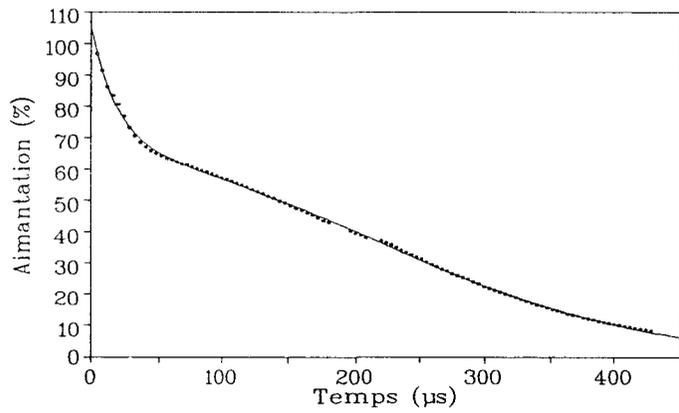
Les FID présentés *figures 1, 2, 3 et 4* sont ajustés à l'aide de l'équation (1) par une méthode des moindres carrés. Les résultats sont rassemblés *tableau 1*.



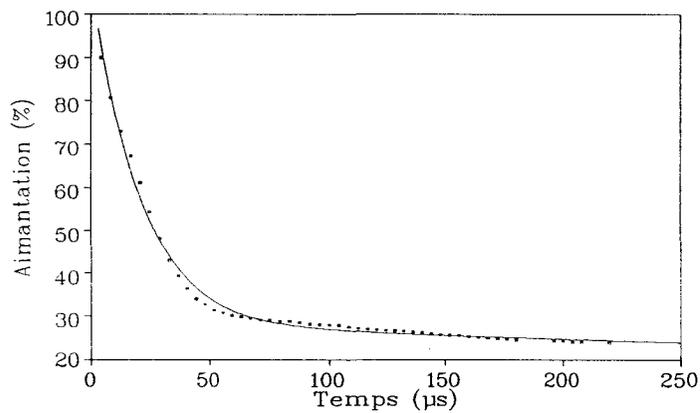
$T = 280^\circ\text{C}$



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



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



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

Figure 1 : FID après écho solide des systèmes APP/PER.

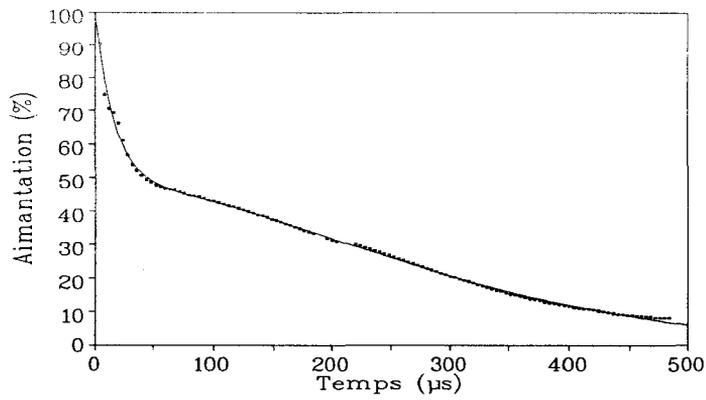
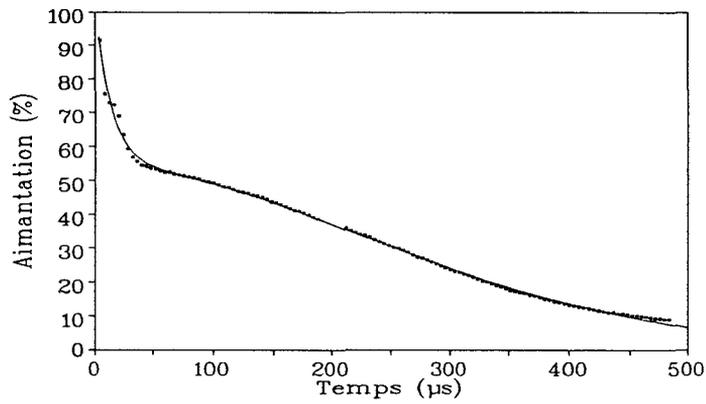
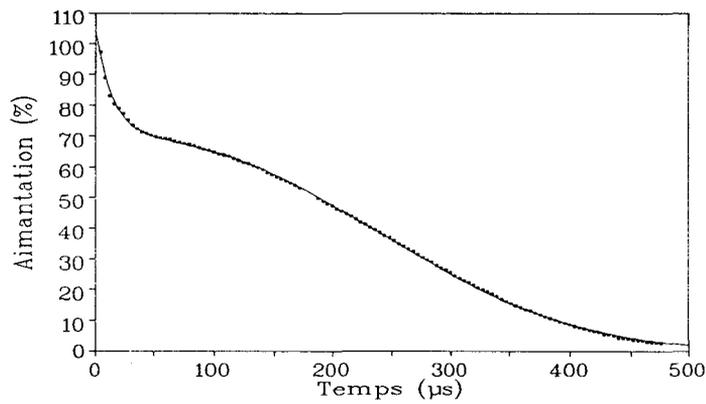
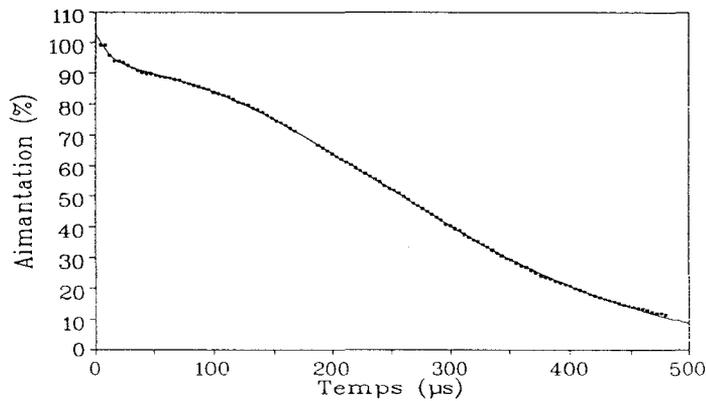
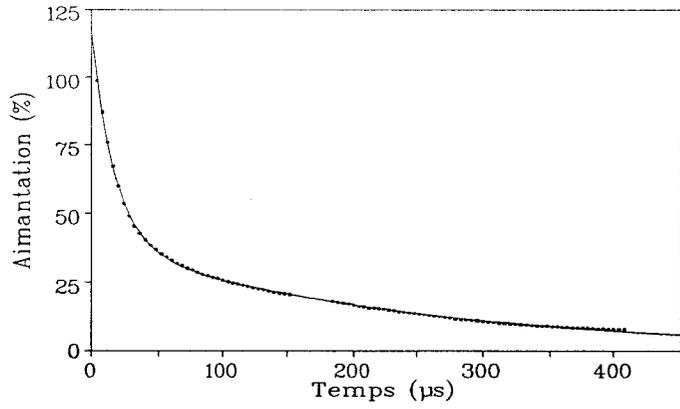
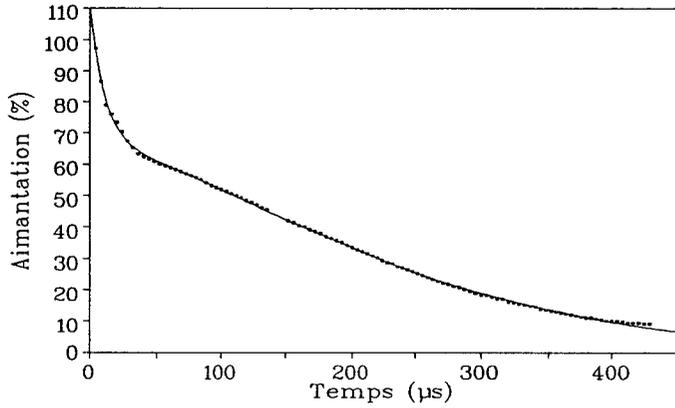
 **$T = 280^\circ\text{C}$**  **$T = 350^\circ\text{C}$**  **$T = 430^\circ\text{C}$**  **$T = 560^\circ\text{C}$**

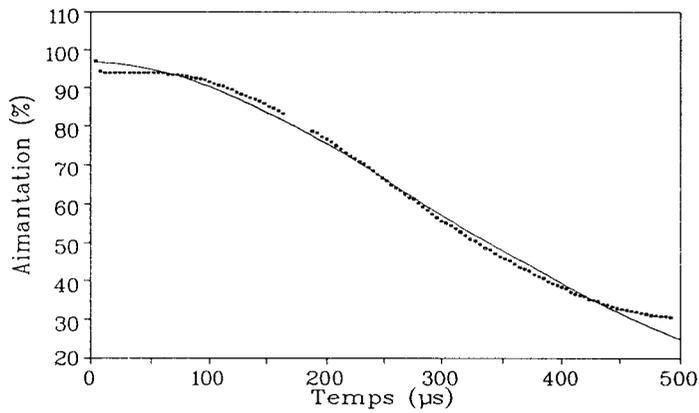
Figure 2 : FID après écho solide des systèmes APP/PER-4A.



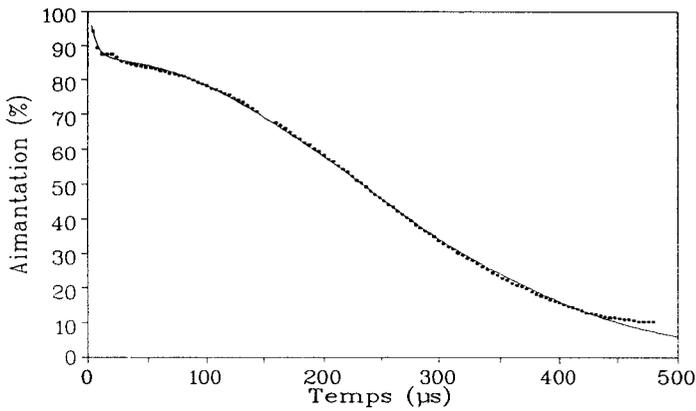
$T = 280^{\circ}\text{C}$



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

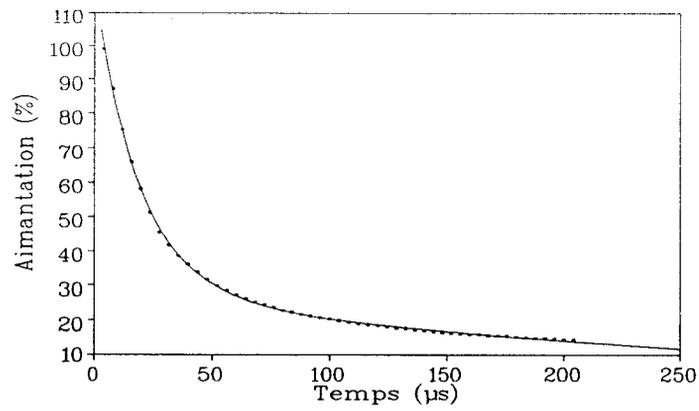


$T = 430^{\circ}\text{C}$

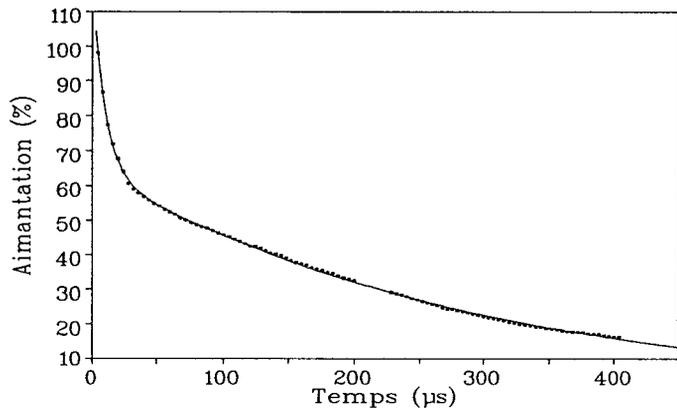


$T = 560^{\circ}\text{C}$

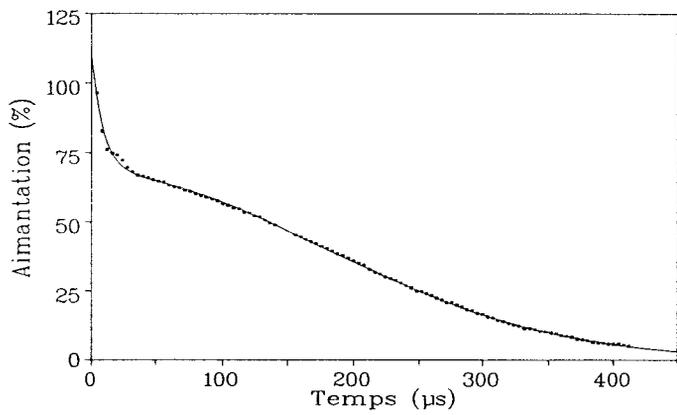
Figure 3 : FID après écho solide des formulations LRAM3,5-APP/PER.



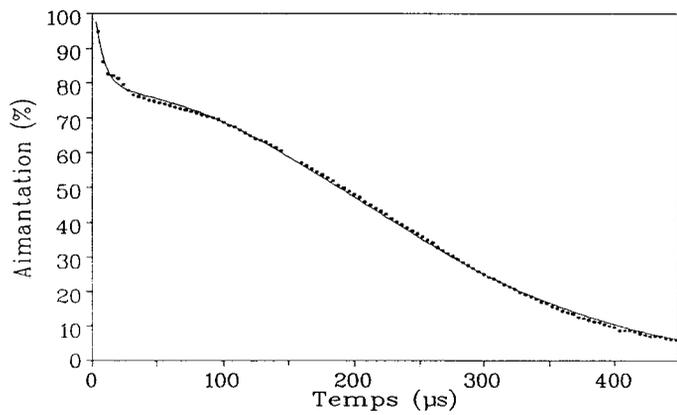
T = 280°C



T = 350°C



T = 430°C



T = 560°C

Figure 4 : FID après écho solide des formulations LRAM3,5-APP/PER-4A.

Système	Température (°C)	Paramètre					Estimateur du fit	
		T _{2c} (μs)	T _{2l} (μs)	M _{0c} (%)	M _{0l} (%)	α	r ²	F
APP/PER	280	19	364	82	19	1	0,991	5000
	350	17	270	82	18	1	0,993	4400
	430	20	296	41	62	2	0,996	66000
	560	20	400	78	23	1	0,992	2200
APP/PER-4A	280	16	330	51	49	1,7	0,998	13000
	350	14	335	46	54	1,8	0,997	12000
	430	15	297	34	68	2,4	0,999	98000
	560	14	330	11	91	2,1	0,999	18500
LRAM3,5 APP/PER	280	17	240	77	83	1	0,999	9200
	350	12	260	44	62	1,5	0,999	51000
	430	*	280	18	97	1,8	0,995	6000
	560	8	311	15	86	2,1	0,999	36000
LRAM3,5 APP/PER-4A	280	19	250	88	24	1	0,999	41000
	350	10	285	51	57	1	0,999	60000
	430	10	251	41	63	1,9	0,999	35000
	560	8	282	27	78	2	0,999	45000

* Pas assez de points pour calculer T₂ avec une précision suffisante.

Tableau 1 : valeurs des T₂ et des magnétisations initiales obtenues après ajustement de l'équation (1) par une méthode des moindres carrés.

Dans tous les cas, deux valeurs de T₂ distinctes sont observées pour chaque échantillon. La présence de deux phases au sein des matériaux est donc confirmée. Pour un système donnée, les évolutions en fonction de la température des T_{2l} ne mettent pas de changements significatifs en évidence. Cependant, les évolutions des T_{2c} en fonction de la température, dans le cas des formulations Polymère-Additifs, montrent une décroissance des mouvements moléculaires dans les revêtements. Ceci suggère une

structuration des matériaux quand la température croît. Par contre, dans le cas des additifs seuls, les différences observées ne sont pas suffisamment significatives pour être discutées.

Il faut souligner que le coefficient de la fonction de Weibull, α , est anormalement élevé dans le cas de système APP/PER-4A. En effet, α est supérieur à 2 alors qu'il est admis qu'il varie entre 1 et 2 [62]. Comme on l'avait remarqué lors de notre analyse RMN ^{13}C , le matériau est très fortement paramagnétique (un carbone radicalaire pour mille carbones). Par ailleurs, il a été montré par Lynch et al [63], dans le cas de charbons possédant des radicaux libres stables, que ces derniers créaient des interactions dipolaires entre les protons et les électrons non appariés qui affectaient les signaux du FID. On peut donc proposer que la valeur élevée de α , est due à une distorsion du FID créé par des interactions dipolaires entre les protons et les électrons non appariés des carbones des polyaromatiques.

La vitesse de décroissance de la précession libre (caractérisée par le temps de relaxation spin-spin) dépend de la dynamique moléculaire et de la dynamique de spin. Plus les mouvements sont rapides, plus la décroissance est lente. La décroissance rapide est donc induite par une structure rigide (au sens des T_2) limitant les mouvements moléculaires. Sur la base de nos analyses spectrochimiques, nous pouvons attribuer cette structure à un réseau macromoléculaire constitué par des empilements d'espèces polyaromatiques et des chaînes polyéthyléniques pontantes. Cette hypothèse est confortée par les travaux de Derbyshire et al [64] qui ont montré que, dans le cas de charbons ayant des chaînes polyéthyléniques pontant des aromatiques, les protons de cette phase rigide conduisaient à un comportement Lorentzien du FID. Par contre, la décroissance lente peut être attribuée à des mouvements rapides de précession des protons dans des

groupements $-\text{COOH}$ et/ou dans de petites molécules libres n'appartenant à la structure macromoléculaire tels que des phosphates et/ou des molécules aromatiques.

En conclusion, l'étude de la précession libre des systèmes d'additifs et des formulations Polymère-Additifs a donc permis de mettre en évidence deux phases structurales distinctes (au sens des T_2) au sein des revêtements intumescents.

II-4 Mesure de la taille des domaines de la phase mobile :

L'étude antérieure a mis en évidence l'existence de deux phases différentes pour tous les échantillons. Afin de déterminer la taille des domaines de la phase mobile, des séquences de Goldman–Shen sont réalisées, puis les FID ainsi obtenus, sont traités par la méthode développée par Cheung & Gerstein [13].

Les expériences sont menées à température ambiante sur les revêtements intumescents issus à la fois des traitements thermiques des systèmes d'additifs et des formulations Polymère–Additifs.

Le temps t_0 , temps entre les deux premiers pulses dans la séquence de Goldman–Shen, est choisi de façon à annuler l'aimantation des protons à décroissance rapide dans le plan d'observation, tout en maintenant suffisamment d'aimantation sur les protons du domaine de relaxation lente. t_0 doit donc se situer entre les deux valeurs des temps de relaxation spin–spin (T_2) des deux groupes de protons associés d'une part à la décroissance rapide, et d'autre part à la décroissance lente : $T_{2c} < t_0 < T_{2l}$.

Dans les *tableaux 1, 2, 3 et 4* nous donnons les valeurs des ordonnées à l'origine des deux courbes composantes du FID obtenu après des séquences de Goldman–Shen pour différents temps de transfert t (t représentant le temps que l'on fait varier entre les deux derniers pulses de la séquence).

Température (°C)	t_0 (μ s)	t (μ s)	$M_I(t)$	$M_C(t)$	$R(t) = \frac{M_c(t)}{M_{0c}}$
280	55	1	66.2	33.8	0.41
		10	40.6	59.4	0.73
		20	30.3	69.7	0.86
		40	23.2	76.8	0.94
		60	25.6	74.4	0.92
		80	22.7	77.3	0.95
		100	25.4	74.6	0.92
		200	22.7	77.3	0.95
		300	22.6	77.4	0.95
350	55	1	67.9	32.0	0.42
		10	52.4	47.6	0.63
		20	41.5	58.5	0.77
		40	34.6	65.4	0.87
		60	33.9	66.1	0.88
		80	32.6	67.4	0.89
		100	33.1	66.9	0.89
		200	32.4	67.6	0.90
		300	32.1	67.9	0.90
430	55	1	93.0	6.9	0.17
		10	85.3	14.7	0.36
		20	80.0	19.9	0.50
		40	74.9	25.0	0.62
		60	75.3	24.7	0.61
		80	74.9	25.0	0.62
		100	75.2	24.8	0.62
		200	75.3	24.7	0.62
		300	76.3	23.7	0.59

Tableau 1 : évolution du facteur $R(t)$ (coefficient de réapparition de l'aimantation par diffusion de spin) pour les systèmes APP/PER.

Température (°C)	t_0 (μ s)	t (μ s)	$M_I(t)$	$M_C(t)$	$R(t) = \frac{M_C(t)}{M_{0c}}$
280	55	1	67,2	32,8	0,64
		10	51,2	48,8	0,95
		20	38,9	61,1	1,19
		40	32,5	67,5	1,31
		60	30,6	69,4	1,35
		80	31,7	68,3	1,33
		100	30,8	69,2	1,35
		200	32,7	67,3	1,31
		300	30,2	69,8	1,36
350	50	1	77,2	22,8	0,49
		10	61,3	38,7	0,84
		20	49,7	50,3	1,09
		40	42,3	57,6	1,25
		60	39,8	60,2	1,30
		80	39,7	60,3	1,30
		100	39,7	60,3	1,31
		200	39,0	60,9	1,32
		300	38,4	61,6	1,33
430	50	1	88,6	11,4	0,34
		10	80,1	19,9	0,60
		20	70,6	29,4	0,88
		40	63,5	36,5	1,10
		60	62,8	37,9	1,12
		80	62,5	37,5	1,13
		100	62,5	37,4	1,13
		200	62,6	37,4	1,13
		300	62,1	37,9	1,14
560	40	1	88,6	11,3	1,02
		10	81,7	18,2	1,64
		20	73,1	26,9	2,42
		40	66,5	33,4	3,01
		60	65,4	34,5	3,11
		80	65,8	34,2	3,08
		100	66,5	33,5	3,01
		200	66,5	33,5	3,01
		300	65,6	34,3	3,09

Tableau 2 : évolution du facteur $R(t)$ (coefficient de réapparition de l'aimantation par diffusion de spin) pour les systèmes APP/PER-4A

Température (°C)	t_0 (μ s)	t (μ s)	$M_1(t)$	$M_c(t)$	$R(t) = \frac{M_c(t)}{M_{0c}}$
280	80	1	75,0	25,0	0,37
		10	55,1	44,9	0,67
		20	48,3	51,7	0,77
		40	44,2	55,8	0,83
		60	43,3	56,6	0,85
		80	44,2	55,7	0,83
		100	43,1	56,9	0,85
		200	41,6	58,4	0,87
350	45	1	90,0	10,0	0,24
		20	74,2	25,8	0,64
		40	70,5	29,4	0,73
		60	70,2	29,7	0,73
		80	69,6	30,4	0,75
		100	69,4	30,6	0,75
		200	69,3	30,7	0,76
560	30	1	99,2	0,7	0,05
		20	92,6	7,3	0,47
		40	91,3	8,7	0,56
		60	90,3	9,7	0,62
		80	90,5	9,5	0,61
		100	89,3	10,1	0,64
		200	90,5	9,5	0,61
		300	89,7	10,3	0,66

Tableau 3 : évolution du facteur $R(t)$ (coefficient de réapparition de l'aimantation par diffusion de spin) pour les formulations LRAM3,5-APP/PER

Température (°C)	t_0 (μs)	t (μs)	$M_I(t)$	$M_c(t)$	$R(t) = \frac{M_c(t)}{M_{0c}}$
280	90	1	67,8	32,2	0,42
		10	43,7	56,3	0,74
		20	37,0	63,0	0,83
		40	31,9	68,0	0,89
		60	29,3	70,7	0,92
		80	27,9	72,02	0,94
		100	31,7	68,22	0,90
		200	30,7	69,27	0,91
		300	31,5	68,46	0,90
350	45	1	93,7	6,3	0,14
		30	65,0	35,0	0,78
		50	63,2	36,7	0,82
		75	64,5	35,4	0,79
		100	63,2	36,7	0,82
		500	58,5	41,4	0,93
		1000	59,7	40,2	0,90
430	35	1	83,4	16,6	0,36
		10	71,9	28,09	0,62
		20	63,6	36,38	0,80
		40	55,8	44,19	0,97
		60	55,1	44,96	0,99
		80	54,8	45,11	0,99
		100	55,1	44,95	0,99
		200	55,2	44,45	0,98
		300	56,5	43,45	0,96
560	35	1	93,3	6,65	0,25
		20	85,1	14,8	0,57
		40	78,2	21,7	0,84
		60	78,6	21,3	0,82
		80	77,1	22,8	0,88
		100	77,3	22,6	0,87
		200	76,7	23,2	0,89
		300	77,1	22,8	0,88

Tableau 4 : évolution du facteur $R(t)$ (coefficient de réapparition de l'aimantation par diffusion de spin) pour les formulations LRAM3,5-APP/PER-4A

L'ordonnée à l'origine de la première courbe (décroissance rapide) donne l'aimantation totale, elle est normalisée à 100 pour chaque signal. L'ordonnée à l'origine de la deuxième courbe représente l'aimantation des spins de T_2 long, soit $M_l(t)$ d'où nous obtenons par différence l'aimantation des spins de T_2 court tel que $M_c(t) = 100 - M_l(t)$. Le coefficient de réapparition de l'aimantation par diffusion de spin ($R(t)$) est calculé à l'aide des aimantations mesurées dans les séquences de Goldman – Shen et d'écho solide (M_{oc}) à partir de la relation (2) :

$$R(t) = \frac{M_c(t)}{M_{oc}} \quad (2)$$

Les temps de transfert (t) choisis restant toujours très inférieurs à T_1 , la contribution provenant de la relaxation spin-réseau est donc très faible et peut être négligée. En effet, l'aimantation due à la relaxation spin-réseau a pour expression (3) :

$$M_c^{T_1}(t) = M_{oc} \times (1 - \exp(-\frac{t}{T_1})) \quad (3)$$

or si $t \ll T_1$ alors $e^{-t/T_1} \approx 1$ d'où $M_c^{T_1}(t) \approx 0$.

La pente de la courbe décrivant la fonction $R(t)$ en fonction de $(t)^{1/2}$ (paragraphe IV-3-5) pour les temps $t \ll \frac{\bar{b}^2}{D}$ a pour expression :

$$\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \times \frac{\sqrt{D}}{\bar{b}} \right) \times n \quad \text{où :}$$

$n = 2, 4$ ou 6 suivant que la diffusion de spin à partir des unités mobiles se fait dans un espace à 1, 2 ou 3 dimensions,

\bar{b} : la longueur moyenne de diffusion dans les domaines de la phase mobile et,

D : le coefficient de diffusion de spin.

La détermination de la valeur de \bar{b} nécessite la mesure du coefficient de diffusion D . La valeur du coefficient de diffusion de spin D_2 , en faisant l'hypothèse que le mécanisme est dû aux interactions dipolaires, peut être calculé par l'équation (4) :

$$D_2 \approx 0,13 a^2 \sqrt{M_2} \quad (4)$$

où a est la constante de réseau dans un réseau régulier et, où M_2 représente le second moment de la courbe RMN.

Dans le cas de systèmes qui ne sont pas parfaitement structurés, la constante de réseau ne peut être qu'estimée. La relation (5) permet d'accéder à la valeur de D_2 avec une bonne approximation :

$$D_2 \approx 0,13 \frac{\bar{a}^{-2}}{T_{2c}} \quad (5)$$

où \bar{a}^{-2} est la moyenne des carrés des distances entre deux protons adjacents et T_{2c} le temps de relaxation spin-spin de la phase correspondant à la décroissance rapide. La valeur de \bar{a}^{-2} correspond approximativement à la moyenne des carrés des distances, d'une part, entre deux protons méthylènes sur le même carbone et, d'autre part, entre deux protons méthylènes sur des carbones adjacents présentant des conformations éclipsées. En utilisant respectivement 0,78 nm et 0,248 nm [13], nous obtenons $\bar{a}^{-2} \cong 0,0466 \text{ nm}^2$.

L'expression du coefficient D_2 (équation (5)) suppose que le mécanisme de diffusion de spin est dû aux interactions dipolaires. Cependant, les transferts de magnétisation observés sont trop rapides pour envisager ce dernier mécanisme. En effet, le temps de relaxation spin-spin de la décroissance lente du FID est long (300–400 μs). Nous pouvons donc envisager que la réapparition de la magnétisation par diffusion de spin

serait lente. Ceci n'est pas le cas, $R(t)$ devient constant à environ $t \approx 40 \mu s$, et il faut donc admettre un mécanisme de diffusion de spin autre que par des interactions dipolaires [13]. Dans le cas des braies, qui ont une structure carbonée proche de celle de nos matériaux, il a été montré [13] que les transferts de magnétisation sont gouvernés par un mécanisme de diffusion translationnel dont la valeur du coefficient de spin D s'exprime par la relation : $D = 10 D_2$. Dans cette hypothèse et connaissant \bar{a}^2 , nous pouvons donc évaluer pour chacun de nos systèmes, D et donc estimer \bar{b} . Les résultats obtenus sont présentés *tableaux 6 et 7*.

Système	Température (°C)	D (m ² /ms)	\bar{b}_{3D} (nm)	\bar{b}_{2D} (nm)	\bar{b}_{1D} (nm)
APP/PER	280	$1,5 \cdot 10^{-20}$	3,19	2,12	1,06
	350	$1,7 \cdot 10^{-20}$	5,08	3,38	1,69
	430	$1,4 \cdot 10^{-20}$	5,04	3,36	1,68
APP/PER-4A	280	$1,7 \cdot 10^{-20}$	2,80	1,87	0,93
	350	$2,1 \cdot 10^{-20}$	2,84	1,89	0,94
	430	$1,9 \cdot 10^{-20}$	3,15	2,10	1,05
	560	$2,1 \cdot 10^{-20}$	1,27	0,84	0,424

Tableau 6 : évolution de la taille des domaines de la phase mobile suivant des modèles à une, deux ou trois dimensions pour les systèmes APP/PER et APP/PER-4A.

Système	Température (°C)	D (m ² /μs)	\bar{b}_{3D} (nm)	\bar{b}_{2D} (nm)	\bar{b}_{1D} (nm)
LRAM3,5 APP/PER-4A	280	$1,4 \cdot 10^{-20}$	3,39	2,26	1,13
	350	$2,8 \cdot 10^{-20}$	4,76	3,17	1,58
	430	$3 \cdot 10^{-20}$	5,04	3,36	1,68
	560	$3,7 \cdot 10^{-20}$	6,05	4,03	2,01
LRAM3,5 APP/PER	280	$1,7 \cdot 10^{-20}$	3,69	2,46	1,23
	350	$2,5 \cdot 10^{-20}$	5,70	3,80	1,90
	560	$4,8 \cdot 10^{-20}$	8,58	5,72	2,86

Tableau 7 : évaluation de la taille des domaines de la phase mobile suivant des modèles à une, deux ou trois dimensions pour les formulations LRAM3,5 APP/PER et LRAM 3,5 APP/PER-4A.

Les valeurs de \bar{b} présentées correspondent à des modèles de diffusion à une, deux ou trois dimensions.

Le modèle à une dimension représente, au sens statistique, un domaine en couche. D'après nos études en microspectrométrie Raman, ce modèle ne peut être retenu car les matériaux, quelque soit la température de traitement, ne sont pas dans un état prégraphitique et ne forment donc pas des empilements réguliers en couches parallèles. La phase mobile contenu entre ces couches ne permet donc pas un mécanisme de diffusion de spin suivant une seule dimension. Cette hypothèse est confortée par le fait que les premières études en RMN ^1H large bande, ont montré la présence de deux $T_{1\rho}(^1\text{H})$ dans les échantillons [36], ce qui implique des tailles de domaines compris entre 10 et 100 Å (voir "*Théorie et Techniques expérimentales*").

Les modèles à deux et trois dimensions décrivent respectivement des domaines en forme de bâtonnet et de forme cubique ou sphérique. D'après nos études spectrochimiques, le modèle à trois dimensions est privilégié, car il est raisonnable, dans le cas d'empilements désordonnés de polyaromatiques contenant la phase mobile, que la diffusion de spin se fait dans les trois directions de l'espace plutôt que dans deux directions préférentielles.

Les évolutions de la taille de la phase mobile en fonction de la température présentées *figures 1 et 2*, montrent que l'ajout de zéolithe retarde l'accroissement de la taille de la phase mobile et donc qu'elle permet la formation d'une structure plus cohérente que dans le cas du système APP/PER.

Dans le cas des systèmes d'additifs, la taille augmente jusqu'à 430°C par contre, elle reste pratiquement constante avec la zéolithe. Aux températures supérieures, elle décroît. Ceci prouve que la zéolithe oriente différemment les propriétés structurales du matériau.

Dans le cas des formulations Polymère-Additifs, la taille des domaines croît avec la température, mais plus lentement avec l'ajout de zéolithe. Cette dernière limite le développement de la taille de la phase mobile c'est-à-dire le maintien de petites molécules libres au sein des matériaux intumescents. La formation d'une structure macromoléculaire cohérente et la participation de chaînons polyéthyléniques dans cette structure, apparaissent favorables à l'obtention des propriétés "retard au feu". En effet, le développement au sein du bouclier intumescent d'une structure d'espèces polyaromatiques non pontée par des chaînons polyéthyléniques (cas du système APP/PER) crée un matériau rigide. Par manque de "plasticité" et de "cohésion", le matériau ne peut alors accommoder les contraintes dues à la flamme et ceci conduit à la création et la propagation de fissures.

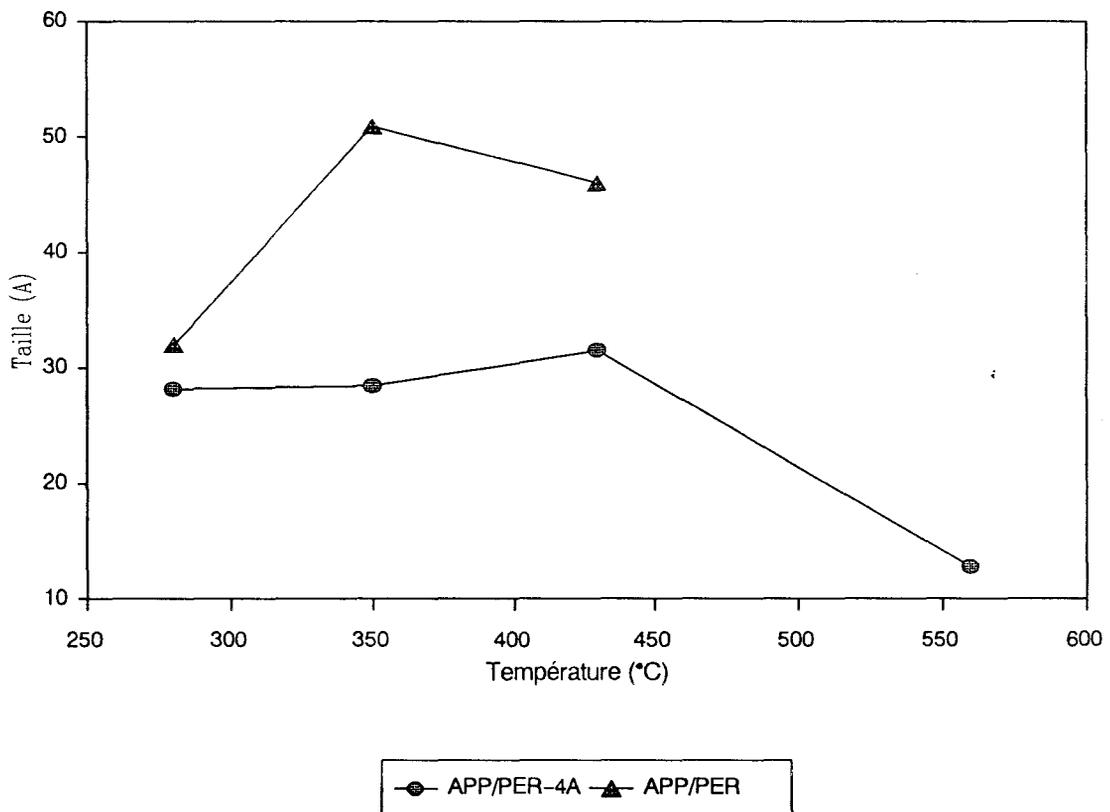


Figure 1 : évolution de la taille des domaines de la phase mobile des systèmes d'additifs.

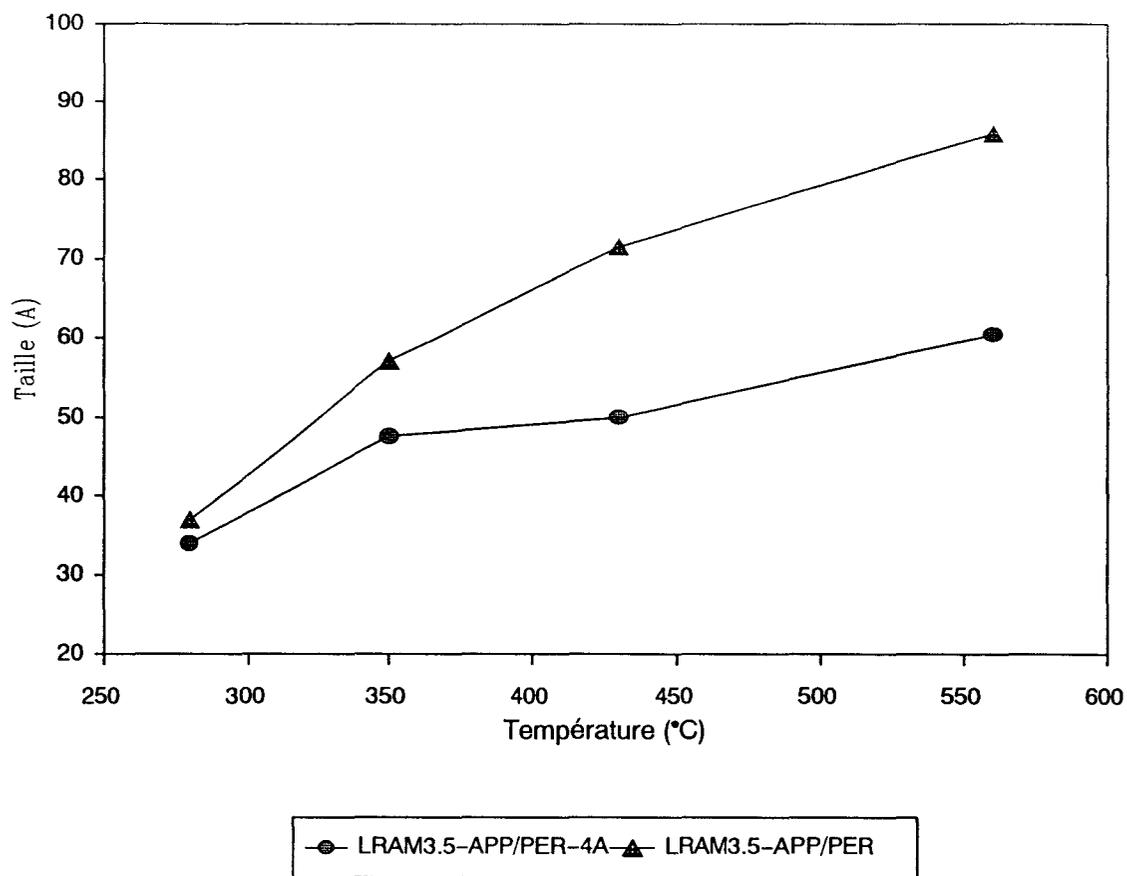
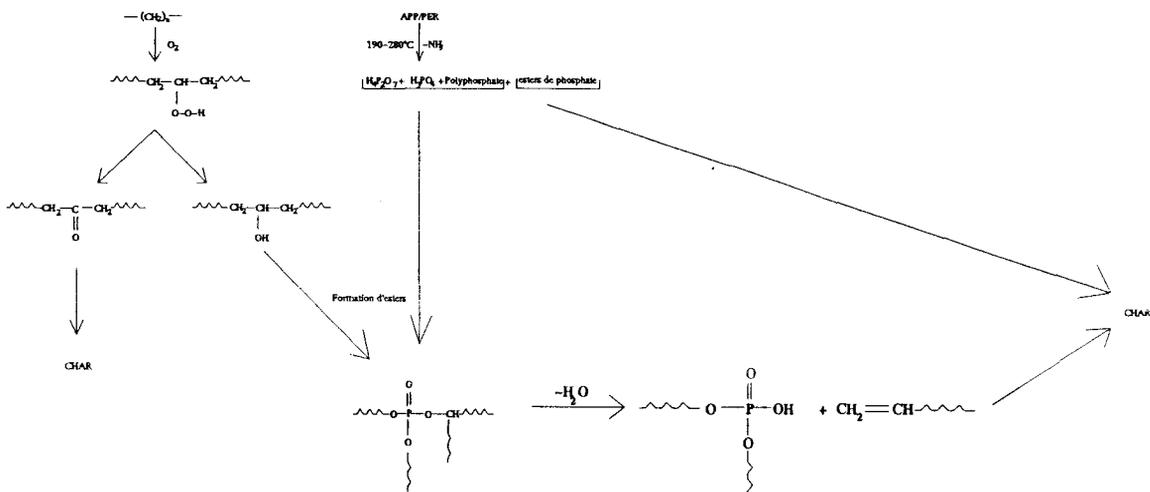


Figure 2 : évolution de la taille des domaines de la phase mobile des formulations Polymère-Additifs.

CONCLUSION

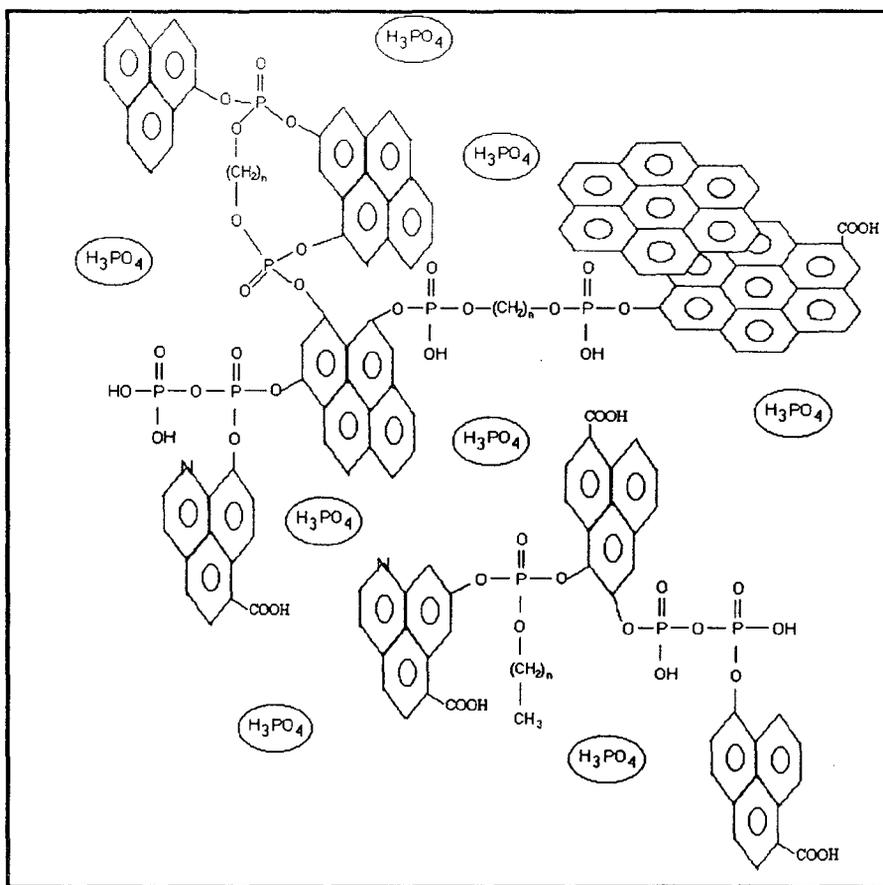
Le revêtement intumescent créé par le système LRAM3,5-APP/PER-4A a des propriétés "retard au feu" supérieures à celles du système sans zéolithe. La présence de zéolithe stabilise des chaînons polyéthyléniques sous forme de "complexes phosphoaluminosilicates organiques" et limite la dépolymérisation, c'est-à-dire, la formation de petites molécules inflammables. Ces chaînons forment des ponts entre les polyaromatiques, qui assurent de bonnes propriétés mécaniques au revêtement intumescent. Par conséquent, au delà de la protection par un processus chimique, la présence des chaînes polyéthyléniques assure une "souplesse" au matériau intumescent. Ceci lui permet, dans les conditions du feu, une bonne accommodation des contraintes et donc, de retarder la création et la propagation de fissures dans lesquelles diffuse l'air vers la matrice.

Pour expliquer la présence des fragments de chaînes polyéthyléniques dans le matériau, nous pouvons nous inspirer du schéma réactionnel proposé par Kishore et Mohandas [2] :

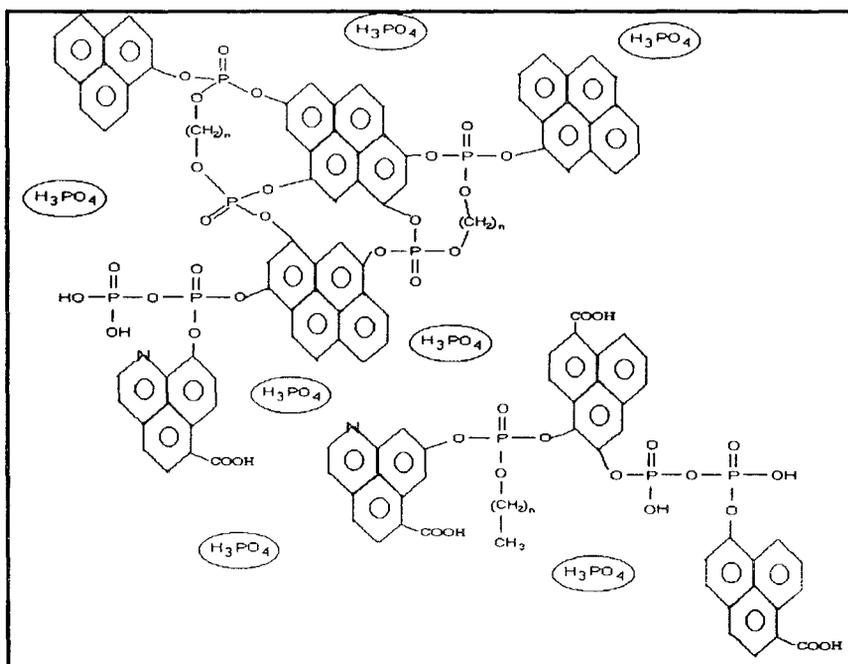


Ce schéma réactionnel est en accord avec l'explication donnée par Brauman [58] : les fragments de polymère dans le revêtement protecteur sont maintenus par la présence d'espèces phosphates acides provenant de la décomposition de l'APP. Cette "barrière" est capable de limiter la volatilisation des chaînes du polymère.

L'ensemble des résultats nous permet de proposer un processus réactionnel pour les phénomènes de carbonisation. Les schémas proposés pour les formulations LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A, aux différentes températures caractéristiques déduites de nos analyses spectrochimiques sont représentés sur les *figures 1, 2, 3 et 4*.

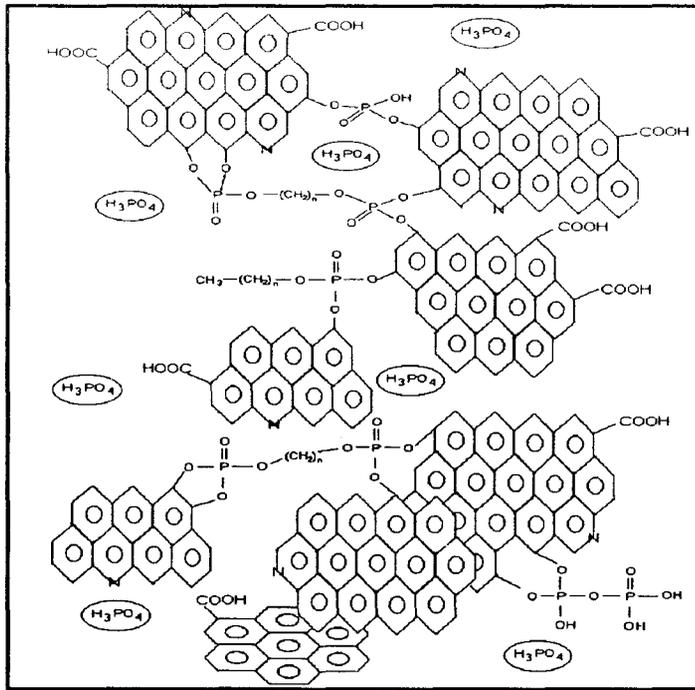


(a)

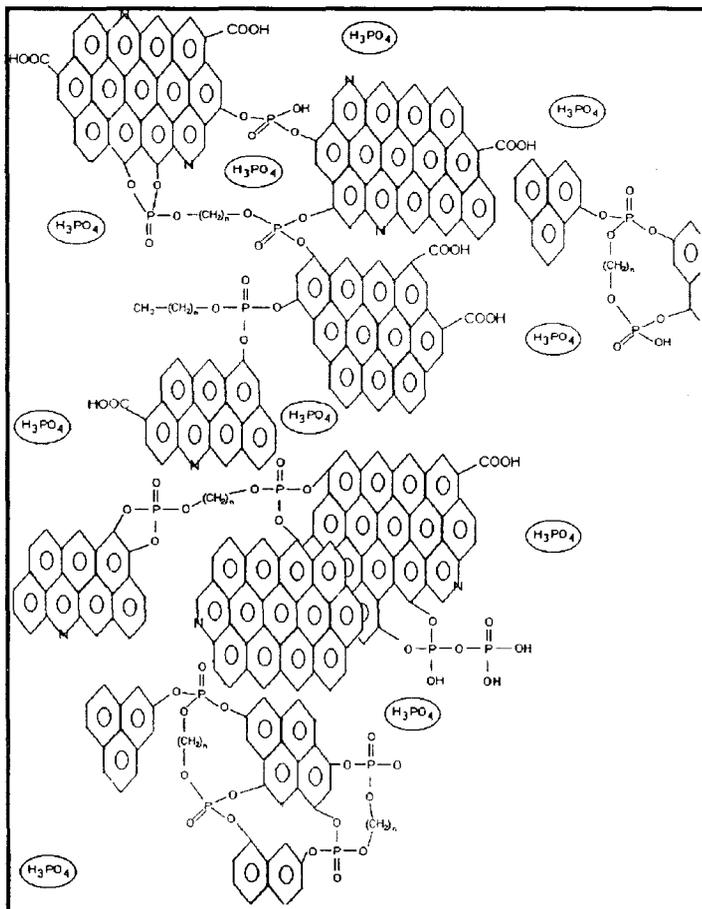


(b)

Figure 1 : revêtement intumescent formé à 280°C dans le cas des formulations (a) LRAM3,5-APP/PER et (b) LRAM3,5-APP/PER-4A

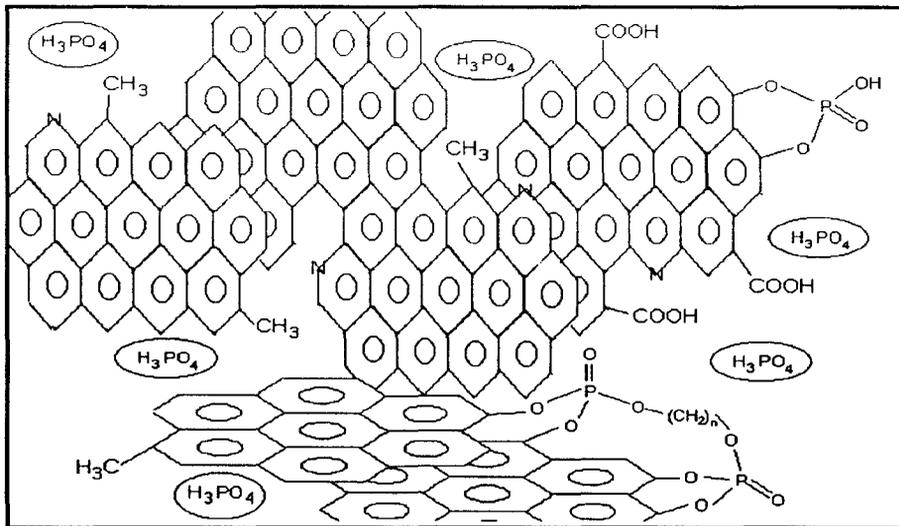


(a)

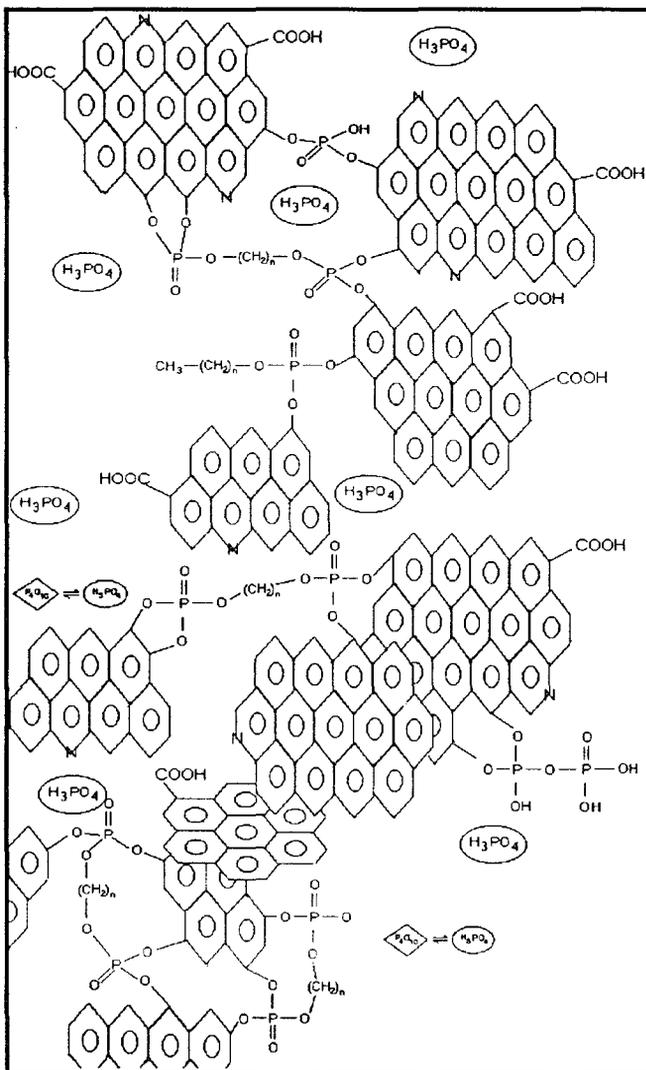


(b)

Figure 2 : revêtement intumescent formé à 350°C dans le cas des formulations (a) LRAM3,5-APP/PER et (b) LRAM3,5-APP/PER-4A

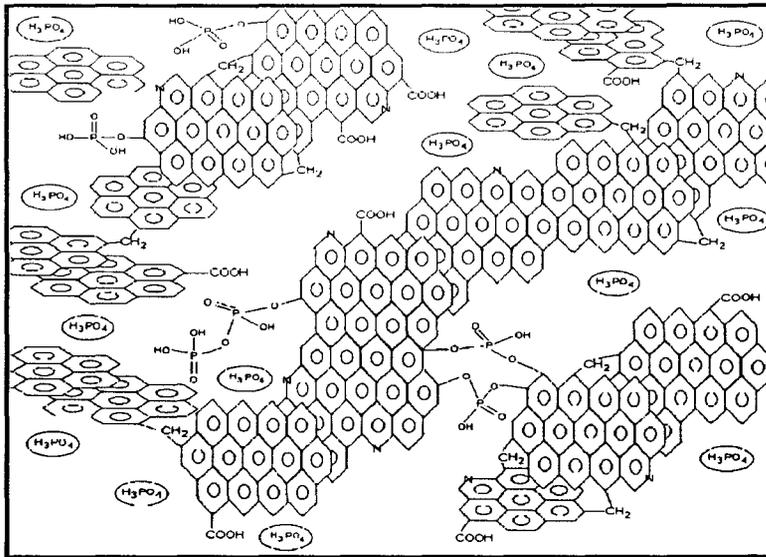


(a)

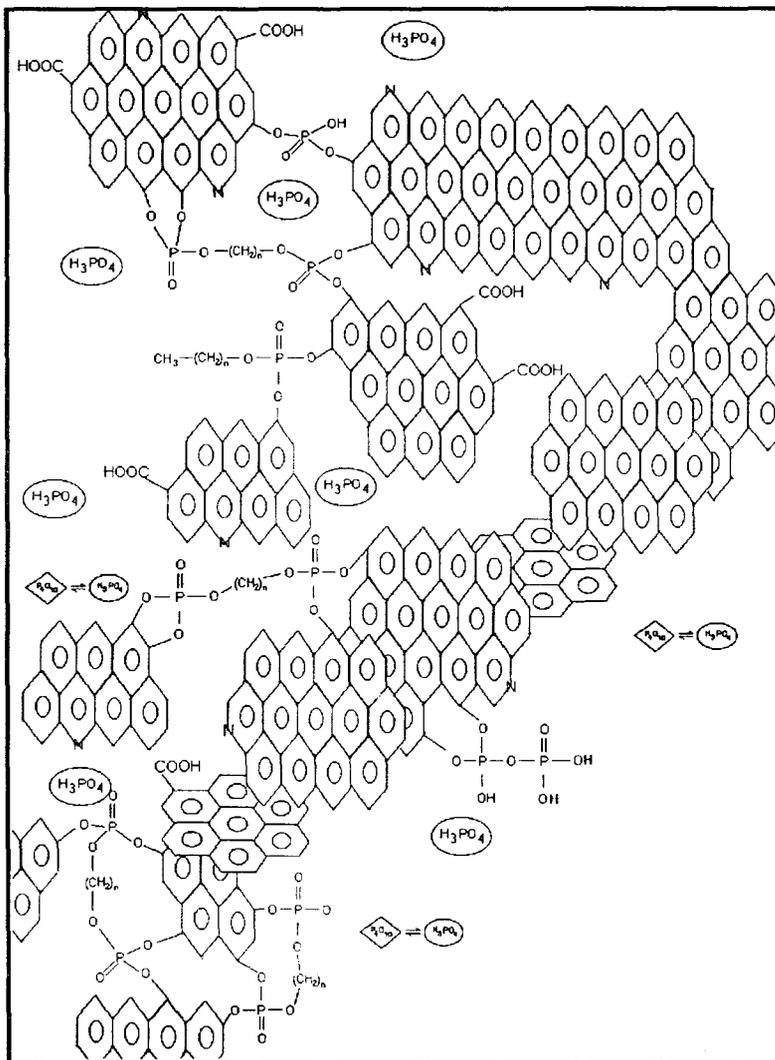


(b)

Figure 3 : revêtement intumescent formé à 430°C dans le cas des formulations (a) LRAM3,5-APP/PER et (b) LRAM3,5-APP/PER-4A



(a)



(b)

Figure 4 : revêtement intumescent formé à 560°C dans le cas des formulations (a) LRAM3,5-APP/PER et (b) LRAM3,5-APP/PER-4A

Quand la température augmente, la structure intumescence se développe. A 280°C (*figure 1*), elle est formée par des empilements d'espèces polyaromatiques liées principalement par des ponts phosphohydrocarbonés. Ces ponts apportent de bonnes propriétés dynamiques à la structure en pouvant accommoder les contraintes. A ce stade, les structures issues des formulations avec et sans zéolithe se distinguent par une différence d'organisation de la matière carbonée, la zéolithe ralentissant le processus d'organisation.

La condensation des espèces aromatiques et parallèlement, la décroissance des espèces phosphocarbonées par scission des liaisons P-O-C apparaissent avec l'augmentation de la température (*figures 2, 3 et 4*). Par conséquent, l'augmentation de la taille des édifices de polyaromatiques peut élever de manière dramatique la viscosité du matériau et ainsi, conduire à la perte des propriétés intéressantes du revêtement. L'ajout de zéolithe dans les formulations maintient un plus grand nombre de chaînons polyéthyléniques stabilisés par des "complexes aluminosilicophosphates organiques", réduit la scission des liaisons P-O-C et donc, l'accroissement de la taille des structures aromatiques. Les propriétés "retard au feu" du revêtement sont donc maintenues à haute température.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- H.L. Vandersall, *J. Fire & Flamm.* **2**, 97 (1971).
- 2- K. Kishore et K. Mohandas, *Combustion & Flame* **43**, 145 (1981).
- 3- G. Montaudo, E. Scamporino et D. Vitalini, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **21**, 3361 (1983).
- 4- G. Camino, "1er Colloque francophone sur l'ignifugation des Polymères", pp 36, (Edité par B. Martel), Saint-Denis (1985).
- 5- N. Ouassou, *Thèse* (Lille), (1991).
- 6- Y. Schmidt-Le Tallec, *Thèse* (Lille), (1992).
- 7- F. Alistiqsa, *Thèse* (Lille), (1993).
- 8- R.S. Brown, R. Anderson et L.J. Shannon, *Adv. Chem. Eng.* **7**, 68 (1968).
- 9- R.N. Kumar, *J.P.L. Quaterly Rev.* **3(2)**, 53 (1973).
- 10- R. Delobel, S. Bourbigot, M. Le Bras et J.M. Leroy, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", (Edité par Z. Janovic), Soc. Plastics and Rubber Engineers, Zagreb (1990).
- 11- R. Delobel, M. Le Bras, Y. Schmidt et S. Bourbigot, "MOFFIS 91", GFP, Le Mans (1991).
- 12- Y. Schmidt, S. Bourbigot, A. Marchal et R. Delobel, "4ème Congrès de la Société française de Chimie", SFC, Strasbourg (1991).
- 13- T.T. Cheung et B.C. Gerstein, *J. Appl. Phys.* **52**, 5517 (1981).
- 14- R. Delobel, M. Le Bras, N. Ouassou et F. Alistiqsa, *J. Fire Sci.* **8(2)**, 85 (1991).
- 15- R. Delobel, N. Ouassou, M. Le Bras et J.M. Leroy, *Polym. Deg. & Stab.* **23**, 349 (1989).

- 16- L.C. Thomas et R.A. Chittenden, *Spectrochim. Acta* **20**, 489 (1964).
- 17- D.W. McKee, C.L. Spiro et E.J. Lamby, *Carbon* **22(3)**, 285 (1984).
- 18- R.A. Nyquist, *Appl. Spectrosc.* **11**, 161 (1957).
- 19- *The Coblenz Society Desk Book of Infrared Spectra*, (Edité par C.D. Craver), Kirwood (1980).
- 20- D. Cottinet, P. Couderc, J.L. Saint-Romain et P. Dhamelinourt, *Carbon* **26(3)**, 339 (1988).
- 21- F. Tuinstra et J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53(3)**, 1126 (1970).
- 22- M. Nakamizo, R. Kammereck et P.L. Walker Jr., *Carbon* **12**, 259 (1974).
- 23- C. Beny-Bassez et J.M. Rouzaud, *Scan. Elec. Micro.* **1**, 119 (1985).
- 24- M. Nakazimo, *Carbon* **29(6)**, 757 (1991).
- 25- M.A. Short et P.L. Walker Jr., *Carbon* **1**, 3 (1963).
- 26- J.A. Griffiths et Marsh, *Baden-Baden Carbon Conference*, pp 17, (1980).
- 27- A. Grint, G.P. Proud, I.J.F. Poplett, K.D. Bartle, S. Wallace et R.S. Matthews, *Fuel* **68**, 1490 (1989).
- 28- G.E. Maciel, V.J. Bartuska et F.P. Miknis, *Fuel* **58**, 391 (1979).
- 29- W.L. Earl et D.L. Vanderhart, *J. Magn. Res.* **48**, 35 (1982).
- 30- S. Supaluknari, I. Burgar et F.P. Larkins, *Org. Geochim.* **15(5)**, 509 (1990).
- 31- D. Suwelack, W.P. Rothwell et J.S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **73**, 2559 (1980).
- 32- P. Ollivier and B.C. Gerstein, *Carbon* **22(4/5)**, 409 (1984).

- 33– J. Laine, A. Calafat et M. Labady, *Carbon* **27**(2), 191 (1989).
- 34– A. Naito, S. Ganapathy et C.A. McDowell, *J. Magn. Res.* **48**, 367 (1982).
- 35– S. Ganapathy et R.G. Bryan, *J. Magn. Res.* **70**, 149 (1986).
- 36– S. Bourbigot, *Résultats non publiés* (1992).
- 37– S.K. Brauman, *J. Fire Ret. Chem.* **8**, 8 (1981).
- 38– G. Montaudo, E. Scamporino et D. Vitalini, *J. Polym. Sci.* **21**, 3361 (1983).
- 39– G. Camino, L. Costa, G. Clouet, A. Chiotis, J. Brossas, M. Bert et A. Guyot, *Polym. Deg. & Stab.* **6**, 105 (1984).
- 40– G.E. Maciel, M.J. Sullivan, L. Petrakis et D.W. Grandy, *Fuel* **61**, 411 (1982).
- 41– M.U. Hasan, M.F. Ali et A. Bukhari, *Fuel* **62**, 518 (1983).
- 42– S.F. Dec, C.E. Bronnimann, R.A. Wind et G.E. Maciel, *J. Magn. Res.* **82**, 454 (1989).
- 43– C.E. Bronnimann, B.L. Hawkins, M. Zhang et G.E. Maciel, *Anal. Chem.* **60**, 1743 (1988).
- 44– L.M. Ryan, R.E. Taylor, A.J. Paff and B.C. Gerstein, *J. Phys. Chem.* **72**(1), 508 (1980).
- 45– H. Rosenberger et G. Sheler, *Z. Chem.* **23**, 34 (1983).
- 46– D.L. VanderHart, W.L. Earl et A.N. Garroway, *J. Magn. Res.* **44**, 361 (1981).
- 47– J.R. Van Wazer, C.F. Callis, J.N. Shoolery et R.C. Jones, "Nuclear Magnetic Resonance of Phosphorus Compounds", pp 5715, (Edité par J.R. Van Wazer), Intersci. (1956).
- 48– J.R. Van Wazer, C.F. Callis, J.N. Shoolery et R.C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5715 (1956).

- 49– T.M. Duncan et D.C. Douglass, *Chem. Phys.* **87**, 339 (1984).
- 50– U. Sternberg, F. Pietrowski and W. Priess, *Z. Phys. Chem.* **168**, 115 (1990).
- 51– D. Müller, G. Berger, I. Grunze, G. Ladwig, E. Hallas et C. Haubenreisser, *Phys. Chem. Glasses* **24(2)**, 37, (1983).
- 52– D. Müller, W. Gessner, H. S. Benrens et G. Sheler, *Chem. Phys. Lett.* **79(1)**, 59, (1981).
- 53– D. Müller, D. Hoebbell et W. Gessner, *Chem. Phys. Lett.* **84(1)**, 25 (1981).
- 54– T. L. Weeding, B. H. W. S. de Jong, W. S. Veeman et B. G. Aitken, *Nature* **318**, 352 (1985).
- 55– H. Makart, *Helv. Chim. Acta.* **50**, 399 (1967).
- 56– E. Tillmans, W. Gebert et W. H. J. Baur, *J. Solid. State Chem.* **7**, 65 (1973).
- 57– F. Leban, G. Bissert et N. Koppen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **359**, 131 (1968).
- 58– S.K. Brauman, *J. Fire Ret. Chem.* **8**, 8 (1981).
- 59– J.G. Powles et J.H. Strange, *Proc. Phys. Soc. (Londres)* **82**, 6 (1963).
- 60– M. Goldman et L. Shen, *Phys. Rev.* **144**, 321 (1966).
- 61– W. Weibull, *J. Appl. Mech.* **73**, 293 (1951).
- 62– S. Kaufman et D.J. Bunger, *J. Magn. Res.* **3**, 218 (1970).
- 63– L.J. Lynch, D.S. Webster, N.A. Bacon et W.A. Barton, "*Magnetic Resonance. Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy*", pp 617, (Edité par L. Petrakis et J.P. Fraissard), Riedel Publishing, (1984).
- 64– F. Derbyshire, A. Marzec, H.R. Schulten, M.A. Wilson, A. Davis, P. Tekely, J.J. Delpuech, A. Jurkiewicz, C.E. Bronnimann, R.A. Wind, G.E. Maciel, R. Narayan, K. Bartle et C. Snape, *Fuel* **68**, 1091 (1989).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons développé de nouvelles formulations intumescents "retardants de flamme" en associant un agent de synergie au système classique APP/PER, afin d'adapter les propriétés dynamiques du revêtement protecteur aux "conditions du feu". Dans l'objectif d'ignifuger des câbles électriques, l'ajout de zéolithes s'est avéré particulièrement efficace : les performances "retard au feu" sont améliorées de manière très importante (jusqu'à 35% par rapport à APP/PER). Ces formulations sont utilisées dans le polyéthylène et les copolymères de l'éthylène.

Dans la première partie, nous avons recherché les meilleures formulations LRAM3,5-APP/PER-Zéolithe. Aucune différence significative des performances "retard au feu" n'est observable en fonction de la zéolithe utilisée. Par contre, l'étude comparative avec un kaolin amorphe montre que l'amélioration des propriétés nécessite un composé à structure zéolithique. Parallèlement, nous avons mis en évidence que l'efficacité de la zéolithe dépend fortement de la nature du comonomère.

Dans la seconde partie, nous avons étudié la dégradation thermique des formulations Polymères-APP/PER et Polymères-APP/PER-4A et proposé la participation de la matrice et de l'oxygène à la formation du revêtement intumescent. L'ajout de zéolithe modifie le processus de dégradation des matériaux. L'évaluation des formulations au calorimètre à cône montre une propriété très intéressante : l'ajout de zéolithe diminue les quantités de CO et CO₂ générées au cours de la combustion et limite la vitesse de production des fumées.

Dans la troisième partie, nous avons élucidé les mécanismes de formation des revêtements intumescents issus des additifs seuls (APP/PER et APP/PER-4A), puis en présence de polymère (LRAM3,5-APP/PER et LRAM3,5-APP/PER-4A). Les phénomènes d'intumescence se développent dans tous les cas à partir de 280°C. L'ajout de zéolithe ralentit les processus de structuration de la matière carbonée en fonction de la température. En effet dans les formulations Polymère-Additifs, elle permet la stabilisation de chaînons polyéthyléniques à haute température par formation de "complexes phosphoaluminosilicates organiques". Ces chaînons forment des ponts entre les polyaromatiques et assurent les bonnes propriétés dynamiques du revêtement intumescent.

Dans ce travail, nous avons montré les propriétés remarquables de l'association "Zéolithe-APP/PER" dans la tenue au feu des polyéthylènes et dérivés. Dans les systèmes intumescents classiques, la protection est assurée essentiellement par les additifs, qui jouent le rôle de barrière thermique entre la flamme et le matériau, mais ils ne font intervenir que très faiblement le polymère dans la formation du bouclier protecteur. Par contre, les zéolithes ont un rôle essentiel dans la mesure, où elles créent des structures stabilisant le polymère, ce dernier participe alors à la formation du bouclier intumescent et par suite à sa propre protection.

