

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité**

par

**Laurence RICHARD - CAMPISI**

**Ingénieur E.N.S.C.L.**

***MODÉLISATION DU COMPORTEMENT AU FEU  
ET DE LA DÉGRADATION THERMIQUE DE  
TISSUS D'AMEUBLEMENT***

Soutenu le 6 Octobre 1995, devant la Commission d'Examen

M. J.M. Leroy	Président
A. Crespy	Rapporteur
H. Pottel	Rapporteur
J.P. Bruggeman	Examineur
R. De Jaeger	Examineur
R. Delobel	Examineur



*A mes parents,*

*A Anne-Marie, Geneviève,*

*A Jean-Luc, Pierre,*

*A Luigi et Nicolas*

*Cette étude a été réalisée au laboratoire de Chimie Analytique et Physicochimie des Solides à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), dirigé par Monsieur le Professeur J.M. Leroy, à qui j'exprime ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Je remercie Monsieur le Professeur R. Delobel, Directeur du CREPIM (Centre de Recherche et d'Evaluation pour l'Ignifugation des Matériaux), de l'aide qu'il m'a apportée dans l'élaboration de cette thèse.*

*Ce travail a été mené en collaboration avec l'institut Textile de France, Direction Générale du Nord. Je remercie chaleureusement Monsieur J.P. Bruggeman, Directeur Adjoint, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail. Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur A. Crespy, le Docteur H. Pottel et Monsieur le Professeur R. De Jeager qui ont bien voulu juger ce travail. Qu'ils veuillent bien accepter mes plus respectueux remerciements.*

*Mes chaleureux remerciements vont à Madame Y. Le Tallec, Ingénieur de Recherche au CREPIM. Qu'elle soit ici vivement remerciée tant par sa disponibilité, ses conseils que par son amitié.*

*Tous mes remerciements vont également à Monsieur S. Bourbigot, Maître de Conférence, et à Monsieur M. Le Bras, Ingénieur de Recherche à l'ENSCL pour l'expérience qu'ils m'ont transmise.*

*Mes remerciements vont aussi à tous les chercheurs du laboratoire, pour leur soutien moral et leurs encouragements, en particulier, Arnaud, Nathalie R., Christine, Xavier, Nathalie P., Mireille, Véronique, Chouchou. Qu'ils trouvent ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler à leurs côtés.*

*Je remercie également Madame Isabelle Samain, pour la qualité de son travail de dactylographie, Monsieur Philippe Lambourg qui a réalisé la reprographie ainsi que l'ensemble du personnel de l'ENSCL et d'ITF qui, par leur collaboration, m'ont apportée une aide appréciable lors du présent travail.*

## GLOSSAIRE

**PESFR** : Polyester FR

**MOD** : Modacrylique

**PVC** : Chlorofibre

**Nm** : Numéro métrique

**LOI** : Indice Limite d'Oxygène à température ambiante

**Ciga** : Essai à la cigarette sur siège rembourré

**Allu** : Essai à l'allumette sur siège rembourré

**Fac** : Facilité d'allumage

**Pr<sub>45</sub>** : Vitesse de propagation à 45°

**V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>** : Vitesses de propagation verticale

**I.R.T.F.** : Infrarouge à Transformée de Fourier

**t<sub>ig</sub>** : Temps d'inflammation

**r.h.r.** : Flux de chaleur dégagée (rate of heat release)

**THE** : Chaleur totale émise (Total Heat Evolved)

**VSP** : Volume de fumées produites

**TSV** : Volume total des fumées produites

**ATG** : Analyse thermogravimétrique

**TG** : Courbe thermogravimétrique

**IKP** : Méthode des paramètres cinétiques invariants

**$\beta_v$**  : Vitesse de chauffe

**$\alpha$**  : Degré de conversion

**f<sub>j</sub>( $\alpha$ )** : Fonction cinétique de dégradation

**E<sub>inv</sub>** : Energie d'activation invariante

**A<sub>inv</sub>** : Facteur pré-exponentiel invariant

**P<sub>j</sub>** : Probabilité associée à une fonction f<sub>j</sub>( $\alpha$ ) donnée

# TABLE DES MATIERES

	Pages
<b>- INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>1</b>
<b>Ch 1 - MODÉLISATION DU COMPORTEMENT AU FEU DES MATÉRIAUX TEXTILES À PARTIR DE TESTS CLASSIQUES NORMALISÉS.</b>	
<b>I - INTRODUCTION.....</b>	<b>5</b>
<b>II - PROCOLE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>8</b>
<b>II.1 - Présentation des échantillons.....</b>	<b>8</b>
<b>II.2 - Présentation des tests d'évaluation.....</b>	<b>12</b>
<b>III - EVALUATION DES PERFORMANCES AU FEU.....</b>	<b>13</b>
<b>III.1 - Présentation des résultats.....</b>	<b>13</b>
<b>III.2 - Etude de l'influence des différents paramètres.....</b>	<b>24</b>
<b>III.3 - Etablissements de corrélations - Analyses statistiques.....</b>	<b>31</b>
<b>IV - LOGICIEL "AU FEU".....</b>	<b>36</b>
<b>IV.1 - Création du logiciel.....</b>	<b>36</b>
<b>IV.2 - Validation du logiciel.....</b>	<b>39</b>
<b>V - CONCLUSION.....</b>	<b>43</b>
<b>VI - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>44</b>
<b>Ch 2 - ÉTUDE DE LA COMBUSTION DES MATÉRIAUX À PARTIR DE L'ENSEMBLE ANALYTIQUE ASSOCIANT LE CALORIMÈTRE À CÔNE ET L'INFRA ROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER.</b>	

I -	INTRODUCTION.....	46
II -	PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	48
	II.1 - Présentation des échantillons.....	48
	II.2 - Présentation des tests.....	50
III -	ETUDE AU CALORIMETRE A CONE .....	52
	III.1 - Etude de l'influence des différents paramètres.....	52
	III.2 - Conclusion.....	68
IV -	ANALYSES DES EFFLUENTS GAZEUX PAR I.R.T.F.....	69
	IV.1 - Généralités.....	69
	IV.2 - Analyse à l'I.R.T.F.....	72
	IV.3 - Conclusion.....	80
V -	CONCLUSION.....	81
VI -	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	83

### **Ch 3 - ÉTUDE DE LA DÉGRADATION THERMIQUE DE TISSUS D'AMEUBLEMENT.**

I -	INTRODUCTION.....	85
II -	PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	88
	II.1 - Présentation des échantillons.....	88
	II.2 - Présentation de la méthode IKP.....	89
III -	ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE ET MICROSCOPIQUE.....	91
	III.1 - Analyse thermogravimétrique.....	91
	III.2 - Etude microscopique.....	95
	III.3 - Conclusion.....	98
IV -	ETUDE CINÉTIQUE DE LA THERMODEGRADATION.....	99
	IV.1 - Détermination des paramètres cinétiques invariants $E_{inv}$ et $A_{inv}$ .....	99
	IV.2 - Modélisation de la dégradation.....	110

IV.3 - Conclusion.....	116
V - CONCLUSION.....	117
VI - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	118
- CONCLUSION GÉNÉRALE.....	119
- ANNEXES.....	122
I - TERMES TECHNIQUES.....	123
II - LES MATERIAUX TEXTILES.....	124
- TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....	131
I - TESTS D'ÉVALUATION DES PERFORMANCES AU FEU.....	132
II - TEST AU CALORIMÈTRE À CÔNE - ANALYSE DES GAZ PAR I.R. T.F.....	138
III - ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE.....	154
IV - MÉTHODE DES PARAMÈTRES CINÉTIQUES INVARIANTS.....	156

*INTRODUCTION GÉNÉRALE*

## INTRODUCTION GENERALE

Le nombre d'accidents tragiques dûs à l'inflammabilité des matériaux et en particulier des produits textiles, sensibilise l'opinion sur les dangers que représentent les incendies aussi bien en milieu domestique que dans les lieux publics. Cela conduit les pouvoirs publics, en France comme à l'étranger, à renforcer les réglementations déjà existantes dans ce domaine.

Il existe, au niveau du marché national, un très grand nombre de normes et de recommandations relatives aux essais de classification par rapport au feu dans de nombreux secteurs d'application, et notamment dans le domaine des tissus d'ameublement. Pour les industriels, le problème se complique lorsqu'il s'agit d'exporter, car chaque pays a généralement sa propre législation. Les Industries Textiles nationales se trouvent donc souvent désarmées par rapport à certaines décisions, car elles ne possèdent actuellement aucun support internationalement reconnu pouvant, *a priori*, les aider à prévoir le comportement au feu d'un article donné. D'où l'intérêt d'harmoniser la réglementation, ou encore de créer un outil d'Aide à la Décision qui permettra de définir les produits à sélectionner par rapport à un cahier des charges imposé.

Le comportement au feu des matériaux textiles est un phénomène complexe qui va dépendre de la nature des fibres, des caractéristiques des tissus et des traitements de manutention. Afin d'apprécier les performances retard au feu des matériaux textiles, la réglementation prend généralement en référence les paramètres suivants : le temps et la facilité d'inflammation, la vitesse de propagation de la flamme et la fusion du polymère entraînant la chute de gouttes enflammées.

Ces différents aspects sont accessibles à travers l'utilisation de tests classiques normalisés. Cette approche apparaît largement insuffisante en terme de risques par rapport au feu, ce qui conduit actuellement la réglementation à intégrer, dans la normalisation, les notions de débit calorifique (quantité de chaleur transmise au cours de la combustion), d'opacité des fumées et de toxicité à travers la caractérisation des gaz générés. La mesure de ces paramètres nécessite l'utilisation et le développement de nouveaux moyens d'évaluation.

La combustion des matériaux étant une conséquence directe des produits formés au cours de l'étape de dégradation thermique qui précède l'inflammation, il est important d'évaluer la stabilité thermique et de comprendre la cinétique de dégradation des matériaux. D'où l'intérêt de développer des méthodes d'exploitation originales qui permettront d'analyser et de comprendre les processus de dégradation thermique dans le secteur des tissus d'ameublement.

En résumé, l'objectif de cette étude sera triple. Il s'agira dans un premier temps, d'établir un outil d'Aide à la Décision à partir des relations qui seront établies entre les performances retard au feu, obtenues à partir de tests classiques, et la nature et la composition des matériaux textiles. Le second objectif consistera à développer de nouvelles méthodes capables d'évaluer globalement le comportement au feu d'un matériau par rapport aux différents paramètres qui seront probablement imposés par la nouvelle réglementation dans les conditions les plus représentatives possible d'un incendie. Le troisième objectif consistera à apporter une contribution à la connaissance des processus de dégradation thermique des tissus d'ameublement à travers le développement d'une méthode capable d'appréhender les paramètres cinétiques invariants et de déterminer les fonctions de dégradation.

*- Chapitre I -*

*MODÉLISATION DU COMPORTEMENT AU FEU  
DES MATÉRIAUX TEXTILES À PARTIR DE  
TESTS CLASSIQUES NORMALISÉS*

## I – INTRODUCTION

Par définition, un tissu est un "complexe" textile formé de fibres de nature différente [1]. La variabilité des composants des fils, leur mode de croisement (armure), les contextures (titre, nombre de fils en chaîne et en trame, masse surfacique) sont autant de facteurs susceptibles d'influer sur le comportement au feu d'un article textile.

Les propriétés physiques des fibres naturelles et des fibres synthétiques ne sont pas affectées de la même manière par une flamme ou par la chaleur [2, 3]. De plus, l'association de deux fibres aux propriétés intrinsèques intéressantes ne conduira pas nécessairement à un matériau résistant davantage à la chaleur et/ou à la flamme [4, 5]. Ces données justifient l'étude du comportement au feu de tissus associant différentes fibres, qui n'est que rarement le résultat d'une simple addition des propriétés intrinsèques de chacun des composants.

La comparaison de différents tissus rend nécessaire l'utilisation de plusieurs tests d'évaluation, car il n'existe pas d'essai "universel" capable de prévoir les performances ou d'établir un classement d'un matériau dit "ignifuge" dans les conditions réelles de l'incendie ; il est en effet très difficile de concevoir et de définir un état standard du feu.

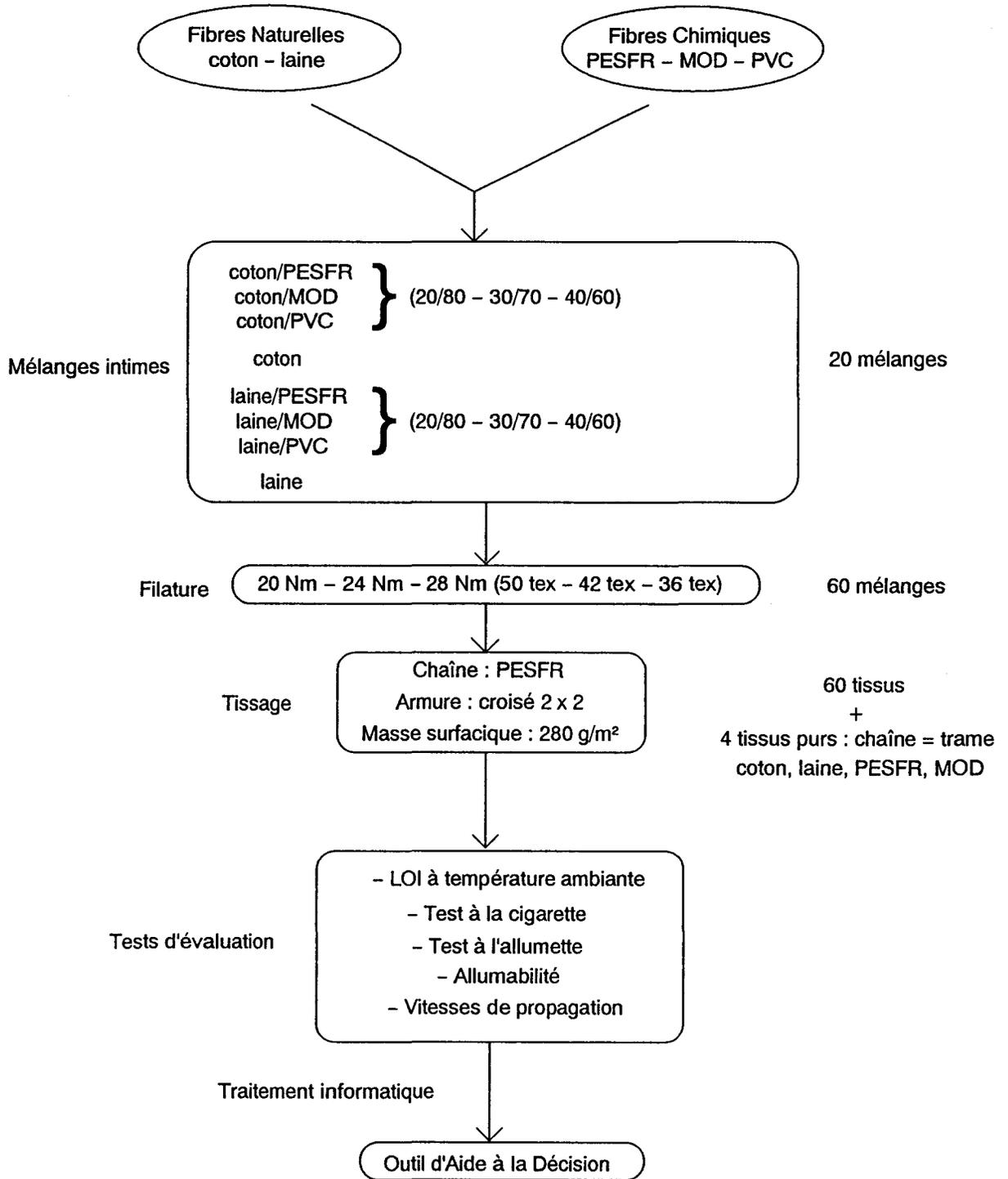
Les méthodes d'étude du comportement au feu des textiles sont nombreuses [6, 7]. Parmi les tests classiques utilisés, un certain nombre ont été retenus dans le cadre de cette étude :

- l'Indice Limite d'Oxygène à température ambiante,
- la facilité d'allumage,
- la vitesse de propagation.

L'objectif de ce travail est de déterminer si un mélange de fibres va répondre aux exigences d'un cahier des charges, par rapport aux propriétés retard au feu, sur la base de tests normalisés.

Dans une première étape, il s'agira de définir des relations entre les performances des mélanges de fibres, obtenues en utilisant les tests sélectionnés, par rapport à la nature et la composition du mélange. A partir des résultats expérimentaux, un travail de modélisation sera réalisé à l'aide d'un traitement informatique. Dans une troisième étape, à partir des corrélations établies, un logiciel outil d'Aide à la Décision pour la Profession Textile sera créé.

Compte tenu de l'énorme diversification qu'il est possible d'apporter en fabrication textile, l'étude se limitera à des produits couramment utilisés dans le domaine de l'ameublement. Le schéma 1 présente les différents matériaux et associations qui ont été utilisés pour réaliser ce travail.



*Schéma 1 : Présentation de l'étude.*

## II – PROTOCOLE EXPERIMENTAL

### II.1 – PRESENTATION DES ECHANTILLONS.

Dans le cadre de cette étude, il n'était pas possible de trouver, chez les fabricants textiles, une gamme d'échantillons suffisamment homogène et représentative (les caractéristiques des fibres, les traitements initiaux sont différents suivant le fournisseur), condition nécessaire pour que ces travaux puissent reposer sur des bases non discutables. L'Institut Textile de France a donc réalisé des tissus spécialement destinés à cette étude avec des caractéristiques bien définies (la nature de la fibre, le filage, le tissage) [1].

#### II.1.a – Nature des fibres.

Les fibres présentes dans les différents échantillons sont :

- des fibres naturelles non traitées : le coton, la laine,
- des fibres chimiques à comportement au feu amélioré : le polyester FR (PESFR) [8], le modacrylique (MOD) [9], la chlorofibre (PVC) [10].

#### II.1.b – Nature des fils.

A partir de ces fibres, des mélanges intimes ont été réalisés dans les proportions suivantes :

Fibres naturelles (%)	0	20	30	40	100
Fibres chimiques (%)	100	80	70	60	0

*Tableau 1 : Proportions de fibres naturelles et chimiques constituant les fils.*

La filature de ces mélanges a été réalisée pour trois numéros métriques différents Nm 20, 24 et 28. A partir de ces fils, différentes classes de tissus ont été fabriquées.

### II.1.c - Nature des tissus.

Les caractéristiques des tissus sont maintenues constantes :

- Une armure : croisé 2 x 2.
  
- Une masse surfacique constante, d'environ 280 g/m<sup>2</sup>. Une précédente étude a montré que la masse surfacique influait sur le comportement au feu d'un tissu, la vitesse de propagation de la flamme étant une fonction décroissante par rapport à ce paramètre [11, 12].
  
- Deux séries de tissus ont été réalisées :
  - la première avec des fils de chaîne et de trame identiques : coton, laine, PESFR, MOD.
  - la seconde avec une chaîne en PESFR et une trame composée par un ou deux types de fibres, ce qui permet d'avoir un tissu à deux ou trois composants différents.
  
- Aucun des tissus n'a subi de traitement d'ennoblissement (teinture,...), seul un débouillissage a été initialement réalisé.
  
- Tous les échantillons ont été conditionnés avant tests selon la norme NF EN 20139.
  
- La perméabilité à l'air, exprimée en l/m<sup>2</sup>.s, a été déterminée, conformément à la norme NF G 07-111, sur une surface de 50 cm<sup>2</sup> et sous une dépression de 196 Pascals.
  
- Les caractéristiques des fibres et des tissus, le traitement de débouillissage et le conditionnement sont précisés en annexe II.

Le tableau 2 présente les différents tissus de référence qui ont été utilisés pour réaliser cette étude.

Nature chaîne	Nature trame	% tra	Nm tr	Perméa (l/m <sup>2</sup> .s)	Poids (g/m <sup>2</sup> )	% coton	% laine	% PESFR	% MOD	% PVC
coton	coton	100	20	60,16	273	100	0	0	0	0
laine	laine	100	20	215,74	272	0	100	0	0	0
PESFR	PESFR	100	20	151,19	287	0	0	100	0	0
MOD	MOD	100	20	252,78	258	0	0	0	100	0
PESFR	coton	100	20	80,69	288	36,5	0	63,5	0	0
PESFR	coton	100	24	43,97	291	35,8	0	64,2	0	0
PESFR	coton	100	28	37,72	289	35,8	0	64,2	0	0
PESFR	laine	100	20	107,50	281	0	37,4	62,6	0	0
PESFR	laine	100	24	60,00	282	0	36,9	63,1	0	0
PESFR	laine	100	28	47,97	278	0	37,3	62,7	0	0
PESFR	coton/PESFR	20/80	20	120,28	291	7,2	0	92,8	0	0
PESFR	coton/PESFR	20/80	24	61,17	290	7,2	0	92,8	0	0
PESFR	coton/PESFR	20/80	28	48,66	288	7,2	0	92,8	0	0
PESFR	coton/PESFR	30/70	20	133,06	286	11,0	0	89,0	0	0
PESFR	coton/PESFR	30/70	24	58,86	282	11,1	0	88,9	0	0
PESFR	coton/PESFR	30/70	28	42,33	286	10,9	0	89,1	0	0
PESFR	coton/PESFR	40/60	20	102,50	285	14,7	0	85,3	0	0
PESFR	coton/PESFR	40/60	24	59,92	283	14,7	0	85,3	0	0
PESFR	coton/PESFR	40/60	28	38,81	290	14,3	0	85,7	0	0
PESFR	coton/MOD	20/80	20	80,94	285	7,4	0	63,2	29,5	0
PESFR	coton/MOD	20/80	24	55,89	287	7,3	0	63,7	29,0	0
PESFR	coton/MOD	20/80	28	48,11	282	7,3	0	63,3	29,4	0
PESFR	coton/MOD	30/70	20	98,57	279	11,3	0	62,4	26,3	0
PESFR	coton/MOD	30/70	24	49,92	285	11,0	0	63,5	25,6	0
PESFR	coton/MOD	30/70	28	43,16	284	10,9	0	63,5	25,5	0
PESFR	coton/MOD	40/60	20	101,05	285	14,7	0	63,2	22,1	0
PESFR	coton/MOD	40/60	24	57,41	282	14,8	0	63,1	22,2	0
PESFR	coton/MOD	40/60	28	49,44	278	14,9	0	62,7	22,4	0
PESFR	coton/PVC	20/80	20	85,33	277	7,6	0	62,1	0	30,3
PESFR	coton/PVC	20/80	24	59,33	279	7,5	0	62,7	0	29,9
PESFR	coton/PVC	20/80	28	49,08	277	7,5	0	62,6	0	29,9
PESFR	coton/PVC	30/70	20	100,06	281	11,2	0	62,6	0	26,2
PESFR	coton/PVC	30/70	24	58,99	279	11,2	0	62,7	0	26,1
PESFR	coton/PVC	30/70	28	47,60	280	11,1	0	63,0	0	25,9
PESFR	coton/PVC	40/60	20	99,17	281	14,9	0	62,6	0	22,4
PESFR	coton/PVC	40/60	24	50,75	281	14,8	0	62,9	0	22,2
PESFR	coton/PVC	40/60	28	42,56	284	14,6	0	63,5	0	21,9

Tableau 2 : Caractéristiques des tissus de référence.

Nature chaîne	Nature trame	% tra	Nm tr	Perméa (l/m <sup>2</sup> .s)	Poids (g/m <sup>2</sup> )	%coton	%laine	%PESFR	%MOD	%PVC
PESFR	laine/PESFR	20/80	20	114,83	285	0	7,4	92,6	0	0
PESFR	laine/PESFR	20/80	24	61,88	288	0	7,2	92,8	0	0
PESFR	laine/PESFR	20/80	28	50,11	281	0	7,4	92,6	0	0
PESFR	laine/PESFR	30/70	20	115,44	281	0	11,2	88,8	0	0
PESFR	laine/PESFR	30/70	24	56,78	283	0	11,0	89,0	0	0
PESFR	laine/PESFR	30/70	28	46,15	278	0	11,2	88,8	0	0
PESFR	laine/PESFR	40/60	20	116	285	0	14,7	85,3	0	0
PESFR	laine/PESFR	40/60	24	60,09	283	0	14,7	85,3	0	0
PESFR	laine/PESFR	40/60	28	43,84	285	0	14,5	85,5	0	0
PESFR	laine/MOD	20/80	20	97,22	276	0	7,6	62,0	30,4	0
PESFR	laine/MOD	20/80	24	60,97	280	0	7,4	62,8	29,8	0
PESFR	laine/MOD	20/80	28	51,55	278	0	7,5	62,7	29,8	0
PESFR	laine/MOD	30/70	20	114,24	276	0	11,4	62,0	26,6	0
PESFR	laine/MOD	30/70	24	72,72	286	0	10,9	63,6	25,5	0
PESFR	laine/MOD	30/70	28	50,92	283	0	11,0	63,4	25,8	0
PESFR	laine/MOD	40/60	20	108,57	279	0	15,1	62,4	22,6	0
PESFR	laine/MOD	40/60	24	69,19	281	0	14,8	62,9	22,2	0
PESFR	laine/MOD	40/60	28	48,33	283	0	14,6	63,4	22,0	0
PESFR	laine/PVC	20/80	20	91,46	277	0	7,6	62,1	0	30,3
PESFR	laine/PVC	20/80	24	60,06	281	0	7,4	62,9	0	29,7
PESFR	laine/PVC	20/80	28	41,02	282	0	7,3	63,3	0	29,4
PESFR	laine/PVC	30/70	20	95,11	280	0	11,3	62,5	0	26,3
PESFR	laine/PVC	30/70	24	60,43	283	0	11,0	63,2	0	25,8
PESFR	laine/PVC	30/70	28	35,69	279	0	11,1	62,9	0	26,0
PESFR	laine/PVC	40/60	20	109,07	279	0	15,1	62,4	0	22,6
PESFR	laine/PVC	40/60	24	56,72	280	0	14,9	62,8	0	22,3
PESFR	laine/PVC	40/60	28	38,58	277	0	15,0	62,6	0	22,4

*Tableau 2 : Caractéristiques des tissus de référence (suite).*

## **II.2 – PRESENTATION DES TESTS D’EVALUATION DES PERFORMANCES AU FEU.**

Pour avoir une bonne appréciation de l’ensemble des risques que présente un article textile par rapport à son comportement au feu, il est nécessaire de pouvoir connaître sa facilité d’inflammation et la vitesse de propagation de la flamme.

Parmi le nombre important de normes retenues par la réglementation française actuelle, quatre ont été utilisées dans le cadre de cette étude :

- la détermination de l'Indice Limite d'Oxygène à température ambiante (**LOI**),
- l'évaluation de la facilité d'allumage des sièges rembourrés ; les sources d'allumage étant la cigarette (**Ciga**) et l'allumette (**Allu**),
- l'évaluation de la facilité d'allumage d'éprouvettes orientées verticalement (**Fac**),
- la détermination des propriétés de propagation de flamme sur des éprouvettes orientées soit à 45° (**Pr<sub>45</sub>**), soit verticalement (**V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>**).

Nota : Les différents tests sont détaillés dans la partie "Techniques Expérimentales".

### **III – EVALUATION DES PERFORMANCES AU FEU**

#### **III.1 – PRESENTATION DES RESULTATS.**

Les résultats des tests au feu sont représentés par des valeurs moyennes obtenues sur trois à cinq essais réalisés successivement dans le sens chaîne et le sens trame, pour chaque échantillon. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

L'observation des matériaux au cours des différents tests permet d'apporter quelques remarques :

- pour les différents tissus en particulier ceux à base de PESFR et de PVC nous avons constaté, au cours des différents tests, l'apparition de gouttes de polymère,
- la présence de points incandescents est observée pour l'échantillon de coton (100%),
- pour les essais à la cigarette, la mesure des dégâts occasionnés (longueur, largeur et profondeur) ne permet pas de différencier les divers échantillons entre eux. Le test est noté 0 ou 1 suivant qu'il y ait inflammation ou non de l'association tissu/mousse.

#### III.1.a – Performances retard au feu par rapport à chacun des différents tests.

L'évolution des résultats, pour chaque test au feu sélectionné (LOI, vitesse de propagation...), en fonction du pourcentage en poids de fibre naturelle (coton ou laine) est présenté sur les figures 1 à 10.

Dans le cas du test de propagation de flamme sur éprouvettes orientées verticalement, la norme définit trois vitesses ( $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ) pour atteindre trois distances spécifiques (24, 39 et 54 cm). L'évolution des courbes pour chacune de ces trois vitesses,

par rapport au pourcentage en poids de fibre naturelle, est identique, ce qui explique que seule l'évolution de la vitesse  $V_2$  est représentée.

Nous pouvons observer qu'il n'y a pas de variation brutale de la vitesse de propagation de flamme lorsque l'inclinaison varie de  $45^\circ$  à la verticale (l'allure des courbes est à peu près similaire) [12].

Tissu pur	%	Nm	LOI (%)	Ciga	Allu (s)	Fac (s)	Pr <sub>45</sub> (cm/s)	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub> (cm/s)
coton <sup>(a)</sup>	100	20	18,4	0	5	5	1,75	2	2,5	2,5
laine	100	20	26,7	1	20	6	0	1,5	1	0,65
PESFR	100	20	30,3	1	15	21	0	0	0	0
MOD	100	20	32,3	1	15	21	0	0	0	0
Nature tr <sup>(b)</sup>	% tr	Nm tr	LOI (%)	Ciga	Allu (s)	Fac (s)	Pr <sub>45</sub> (cm/s)	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub> (cm/s)
coton	100	20	19,6	1	5	3	1,08	1,55	2,32	1,58
coton	100	24	19,5	1	10	4	1,04	1,5	2,32	2,32
coton	100	28	19,5	1	10	4	1,16	1,92	2,32	1,67
laine	100	20	24,2	1	12	21	0	0	0	0
laine	100	24	24,2	1	15	21	0	0	0	0
laine	100	28	24,5	1	15	21	0	0	0	0
coton/PESFR	20/80	20	23,3	1	10	3	0,17	0,46	0	0
ccoton/PESFR	20/80	24	23,5	1	12	3	0	0,24	0	0
coton/PESFR	20/80	28	23,1	1	10	3	0,18	0,35	0	0
coton/PESFR	30/70	20	22,3	1	10	3	0,23	0,48	0,19	0
coton/PESFR	30/70	24	22	1	10	3	0,23	0,61	0,29	0,14
coton/PESFR	30/70	28	22,5	1	10	3	0,23	0,68	0,25	0,19
coton/PESFR	40/60	20	21,9	1	10	3	0,31	0,74	0,53	0,47
coton/PESFR	40/60	24	21,9	1	10	3	0,36	0,84	0,51	0,41
coton/PESFR	40/60	28	21,7	1	12	3	0,35	0,73	0,62	0,34
coton/MOD	20/80	20	24	1	15	3	0,37	0,79	0,65	0,74
coton/MOD	20/80	24	24	1	15	3	0,36	1,23	0,57	0,5
coton/MOD	20/80	28	23,7	1	15	4	0,39	1,11	0,67	0,45
coton/MOD	30/70	20	23,3	1	20	4	0,5	0,93	1,33	0,46
coton/MOD	30/70	24	23,5	1	20	5	0,47	1,18	0,66	0,47
coton/MOD	30/70	28	23,6	1	20	5	0,42	1,03	0,64	0,74
coton/MOD	40/60	20	22,3	1	15	5	0,61	1,07	1,12	0,65
coton/MOD	40/60	24	22,6	1	15	5	0,64	1,41	0,89	0,74
coton/MOD	40/60	28	22,8	1	20	5	0,57	0,84	1,41	0,88
coton/PVC	20/80	20	26,1	1	15	4	0,11	0,21	0,21	0
coton/PVC	20/80	24	24,5	1	15	3	0,14	0	0	0
coton/PVC	20/80	28	27	1	15	4	0,13	0,34	0,14	0,17
coton/PVC	30/70	20	25,1	1	12	4	0	0,57	0,23	0,13
coton/PVC	30/70	24	25,2	1	15	4	0,11	0,53	0,21	0,14
coton/PVC	30/70	28	25,5	1	15	4	0,13	0,73	0,08	0,28
coton/PVC	40/60	20	23,7	1	15	3	0,22	0,8	0,51	0,85
coton/PVC	40/60	24	23,4	1	15	3	0,25	1,4	0,25	0,31
coton/PVC	40/60	28	23,5	1	15	3	0,23	0,77	0,25	0,32

Tableau 3 : Résultats aux tests au feu.

Nature tr <sup>(b)</sup>	% tr	Nm tr	LOI (%)	Ciga	Allu (s)	Fac (s)	Pr <sub>45</sub> (cm/s)	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub> (cm/s)
laine/PESFR	20/80	20	32,9	1	20	21	0	0	0	0
laine/PESFR	20/80	24	32,7	1	15	21	0	0	0	0
laine/PESFR	20/80	28	32,9	1	15	21	0	0	0	0
laine/PESFR	30/70	20	31	1	15	21	0	0	0	0
laine/PESFR	30/70	24	32,4	1	15	21	0	0	0	0
laine/PESFR	30/70	28	32,9	1	15	21	0	0	0	0
laine/PESFR	40/60	20	28,6	1	15	21	0	0	0	0
laine/PESFR	40/60	24	30,2	1	15	21	0	0	0	0
laine/PESFR	40/60	28	29,4	1	15	21	0	0	0	0
laine/MOD	20/80	20	25	1	12	15	0	0,5	0,5	0,23
laine/MOD	20/80	24	25,3	1	12	16	0,13	0,48	0,44	0,54
laine/MOD	20/80	28	25,1	1	12	14	0,13	0,55	0,5	0,58
laine/MOD	30/70	20	24,1	1	12	9	0,17	0,89	0,73	0,52
laine/MOD	30/70	24	24,3	1	12	9	0,17	0,91	0,94	0,72
laine/MOD	30/70	28	24,6	1	12	10	0,15	0,92	1,06	0,84
laine/MOD	40/60	20	24,2	1	12	9	0,25	0,96	0,92	1,04
laine/MOD	40/60	24	24,7	1	12	7	0,15	0,88	0,81	0,68
laine/MOD	40/60	28	24,7	1	12	8	0,28	0,91	0,88	0,84
laine/PVC	20/80	20	24,8	1	15	4	0	0,32	0,47	0,31
laine/PVC	20/80	24	24,6	1	15	3	0	0,19	0,15	0,14
laine/PVC	20/80	28	24,5	1	15	3	0	0,23	0,14	0,2
laine/PVC	30/70	20	24,2	1	15	3	0,12	0,77	0,69	0,55
laine/PVC	30/70	24	24,7	1	15	3	0,13	0,81	0,55	0,63
laine/PVC	30/70	28	24,6	1	15	3	0,16	0,67	0,57	0,68
laine/PVC	40/60	20	24,5	1	15	3	0,2	0,81	0,74	0,56
laine/PVC	40/60	24	24,1	1	15	4	0,25	0,72	0,57	0,49
laine/PVC	40/60	28	24,7	1	15	3	0,27	0,98	0,52	0,67

*Tableau 3 : Résultats aux tests au feu (suite).*

(a) : Incandescence.

(b) : La nature de la chaîne est du PESFR pour les tissus autres que les purs.

tr : Trame.

LOI : Indice Limite d'Oxygène à température ambiante.

Ciga : Essai à la cigarette sur siège rembourré (0 : inflammation, 1 : non-inflammation).

Allu : Essai à l'allumette sur siège rembourré.

Fac : Facilité d'allumage d'éprouvettes orientées verticalement (Fac = 21 : non allumage).

Pr<sub>45</sub> : Vitesse de propagation de flamme sur éprouvettes orientées à 45°.

V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub> : Vitesses de propagation sur éprouvettes orientées verticalement.

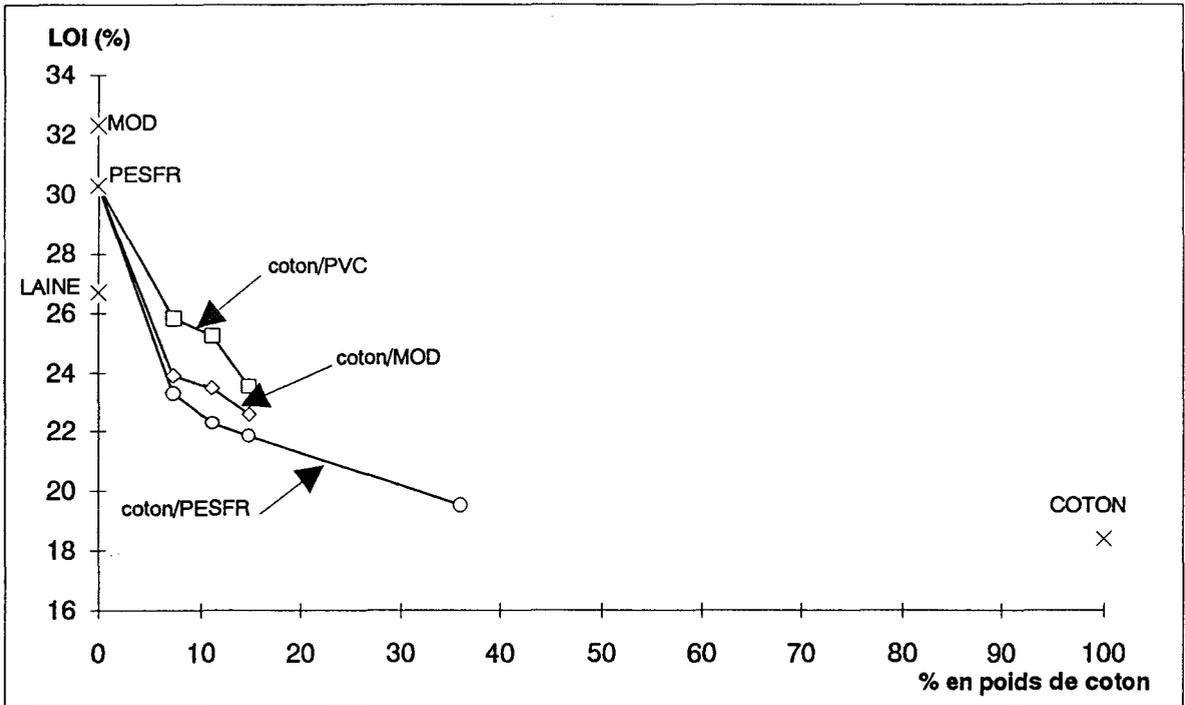


Figure 1 : LOI en fonction du pourcentage de coton.

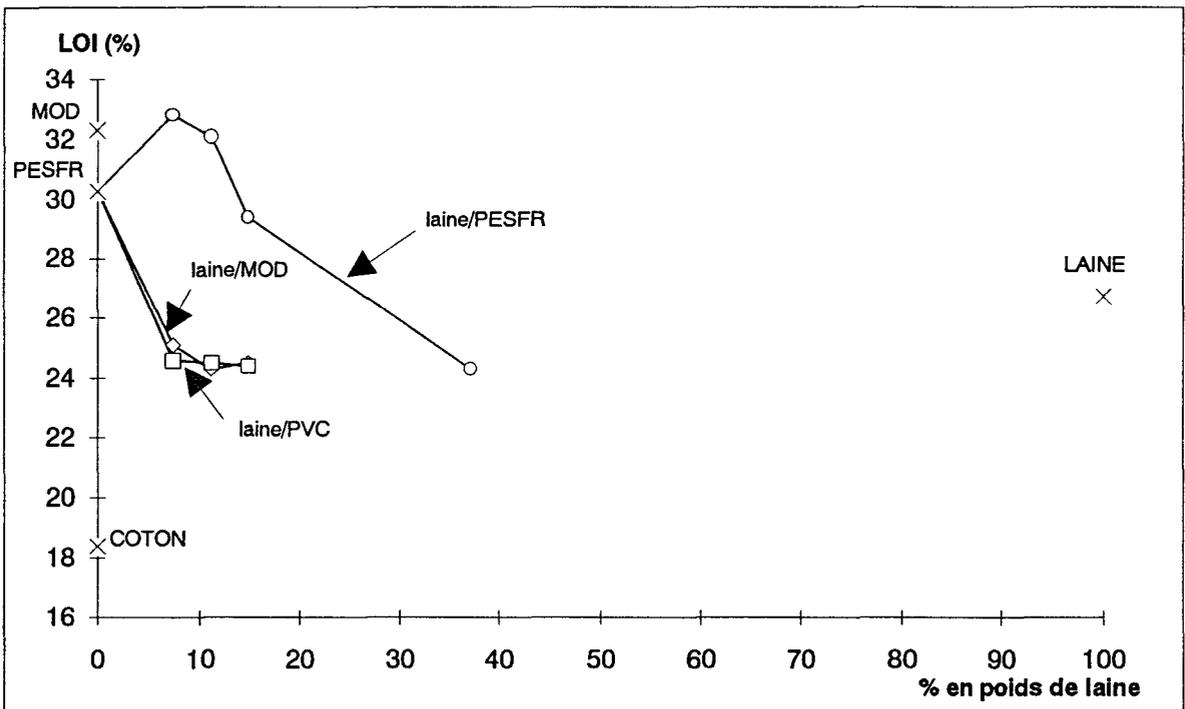


Figure 2 : LOI en fonction du pourcentage de laine.

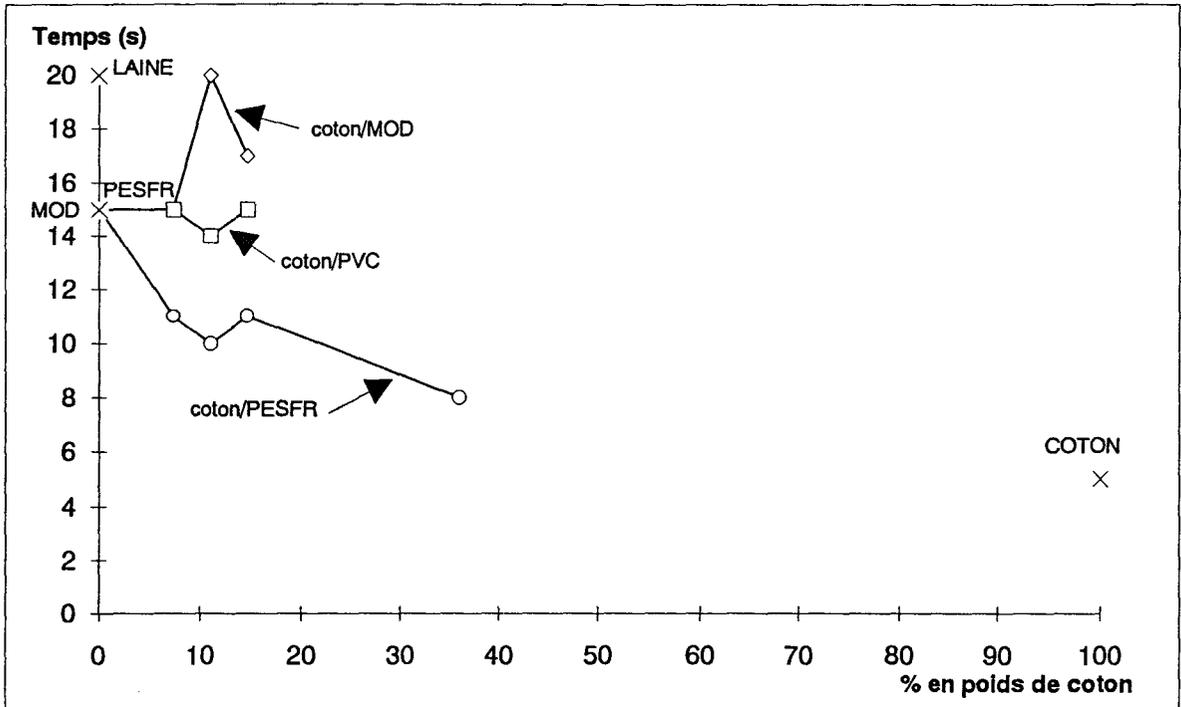


Figure 3 : Essai à l'allumette en fonction du pourcentage de coton.

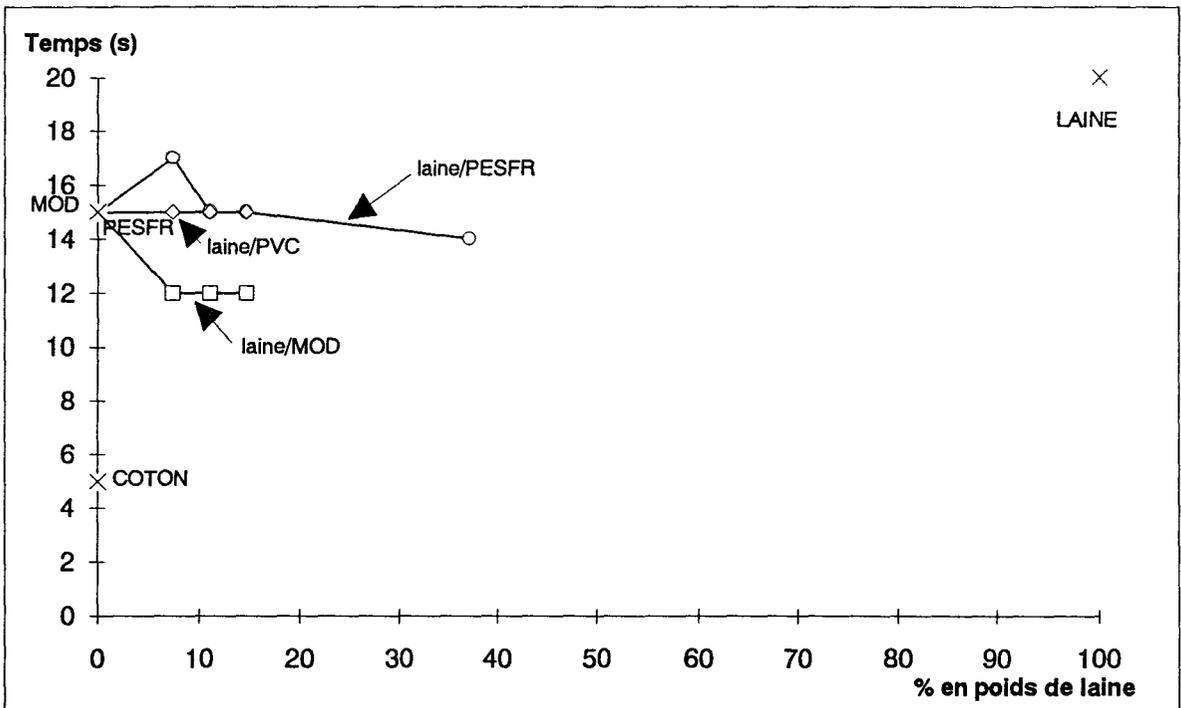


Figure 4 : Essai à l'allumette fonction du pourcentage de laine.

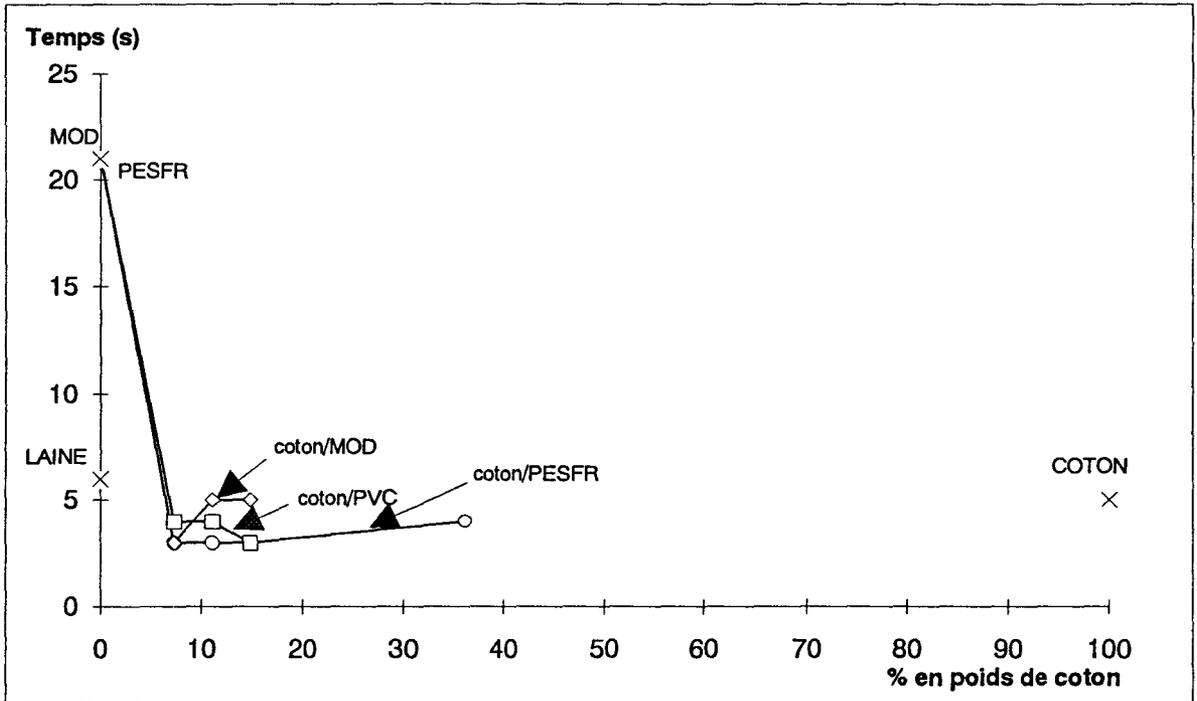


Figure 5 : Test de facilité d'allumage en fonction du pourcentage de coton.

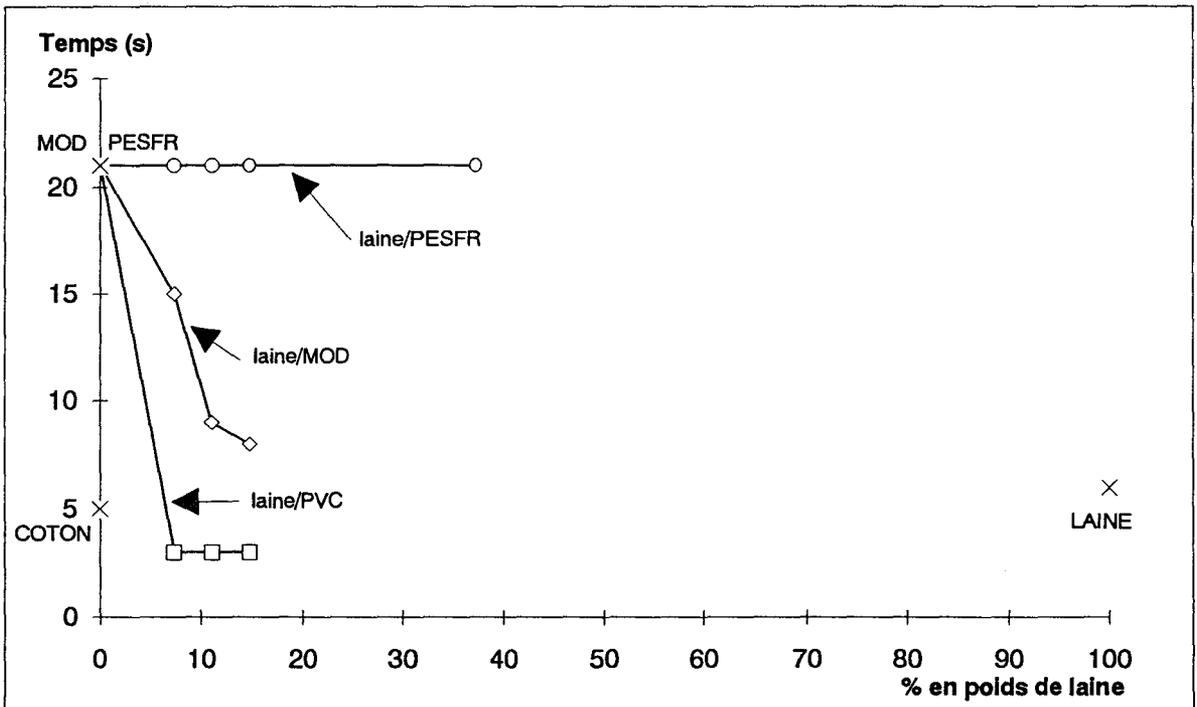


Figure 6 : Test de facilité d'allumage en fonction du pourcentage de laine.

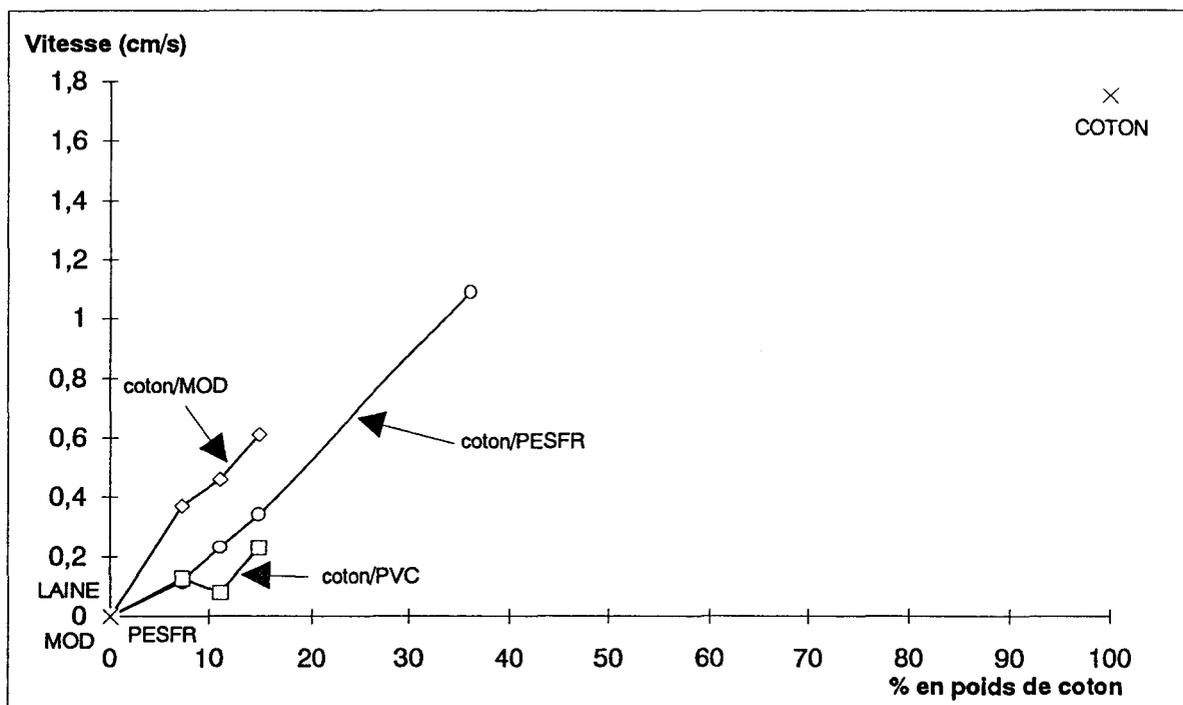


Figure 7 : Test de propagation à 45° en fonction du pourcentage de coton.

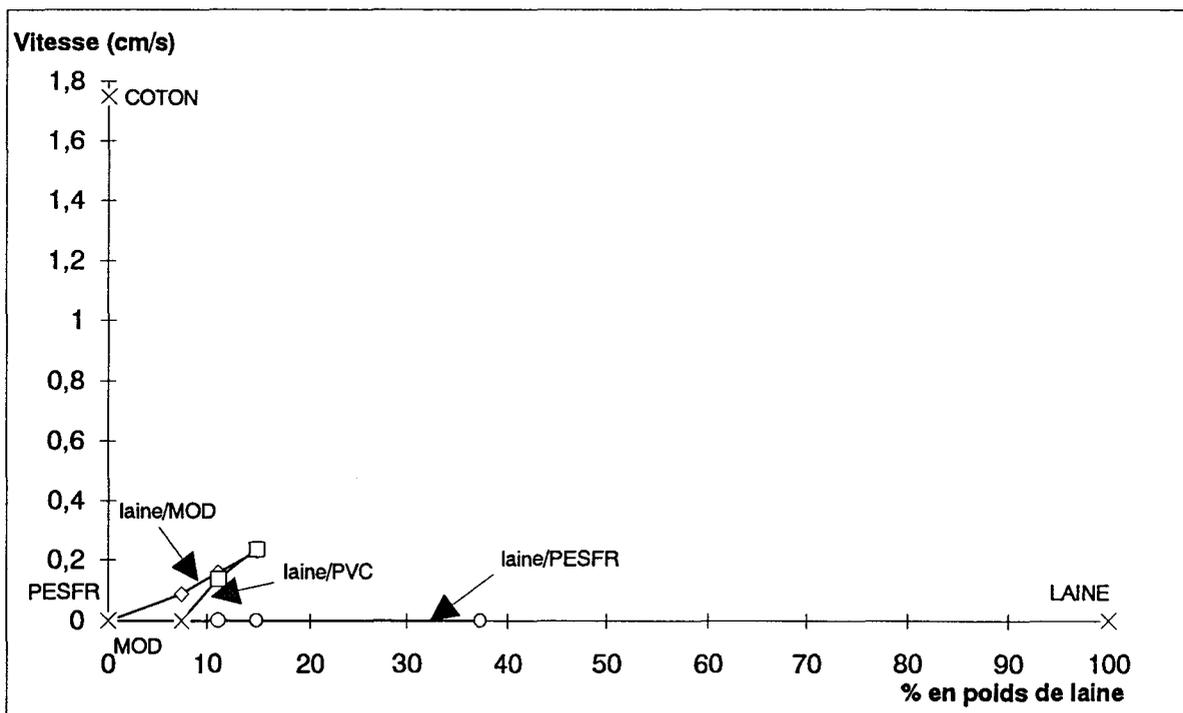


Figure 8 : Test de propagation à 45° en fonction du pourcentage de laine.

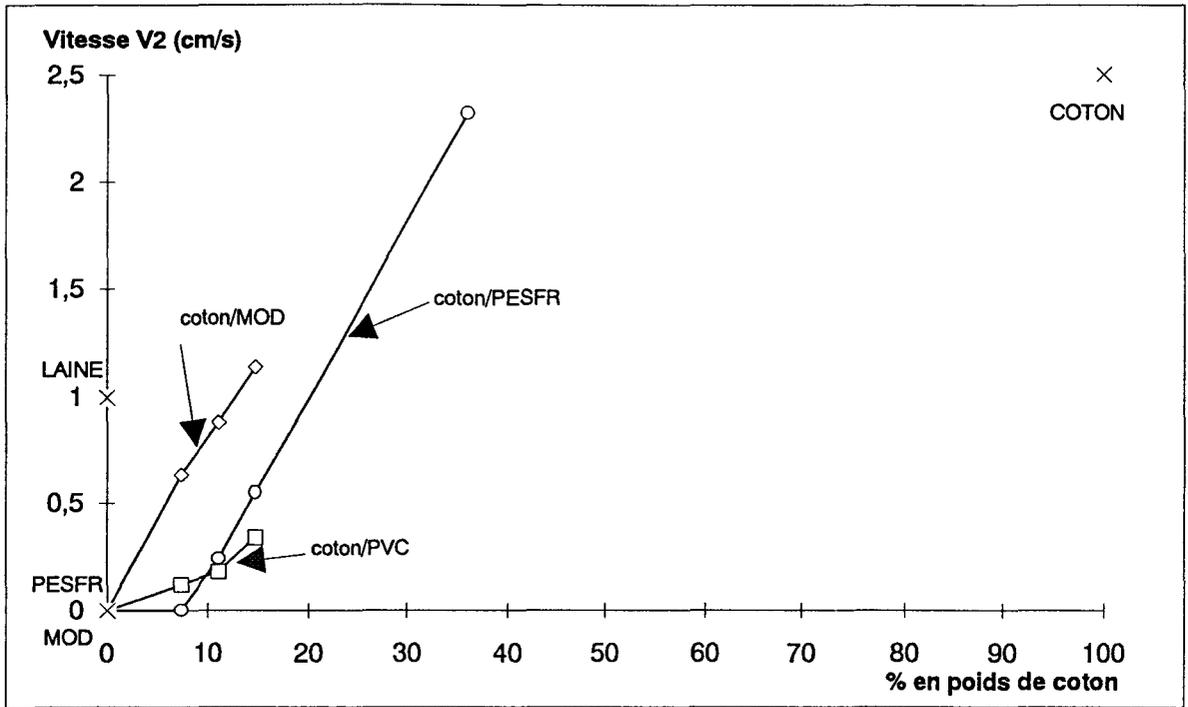


Figure 9 : Test de propagation sur éprouvette orientée verticalement en fonction du pourcentage de coton.

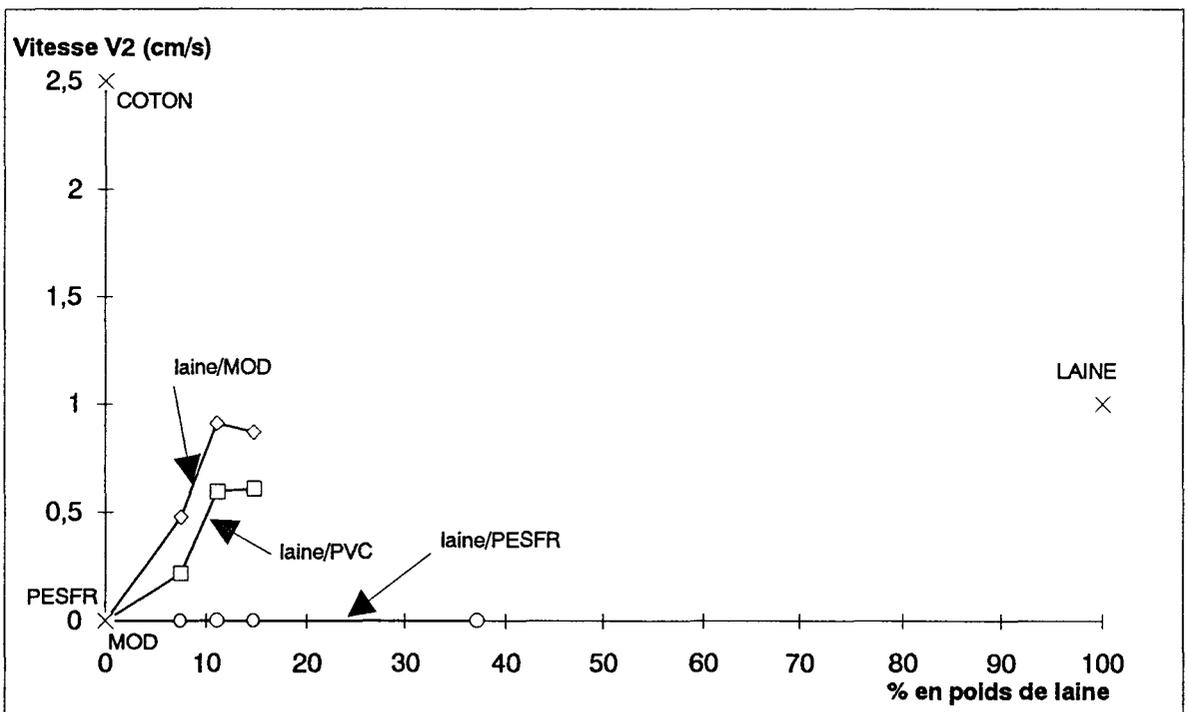


Figure 10 : Test de propagation sur éprouvette orientée verticalement en fonction du pourcentage de laine.

### III.1.b - Performance totale au feu "P<sub>TF</sub>".

L'étude des performances retard au feu a été réalisée par rapport aux tests définis précédemment (LOI, facilité d'allumage,...). A partir de ces résultats, on définit un nouveau paramètre "la performance totale au feu" qui sera, par la suite, symbolisée par l'abréviation "P<sub>TF</sub>". Cette performance correspond à la somme des résultats obtenus pour chaque test, sans coefficient de pondération, chaque test ayant ainsi la même importance.

Pour bâtir cette méthode, les résultats obtenus pour chaque échantillon, à chaque test au feu, ont été exprimés en pourcentage de la façon suivante :

- Pour les tests LOI, cigarette, allumette et facilité d'allumage, on utilise la relation suivante :  $(a - V_{\min}) / (V_{\max} - V_{\min})$   
avec a : valeur obtenue à un test pour un échantillon donné,  
V<sub>max</sub> : valeur maximale à un test donné, pour tous les échantillons,  
V<sub>min</sub> : valeur minimale à un test donné, pour tous les échantillons.

- Pour les tests vitesse de propagation (45° et verticale), on utilise la relation :  
 $(V_{\max} - a) / (V_{\max} - V_{\min})$ .

Cette approche permet d'obtenir la valeur 1 pour un tissu ayant le meilleur comportement au feu pour un test donné et la valeur 0 pour le plus mauvais.

Le tableau 4 rassemble "la performance totale au feu" (P<sub>TF</sub>) en fonction de la nature du tissu.

Nature chaîne	Nature trame	% tr	LOI	Ciga	Allu	Fac	Pr <sub>45</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	P <sub>TF</sub>
coton	coton	100	0	0	0	0,11	0	0	0	0	0,11
laine	laine	100	0,57	1	1	0,17	1	0,25	0,6	0,74	5,33
PESFR	PESFR	100	0,82	1	0,67	1	1	1	1	1	7,49
MOD	MOD	100	0,96	1	0,67	1	1	1	1	1	7,63
PESFR	coton	100	0,08	1	0,22	0	0,38	0,17	0,07	0,26	2,21
PESFR	laine	100	0,41	1	0,60	1	1	1	1	1	7,01
PESFR	coton/PESFR	20/80	0,34	1	0,38	0	0,93	0,83	1	1	5,47
PESFR	coton/PESFR	30/70	0,27	1	0,33	0	0,87	0,70	0,90	0,95	5,03
PESFR	coton/PESFR	40/60	0,24	1	0,38	0	0,81	0,62	0,78	0,84	4,65
PESFR	coton/MOD	20/80	0,38	1	0,67	0	0,79	0,48	0,75	0,77	4,85
PESFR	coton/MOD	30/70	0,35	1	1,00	0	0,74	0,48	0,65	0,78	5,08
PESFR	coton/MOD	40/60	0,29	1	0,78	0	0,65	0,45	0,54	0,70	4,52
PESFR	coton/PVC	20/80	0,51	1	0,67	0	0,93	0,91	0,95	0,98	5,98
PESFR	coton/PVC	30/70	0,47	1	0,60	0	0,95	0,69	0,93	0,93	5,63
PESFR	coton/PVC	40/60	0,35	1	0,67	0	0,87	0,50	0,87	0,80	5,06
PESFR	laine/PESFR	20/80	1,00	1	0,78	1	1	1	1	1	7,77
PESFR	laine/PESFR	30/70	0,94	1	0,67	1	1	1	1	1	7,61
PESFR	laine/PESFR	40/60	0,68	1	0,60	1	1	1	1	1	7,16
PESFR	laine/MOD	20/80	0,46	1	0,47	1	0,95	0,75	0,81	0,82	5,92
PESFR	laine/MOD	30/70	0,41	1	0,47	0	0,91	0,55	0,64	0,72	5,04
PESFR	laine/MOD	40/60	0,42	1	0,47	0	0,87	0,54	0,65	0,66	4,89
PESFR	laine/PVC	20/80	0,43	1	0,67	0	1	0,88	0,90	0,91	5,80
PESFR	laine/PVC	30/70	0,42	1	0,67	0	0,92	0,62	0,76	0,75	5,14
PESFR	laine/PVC	40/60	0,42	1	0,67	0	0,86	0,58	0,76	0,77	5,07

Tableau 4 : "La performance totale au feu " (P<sub>TF</sub>) obtenue pour les différents échantillons.

### **III.2 - ETUDE DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES.**

Pour l'ensemble des tissus, le comportement au feu est étudié en fonction des différents paramètres caractéristiques d'un tissu : le numéro métrique, les proportions en fibres chimiques, la nature de la fibre (naturelle ou chimique) [13, 14].

#### III.2.a - Numéro métrique.

Il s'avère que le numéro métrique, et donc la perméabilité à l'air, n'a aucune influence sur les performances "retard au feu" quel que soit le matériau utilisé (à masse surfacique égale et voisine de  $280 \text{ g/m}^2$ ). Ce résultat n'est pas forcément surprenant car le tableau 2 montre que, par rapport au numéro métrique, les caractéristiques des tissus sont sensiblement identiques.

Les courbes d'évolution des propriétés feu ne sont donc pas représentées pour chaque numéro métrique, mais par rapport à une valeur moyenne. Les tableaux 5 et 6 rassemblent respectivement les valeurs moyennes des caractéristiques des tissus et des performances au feu, obtenues par rapport à chaque test, pour les différents échantillons.

Nature chaîne	Nature trame	% tr	% coton	% laine	% PESFR	% MOD	% PVC
coton	coton	100	100	0	0	0	0
laine	laine	100	0	100	0	0	0
PESFR	PESFR	100	0	0	100	0	0
MOD	MOD	100	0	0	0	100	0
PESFR	coton	100	36	0	64	0	0
PESFR	laine	100	0	37,2	62,8	0	0
PESFR	coton/PESFR	20/80	7,2	0	92,8	0	0
PESFR	coton/PESFR	30/70	11	0	89	0	0
PESFR	coton/PESFR	40/60	14,6	0	85,4	0	0
PESFR	coton/MOD	20/80	7,3	0	63,4	29,3	0
PESFR	coton/MOD	30/70	11,1	0	63,1	25,8	0
PESFR	coton/MOD	40/60	14,8	0	63	22,2	0
PESFR	coton/PVC	20/80	7,5	0	62,5	0	30
PESFR	coton/PVC	30/70	11,2	0	62,8	0	26
PESFR	coton/PVC	40/60	14,8	0	63	0	22,2
PESFR	laine/PESFR	20/80	0	7,3	92,7	0	0
PESFR	laine/PESFR	30/70	0	11,1	88,9	0	0
PESFR	laine/PESFR	40/60	0	14,6	85,4	0	0
PESFR	laine/MOD	20/80	0	7,5	62,5	30	0
PESFR	laine/MOD	30/70	0	11,2	63	25,8	0
PESFR	laine/MOD	40/60	0	14,8	62,9	22,3	0
PESFR	laine/PVC	20/80	0	7,4	62,8	0	29,8
PESFR	laine/PVC	30/70	0	11,1	62,9	0	26
PESFR	laine/PVC	40/60	0	15	62,6	0	22,4

*Tableau 5 : Caractéristiques moyennes des tissus.*

Nature chaî	Nature trame	% tr	LOI(%)	Ciga	Allu(s)	Fac(s)	Pr <sub>45</sub> (cm/s)	V <sub>1</sub> (cm/s)	V <sub>2</sub> (cm/s)	V <sub>3</sub> (cm/s)
coton	coton	100	18,4	0	5	5	1,75	2	2,5	2,5
laine	laine	100	26,7	1	20	6	0	1,5	1	0,65
PESFR	PESFR	100	30,3	1	15	21	0	0	0	0
MOD	MOD	100	32,3	1	15	21	0	0	0	0
PESFR	coton	100	19,5	1	8	4	1,09	1,66	2,32	1,86
PESFR	laine	100	24,3	1	14	21	0	0	0	0
PESFR	coton/PESFR	20/80	23,3	1	11	3	0,12	0,35	0	0
PESFR	coton/PESFR	30/70	22,3	1	10	3	0,23	0,59	0,24	0,11
PESFR	coton/PESFR	40/60	21,8	1	11	3	0,34	0,77	0,55	0,41
PESFR	coton/MOD	20/80	23,9	1	15	3	0,37	1,04	0,63	0,57
PESFR	coton/MOD	30/70	23,5	1	20	5	0,46	1,04	0,88	0,56
PESFR	coton/MOD	40/60	22,6	1	17	5	0,61	1,11	1,14	0,76
PESFR	coton/PVC	20/80	25,9	1	15	4	0,13	0,18	0,12	0,06
PESFR	coton/PVC	30/70	25,3	1	14	4	0,08	0,61	0,18	0,18
PESFR	coton/PVC	40/60	23,5	1	15	3	0,23	0,99	0,34	0,50
PESFR	laine/PESFR	20/80	32,8	1	17	21	0	0	0	0
PESFR	laine/PESFR	30/70	32,1	1	15	21	0	0	0	0
PESFR	laine/PESFR	40/60	29,4	1	15	21	0	0	0	0
PESFR	laine/MOD	20/80	25,1	1	12	15	0,09	0,51	0,48	0,45
PESFR	laine/MOD	30/70	24,3	1	12	9	0,16	0,91	0,91	0,69
PESFR	laine/MOD	40/60	24,5	1	12	8	0,23	0,92	0,87	0,85
PESFR	laine/PVC	20/80	24,6	1	15	3	0	0,25	0,25	0,22
PESFR	laine/PVC	30/70	24,5	1	15	3	0,14	0,75	0,60	0,62
PESFR	laine/PVC	40/60	24,4	1	15	3	0,24	0,84	0,61	0,58

*Tableau 6 : Moyenne des performances des tissus obtenue pour les divers tests au feu.*

### III.2.b – Proportions en fibres chimiques dans la trame.

Le choix des fibres chimiques ayant initialement été fait par rapport à leur comportement au feu (le PESFR et le MOD intègrent respectivement les éléments phosphore et chlore qui leur apportent des propriétés retard au feu), il est logique que les tissus synthétiques purs présentent toujours de meilleures performances, dans nos conditions d'essais, que les tissus en fibres naturelles [15]. Il est donc tout à fait normal de constater l'amélioration des performances "retard au feu" des matériaux lorsqu'il y a augmentation du pourcentage de fibres chimiques [6].

### III.2.c - Fibres naturelles.

Lorsque les tissus sont composés d'un mélange intime associant une fibre naturelle et une fibre chimique, les performances retard au feu sont toujours meilleures lorsque la laine est utilisée comme fibre naturelle. L'étude sur éprouvettes orientées verticalement montre que lorsqu'une flamme se propage sur un tissu de coton, la vitesse augmente : il y a accélération de la propagation de la flamme. Pour les tissus de laine, le processus inverse est observé : il y a décélération de la propagation [12]. La laine confirme son excellent comportement au feu par rapport au coton.

### III.2.d - Nature des fibres chimiques.

Pour l'ensemble des tests, le mélange laine/PESFR présente le meilleur comportement retard au feu :

- par rapport au test à la cigarette, pour tous les tissus, il n'y a pas inflammation de l'association tissu/mousse ; pour le système laine/PESFR, il y a même extinction de la cigarette dans 40% des essais.
- par rapport aux tests mesurant les vitesses de propagation et la facilité d'allumage ; seul le mélange laine/PESFR ne propage pas la flamme.

Afin de mieux étudier l'influence de la nature de la fibre chimique sur le comportement au feu de ces tissus, "la performance totale au feu" ( $P_{TF}$ ) est tracée en fonction du pourcentage en poids de fibre naturelle et de fibre chimique. Dans le cas où les tissus sont composés de trois types de fibres, l'évolution du " $P_{TF}$ " a été représentée à l'aide de figures tridimensionnelles (cf. Figures 11 à 14).

Résultat essentiel, ces figures montrent la nette diminution du " $P_{TF}$ " s'il y a l'adjonction d'un troisième élément (MOD ou PVC) au mélange binaire (fibres naturelles/PESFR). Toutefois, cette diminution n'est pas forcément imputable à l'un des constituants du système, mais peut être la conséquence d'interactions entre les différents constituants [16].

L'étude montre également que le MOD et le PVC, lorsqu'ils sont associés à une fibre naturelle, ont des performances "retard au feu" sensiblement équivalentes.

### III.2.e - Conclusion.

Un certain nombre de résultats, valables pour la gamme des tissus étudiés, peuvent être dégagés :

Le numéro métrique, et donc la perméabilité à l'air, n'ont aucune influence sur les performances "retard au feu" (à masse surfacique égale).

En ce qui concerne les fibres naturelles, la laine confirme son excellent comportement tandis que le coton accélère la propagation de la flamme.

Le comportement "retard au feu" est amélioré lorsque le pourcentage de fibres chimiques augmente, mais l'adjonction d'un troisième élément (MOD ou PVC) au mélange binaire (fibre naturelle/PESFR) provoque une diminution des performances.

L'allure des courbes (figures 1 à 10) montre qu'il est tout à fait possible de déterminer des lois mathématiques permettant de prévoir le comportement au feu des matériaux textiles étudiés en fonction de leur composition, par rapport aux différents tests normalisés.

Cette étude nous a amené à distinguer cinq classes d'échantillons, repérées de  $C_1$  à  $C_5$ , où la classe  $C_1$  correspond à un échantillon ayant le meilleur comportement au feu alors que la classe  $C_5$  correspond à l'inverse. Le tableau 4b donne la définition des différentes classes.

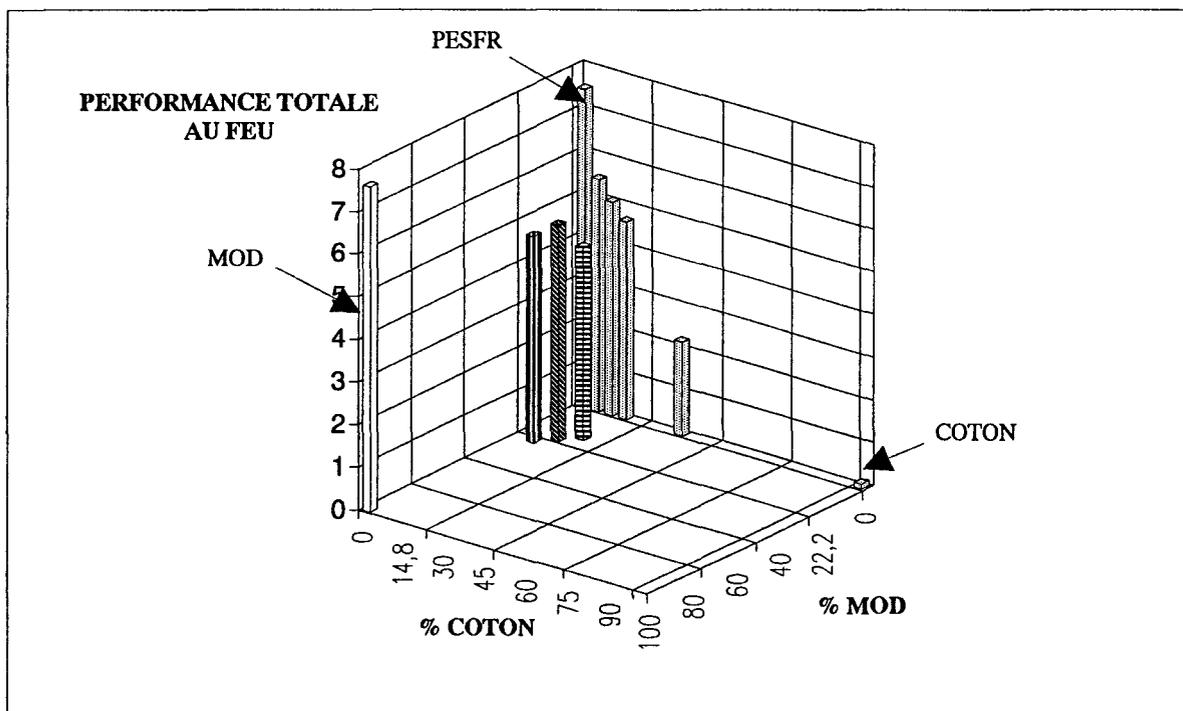


Figure 11 : Performances au feu en fonction du pourcentage de coton et de MOD.

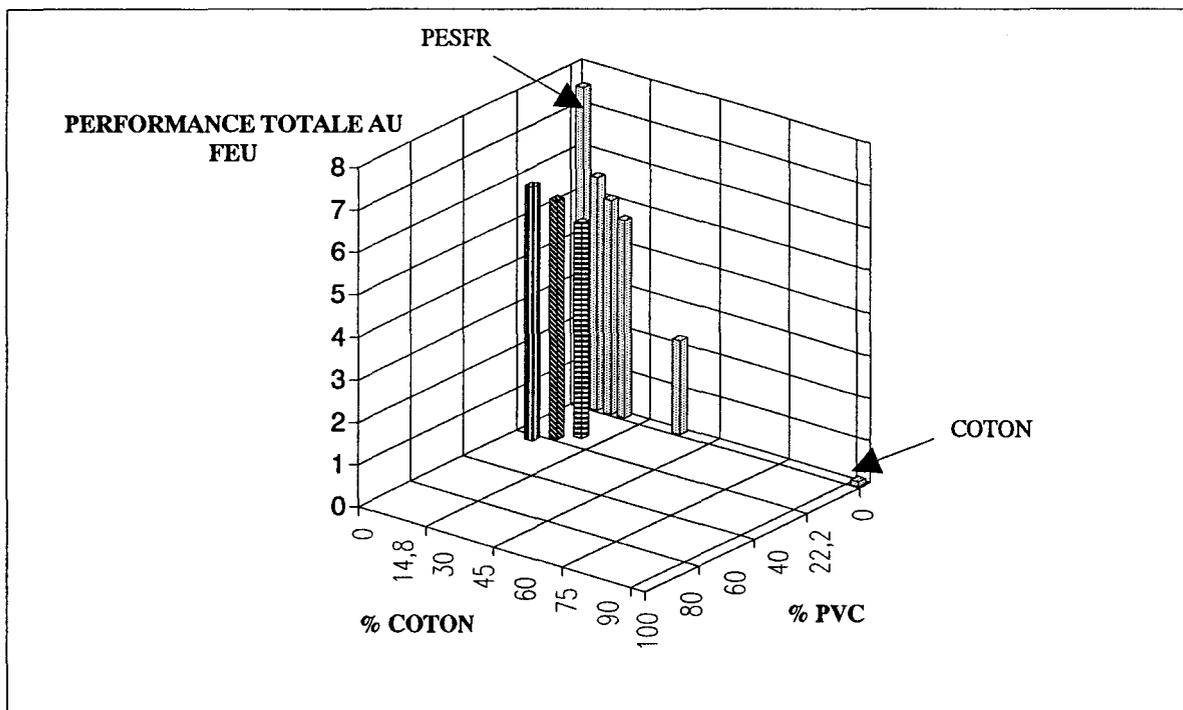


Figure 12 : Performances au feu en fonction du pourcentage de coton et de PVC.

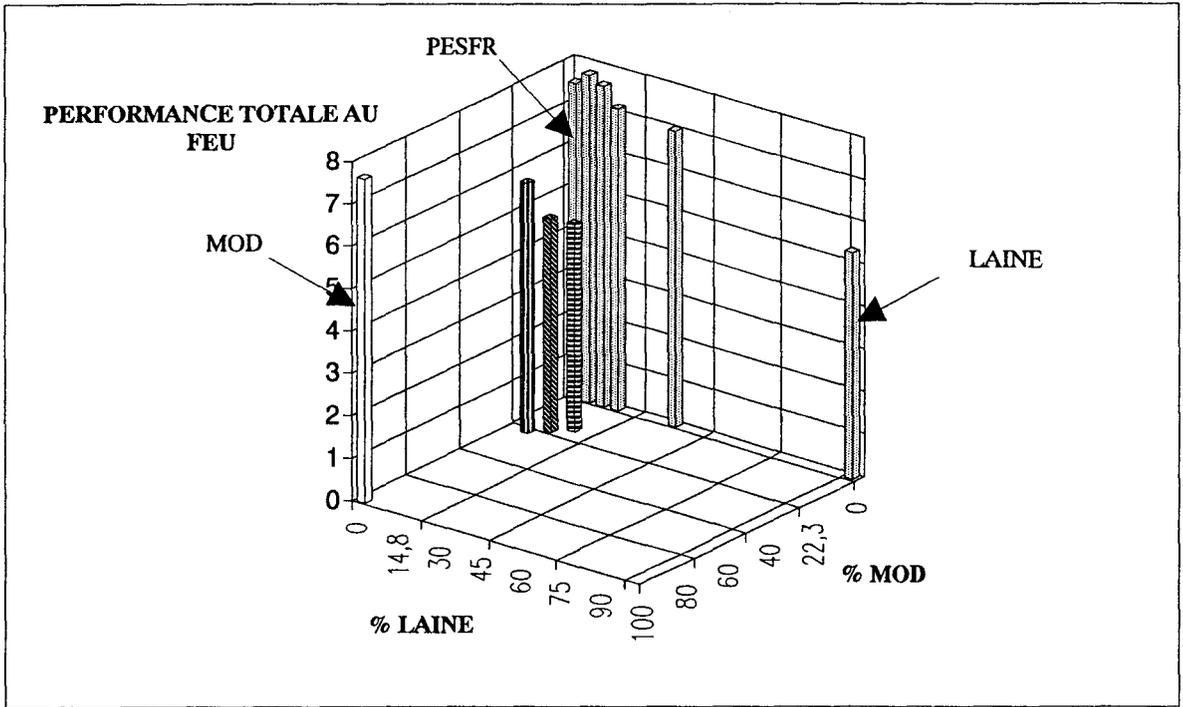


Figure 13 : Performances au feu en fonction du pourcentage de laine et de MOD.

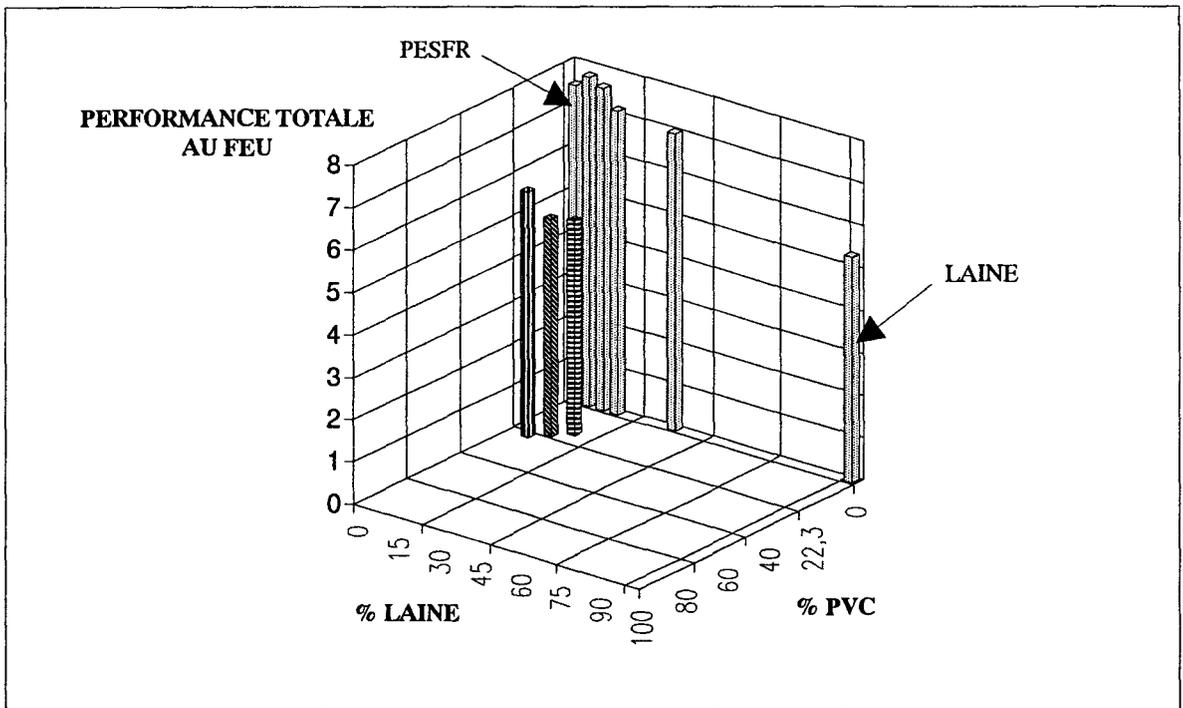


Figure 14 : Performances au feu en fonction du pourcentage de laine et de PVC.

CLASSE	CARACTERISTIQUES DES TESTS	TISSUS
C1	$28 < LOI$ $15 \leq Allu$ $Fac = 21$ $Pr_{45} = 0$ $V_1 = 0$ $V_2 = 0$ $V_3 = 0$	PESFR MOD laine / PESFR (20/80, 30/70, 40/60)
C2	$24 < LOI \leq 27$ $12 \leq Allu \leq 15$ $Fac \leq 21$ $0 \leq Pr_{45} < 0,2$ $0 \leq V_1 \leq 0,65$ $0 \leq V_2 \leq 0,5$ $0 \leq V_3 \leq 0,5$	laine coton / PVC (20/80, 30/70) laine / PVC (20/80) laine / MOD (20/80)
C3	$21 \leq LOI \leq 25$ $10 \leq Allu$ $3 \leq Fac < 10$ $0 \leq Pr_{45} \leq 0,3$ $0,3 \leq V_1 \leq 1$ $0 \leq V_2 \leq 1$ $0 \leq V_3 \leq 1$	coton / PESFR (20/80, 30/70) coton / PVC 40/60 laine / MOD (30/70, 40/60) laine / PVC (30/70, 40/60)
C4	$21 \leq LOI \leq 25$ $10 \leq Allu$ $Fac < 10$ $0,3 \leq Pr_{45} < 1$ $0,7 \leq V_1 < 1,2$ $0,5 \leq V_2 < 1,2$ $0,4 \leq V_3 < 1$	coton / PESFR 40/60 coton / MOD (20/60, 30/70, 40/60)
C5	$0 < LOI \leq 21$ $5 < Allu \leq 10$ $Fac < 10$ $1 < Pr_{45}$ $1,5 < V_1 < 2$ $1,5 < V_2 < 2,5$ $1,5 < V_3 < 2,5$	COTON coton

**Tableau 4b : Classement des tissus.**

### III.3 – ETABLISSEMENT DE CORRELATIONS – ANALYSES STATISTIQUES.

Pour chaque test utilisé, une corrélation entre la performance retard au feu et la nature du tissu a été établie. L'évolution de ces performances, pour chaque type d'échantillon (coton/PESFR, laine/MOD, ...) et par rapport à un test donné, peut être associée à une fonction mathématique classique. Ces fonctions ont été définies à partir d'un traitement informatique en utilisant le tableur " Tblcurve".

#### III.3.a – Equations mathématiques.

Les différentes équations obtenues sont les suivantes :

Nota : y représente le résultat d'un test au feu (LOI, vitesse de propagation),

et x le pourcentage de fibre naturelle présent dans un mélange (coton ou laine).

– Indice Limite d'Oxygène

$$\text{coton/PESFR : } y = 36,88 - 18,81 x^{0,11}$$

$$\text{coton/MOD : } y = 32,92 - 14,52 x^{0,19}$$

$$\text{coton/PVC : } y = 18,35 + 11,90 \exp(-x / 0,18)$$

$$\text{laine/PESFR : } y = 35,94 - 44,89 x + 35,66 x^2$$

$$\text{laine/MOD : } y = 24,25 + 6,07 \exp(-x / 0,04) \text{ pour } x < 0.148,$$

$$y = 2,58 x + 24,12 \text{ pour } x > 0.148$$

$$\text{laine/PVC : } y = 24,43 + 5,90 \exp(-x / 0,02) \text{ pour } x < 0.15,$$

$$y = 2,71 x + 23,99 \text{ pour } x > 0.15$$

– Essai à l'allumette :

$$\text{coton/PESFR : } y = 15,64 - 10,60 x^{0,3}$$

$$\text{coton/MOD : } y = 14,64 + 17,15 x - 26,79 x^2$$

$$\text{coton/PVC : } y = 14,94 - 1,27 x - 8,67 x^2$$

$$\text{laine/PESFR : } y = 14,99 + 2,85 x - 24,87 x^2 + 27,03 x^3$$

laine/MOD :  $y = 12 + 3,10 \exp(-x / 0,003)$  pour  $x < 0.148$ ,  
 $y = 9,39 x + 10,61$  pour  $x > 0.148$

laine/PVC :  $y = 15,01 - 0,83 x + 5,82 x^2$

- Facilité d'allumage.

coton/PESFR :  $y = 3,25 + 18,44 \exp(-x / 0,003)$  pour  $x < 0.146$ ,  
 $y = 1,56 x + 3,44$  pour  $x > 0.146$

coton/MOD :  $y = 5 + 16,38 \exp(-x / 0,004)$

coton/PVC :  $y = 3,33 + 17,74 \exp(-x / 0,024)$  pour  $x < 0.148$ ,  
 $y = 2,35 x + 2,65$  pour  $x > 0.148$

laine/PESFR :  $y = 21$  pour  $x < 0.372$ ,  $y = -23,89 x + 29,89$  pour  $x > 0.372$

laine/MOD :  $y = 21,08 - 93,41 x$  pour  $x < 0.148$ ,  $y = -2,35 x + 8,35$  pour  $x > 0.148$

laine/PVC :  $y = 3 + 23,58 \exp(-x / 0,0004)$  pour  $x < 0.15$ ,  
 $y = 3,53 x + 2,47$  pour  $x > 0.15$

- Vitesse de propagation à 45°.

coton/PESFR :  $y = -0,005 + 1,46 x + 6,69 x^2 - 6,41 x^3$

coton/MOD :  $y = 0,02 + 4,48 x - 2,74 x^2$

coton/PVC :  $y = -0,04 + 1,78 x$

laine/PESFR :  $y = 0$  : la vitesse est nulle.

laine/MOD :  $y = 0,0005 + 0,88 x + 4,57 x^2$  pour  $x < 0.148$ ,  
 $y = -0,27 x + 0,27$  pour  $x > 0.148$

laine/PVC :  $y = -0,003 - 0,92 x + 17,41 x^2$  pour  $x < 0.15$ ,  
 $y = -0,28 x + 0,28$  pour  $x > 0.15$

- Vitesses de propagation verticale.

a : Vitesse mesurée à 24 cm.

coton/PESFR :  $y = -0,03 + 6,13 x - 4,09 x^2$

coton/MOD :  $y = -0,24 + 2,23 x^{0,24}$

coton/PVC :  $y = -0,007 - 0,88 x + 52,47 x^2$  pour  $x < 0.148$ ,  
 $y = 1,19 x + 0,81$  pour  $x > 0.148$

laine/PESFR :  $y = 0$  pour  $x < 0.372$ ,  $y = 2,39 x - 0,89$  pour  $x > 0.372$

laine/MOD :  $y = 0,02 + 6,67 x$  pour  $x < 0.148$ ,  $y = 0,68 x + 0,82$  pour  $x > 0.148$

laine/PVC :  $y = -0,03 + 61,36 x$  pour  $x < 0.111$ ,  $y = 0,78 x + 0,72$  pour  $x > 0.111$

b : Vitesse mesurée à 39 cm.

coton/PESFR :  $y = -1,07 + 12,70 x - 9,12 x^2$

coton/MOD :  $y = 0,008 + 8,58 x - 6,09 x^2$

coton/PVC :  $y = -0,06 + 0,07 \exp(x / 0,08)$  pour  $x < 0.148$ ,  
 $y = 2,54 x - 0,04$  pour  $x > 0.148$

laine/PESFR :  $y = 0$  pour  $x < 0.372$ ,  $y = 1,59 x - 0,59$  pour  $x > 0.372$

laine/MOD :  $y = 0,003 + 6,70 x - 5,71 x^2$

laine/PVC :  $y = -0,02 + 4,57 x - 3,55 x^2$

c : Vitesse mesurée à 54 cm.

coton/PESFR :  $y = -0,93 + 10,15 x - 6,72 x^2$

coton/MOD :  $y = 0,002 + 2,49 x^{0,63}$

coton/PVC :  $y = -0,008 + 0,008 \exp(x / 0,04)$  pour  $x < 0.148$ ,  $y = 2,35 x + 0,15$

laine/PESFR :  $y = 0$  pour  $x < 0.372$ ,  $y = 1,04 x - 0,39$  pour  $x > 0.372$

laine/MOD :  $y = 0,008 + 5,86 x$  pour  $x < 0.148$ ,  $y = -0,23 x + 0,89$  pour  $x > 0.148$

laine/PVC :  $y = -0,02 + 50,74 x - 4,84 x^2$  pour  $x < 0.111$ ,  
 $y = 0,09 x + 0,56$  pour  $x > 0.15$

L'analyse de ces résultats montre que les performances retard au feu peuvent être représentées à travers deux fonctions caractéristiques [16] :

- fonction de type exponentielle :  $y = a + b \cdot \exp(-x/c)$
  - fonction de type polynomiale :  $y = a + bx + cx^2 + \dots$
- avec a, b, c constants

Il est intéressant de noter que pour chaque série de tests, les équations obtenues sont en général du même type, à savoir :

TESTS	TYPES DE COURBES
LOI	exponentielle
Allumette	polynomiale
Facilité d'allumage : tissus à base de coton	exponentielle
tissus à base de laine	polynomiale
Vitesses de propagation	polynomiale

*Tableau 7 : Fonctions obtenues pour les différents tests.*

### III.3.b – Analyse des résultats.

Dans tous les cas, les coefficients de corrélations entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques sont voisins de 0,9. Ce résultat confirme la validité des modèles présentés.

A titre d'exemple la figure 15 présente les courbes expérimentales et théoriques (sur la base de la modélisation) obtenus pour le LOI, pour des échantillons à base de coton et de PESFR.

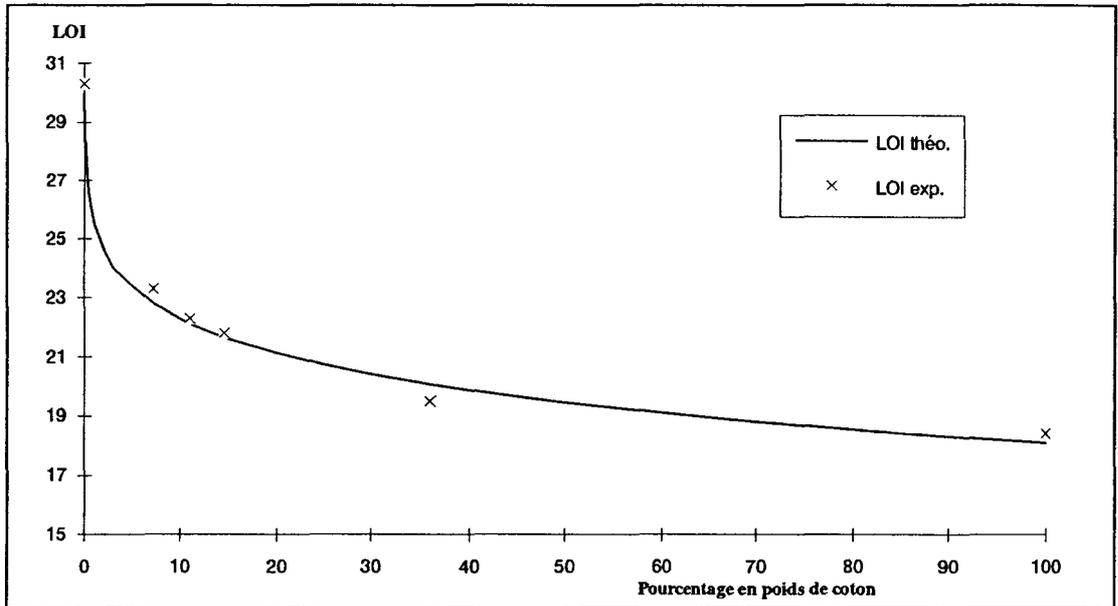
La courbe d'évolution obtenue pour le mélange coton/PESFR est assimilable à une courbe classique d'équation :

$$y = 36,88 - 18,81 \cdot x^{0,11}$$

avec y : résultat obtenu pour le LOI,

et x : pourcentage de coton dans le mélange.

Elle se superpose parfaitement à la courbe expérimentale tracée à partir des valeurs présentées dans le tableau 8.



*Figure 15 : LOI théorique et expérimental des échantillons à base de coton et de PESFR par rapport au pourcentage en poids de coton.*

Tissu	coton	coton/PESFR	coton/PESFR 40/60	coton/PESFR 30/70	coton/PESFR 20/80	PESFR
LOI (%)	18,4	19,5	21,8	22,3	23,3	30,3

*Tableau 8 : LOI expérimentaux obtenus pour les tissus à base de coton et/ou de PESFR.*

## IV - LOGICIEL "AU FEU"

### IV.1 - CREATION DU LOGICIEL.

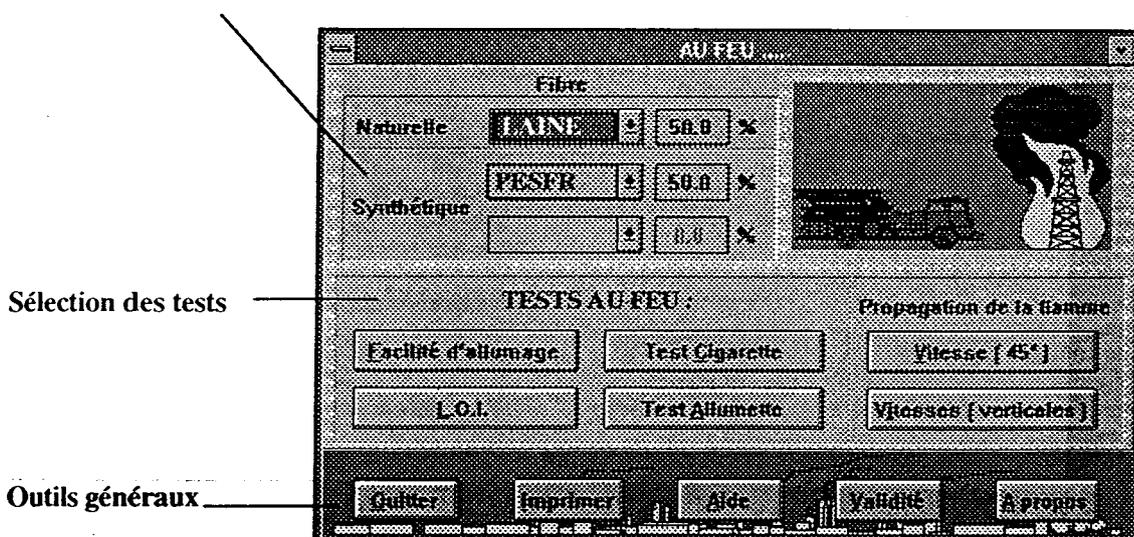
L'objectif de ce logiciel "AU FEU" est de prédire, pour un tissu de composition connue, ses performances au feu (LOI, Facilité d'allumage, ...) [14, 17].

Ce logiciel a été développé en collaboration avec l'Institut Textile de France à Lille, dans un langage "Turbo Pascal pour Borland". "AU FEU" fonctionne sous "Windows" et les procédures d'installation sont mentionnées dans le guide pour l'utilisation du logiciel [18]. Les différentes équations issues du traitement informatique (cf. chapitre III.3.a) sont les bases de données de ce logiciel.

#### IV.1.a - Utilisation du logiciel.

La figure 16 présente la boîte de dialogue principale du logiciel : elle permet de définir les composants du tissu, de sélectionner les tests désirés, d'accéder aux outils généraux.

Définition des composants du tissu



*Figure 16 : Structure de la boîte de dialogue de l'écran principale.*

- La définition des composants permet d'indiquer la nature des fibres : naturelles et/ou chimiques avec leurs pourcentages désirés dans le mélange.

La liste des fibres sélectionnées est la suivante :

- fibres naturelles : coton, laine,
- fibres synthétiques : PESFR (polyester FR), MOD (modacrylique), PVC (chlorofibre).

- La sélection des tests permet de choisir l'essai normalisé parmi la liste suivante :

- l'Indice Limite d'Oxygène à température ambiante (**LOI**),
- la facilité d'allumage des sièges rembourrés à l'aide d'une cigarette (**Ciga**),
- la facilité d'allumage des sièges rembourrés à l'aide d'une allumette (**Allu**),
- la facilité d'allumage (**Fac**),
- la vitesse de propagation de flamme sur éprouvette orientée à 45° (**Pr<sub>45</sub>**),
- la vitesse de propagation de flamme sur éprouvette orientée verticalement (**V<sub>1</sub>**, **V<sub>2</sub>**, **V<sub>3</sub>**).

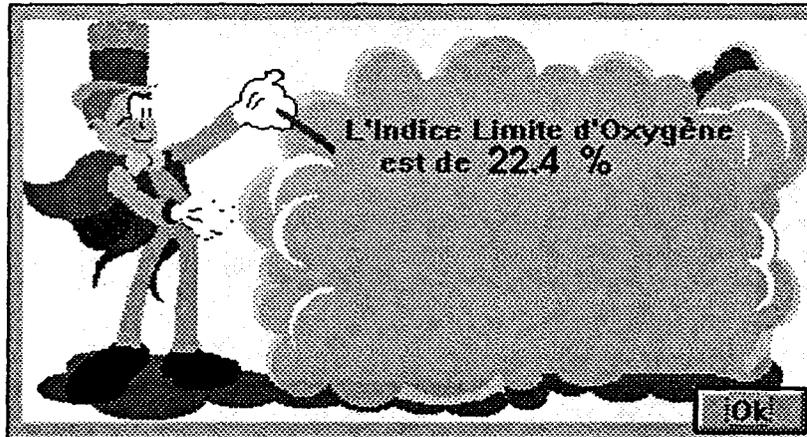
- Les outils généraux procurent un accès direct aux fonctions les plus usuelles :

- *Quitter* : sortie du logiciel "AU FEU".
- *Imprimer* : impression sur papier des résultats de tous les tests pour le mélange choisi.
- *Aide* : permet de connaître les limites et les définitions des tests utilisés.
- *Validité* : rappelle le domaine de validité des résultats.
- *A propos* : affiche une boîte de dialogue présentant le numéro de version du logiciel.

#### IV.1.b – Résultats.

Dès que les caractéristiques du tissu ont été définies, il suffit de sélectionner un test pour connaître sa performance.

La figure 17 présente un exemple de la boîte de dialogue des résultats pour le test "Indice Limite d'Oxygène", pour un échantillon de laine (50%) et de PESFR (50%).



*Figure 17 : Exemple de boîte de dialogue affichant le résultat du LOI pour l'échantillon laine/PESFR (50/50 %).*

## IV.2 – VALIDATION DU LOGICIEL.

Afin de valider ce logiciel, les résultats théoriques sont comparés à ceux obtenus expérimentalement pour des tissus couramment fabriqués par l'Industrie Textile.

### IV.2.a – Présentation des échantillons.

Les échantillons choisis pour cette validation sont des tissus à base de coton et/ou de PESFR fournis par des entreprises textiles.

Les caractéristiques de ces échantillons et des tissus de référence sont présentés respectivement dans les tableaux 9 et 10.

N°	Nature des échantillons commerciaux	Nature et couleur d'armure	Masse surfacique (g/m <sup>2</sup> )
1	100 % coton	Satin, blanc	243
2	Chaîne : coton (53,2%) Trame : PESFR (46,8%)	Jacquard, rose / blanc	245
3	100 % PESFR	Toile, blanc	133
4	100 % PESFR	Non Tissé feutre, blanc	170
5	100 % PESFR	Toile, ocre	180
6	100 % PESFR	Chevron rayé, bleu	190
7	100 % PESFR	Toile uni, bleu	190
8	100 % PESFR	Toile, jaune paille	230
9	100 % PESFR	Toile, ocre	282
10	100 % PESFR	Toile, orange	285
11	100 % PESFR	Jacquard, jaune	290
12	100 % PESFR	Jacquard, rouge / bleu	294
13	100 % PESFR	Toile, jaune paille	300
14	100 % PESFR	Jacquard, jaune	300
15	100 % PESFR	Jacquard, jaune/rose pale	304
16	100 % PESFR	Toile, bleu	330
17	100 % PESFR	Jacquard rayé vert/jaune/beige	338
18	100 % PESFR	Toile, ocre	360
19	100 % PESFR	Jacquard , multicolore	430

*Tableau 9 : Caractéristiques des échantillons commerciaux.*

Nature du tissu de référence	Nature et couleur d'armure	Masse surfacique (g/m <sup>2</sup> )
coton	Croisé 2 x 2, Ecrû	273
coton/PESFR	Croisé 2 x 2, Ecrû Ch : PESFR et Tr: coton	287
PESFR	Croisé 2 x 2, Ecrû	287

*Tableau 10 : Caractéristiques des tissus de référence à base de coton et/ou de PESFR.*

En comparant les tableaux 9 et 10, nous pouvons observer que les échantillons commerciaux diffèrent des références par leurs masses surfaciques, la nature et la couleur de l'armure.

#### IV.2.b – Etude comparative.

Les tableaux 11 et 12 rassemblent les résultats obtenus respectivement à travers une approche expérimentale et à partir du logiciel.

Echantillon	N°	LOI (%)	Ciga	Allu (s)	Fac (s)	Pr <sub>45</sub> (cm/s)	V <sub>1</sub> (cm/s)	V <sub>2</sub> (cm/s)	V <sub>3</sub> (cm/s)
coton	1	19,3	0	5	3	1,9	2,0	3,0	2,5
coton/PESFR	2	19	1	5	3	1,7	2,0	3,8	3,0
PESFR	3	31,4	1	5	21	0	0	0	0
	4	31	1	5	21	0	0	0	0
	5	33,8	1	5	21	0	0	0	0
	6	35,7	1	5	21	0	0	0	0
	7	30,3	1	5	21	0	0	0	0
	8	34	1	5	21	0	0	0	0
	9	33	1	5	21	0	0	0	0
	10	33,2	1	15	21	0	0	0	0
	11	33	1	15	21	0	0	0	0
	12	34	1	10	21	0	0	0	0
	13	34	1	15	21	0	0	0	0
	14	33	1	15	21	0	0	0	0
	15	28	1	10	21	0	0	0	0
	16	34,5	1	15	21	0	0	0	0
	17	33,5	1	15	21	0	0	0	0
	18	35,2	1	20	21	0	0	0	0
	19	30	1	20	21	0	0	0	0

*Tableau 11 : Résultats obtenus expérimentalement pour les échantillons commerciaux.*

N°	LOI (%)	Ciga	Allu (s)	Fac (s)	Pr <sub>45</sub> (cm/s)	V <sub>1</sub> (cm/s)	V <sub>2</sub> (cm/s)	V <sub>3</sub> (cm/s)
coton	18,4	0	5	3	1,8	2,0	2,5	2,5
coton/PESFR	19,4	1	7	4	1,7	2,1	3,1	2,6
PESFR	30,3	1	15	21	0	0	0	0

*Tableau 12 : Résultats obtenus à partir du logiciel.*

Cas de l'échantillon de coton pur (n°1).

La bonne concordance des résultats expérimentaux et de ceux obtenus en utilisant le logiciel permet d'affirmer que la masse surfacique, la nature de l'armure et le traitement d'ennoblissement (teinture) n'ont pas d'influence sur les performances retard au feu.

Cas de l'échantillon de coton/PESFR (n°2).

Les tissus commerciaux ont une chaîne en coton et une trame en PESFR (il y a inversion par rapport à la référence), la nature et la couleur d'armure sont également différents. Une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus en utilisant le logiciel, implique que les différents paramètres mentionnés ci-avant n'influencent pas les performances retard au feu. Les résultats aux différents tests sont identiques, que le PESFR soit tissé dans la chaîne ou dans la trame.

Cas des échantillons de PESFR pur (n°3 à 19).

Les tissus commerciaux en PESFR présentent une masse surfacique variant de 133 à 430 g/m<sup>2</sup> ainsi qu'une nature et une couleur d'armure différentes de celles des tissus de référence.

- Les échantillons ayant une masse surfacique inférieure à environ 280 g/m<sup>2</sup> s'enflamment rapidement, mais uniquement au test à l'allumette. Cette inflammation devient de plus en plus difficile lorsque ce paramètre augmente.

- Le LOI varie entre 28 et 35,7%.

- Pour les autres tests, il n'y a pas de propagation de flamme, puisque le PESFR, dans les conditions d'essai imposées, ne s'enflamme pas.

En conclusion, il apparaît que les résultats de l'essai à l'allumette augmentent, généralement, avec la masse surfacique. Il est plus difficile d'émettre des conclusions par rapport à l'Indice Limite d'Oxygène (LOI).

Pour conclure, la validation du logiciel n'a pu être réalisée que sur un faible nombre d'échantillons commerciaux, il apparaît nécessaire d'élargir l'éventail à d'autres gammes de matériaux textiles.

## V – CONCLUSION

Cette étude a permis d'évaluer les propriétés retard au feu d'un tissu par rapport à divers paramètres caractéristiques d'un tissu [13] : le numéro métrique, la perméabilité à l'air, la nature de la fibre (naturelle ou synthétique), les proportions en fibres chimiques. Il apparaît que la nature et la composition des tissus sont les paramètres qui influencent le plus le comportement au feu.

A partir de ces résultats expérimentaux, une modélisation du comportement au feu a pu être établie pour différentes gammes de tissus [14, 16]. Ces différents modèles ont servi de base de donnée pour bâtir un outil d'Aide à la Décision : le logiciel "AU FEU", qui permet de définir les performances retard au feu par rapport à une composition donnée, et en conséquence de proposer une composition optimale par rapport à un cahier des charges imposé.

Les modèles et le logiciel proposés ne prennent en référence que les tests d'évaluation imposés par la réglementation actuelle, qui sont des essais d'inflammation et de vitesse de combustion. Or, la réglementation actuelle souhaite élargir ces paramètres de référence du comportement au feu des matériaux textiles par la prise en compte du débit calorifique, de l'opacité des fumées et de leur toxicité à travers la caractérisation des produits générés au cours de la combustion. Cette approche nécessite l'utilisation et le développement de nouveaux moyens d'évaluation.

## VI – REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : Connaissance des Textiles, ITF Nord.
- [2] : A.R. Horrocks, J. Soc. Dyers and Colorists, Vol 99, 1983, 191.
- [3] : B.N. Bandyopadhyay, N. Pawar, S. Pradhan & N.M. Bhor, Colourage, July 25, 1985, 19.
- [4] : G.C. Tesoro & J. Rivlin, J. of the American Association of Textile Chemist and Colorists, Vol 3, n °7, July 1971, 156.
- [5] : V. Mischutin, Teintex, n°4, 1980, 5.
- [6] : Comportement au feu des textiles, ITF section Nord, 1977.
- [7] : Encyclopedia of Chemical Technology, 3 ème édition, vol 10, 425.
- [8] : Information Technique, Trevira CS, Hoechst.
- [9] : Information Technique, Teklan, Courtaulds Fibres.
- [10] : Information Technique, Chlorofibre, Rhovyl France.
- [11] : Compte-rendu de la journée d'information, Textiles et Feu, Lyon, 12 février 1971.
- [12] : G. Edel, Bull. ITF, V 24, 148, 355.
- [13] : L. Richard, M. Brassard & R. Delobel, L'Industrie Textile, 10, 1993, 43.
- [14] : L. Houillon & L. Richard, 6 ème Symposium International Techtexil, Frankfurt, 1994, lecture 235.
- [15] : Textiles à Usages Techniques, 4 ème trimestre n °2, 1991, 21.
- [16] : L. Richard, M. Brassard & R. Delobel, L'Industrie Textile, 3, 1994, 37.
- [17] : A.D.J. Kaasjager, 5 ème Symposium International Techtexil, Frankfurt, 1993, lecture 238.
- [18] : Guide de l'utilisation du logiciel.

*- Chapitre II -*

*ÉTUDE DE LA COMBUSTION DES MATERIAUX À PARTIR  
DE L'ENSEMBLE ANALYTIQUE ASSOCIANT  
LE CALORIMÈTRE À CÔNE ET L'INFRA ROUGE  
À TRANSFORMÉE DE FOURIER*

## I – INTRODUCTION

Lors d'un incendie, divers facteurs de risque sont mis en cause : la quantité de chaleur libérée par l'échantillon, l'opacité des fumées qui peut conduire à un effet de panique, la déplétion en oxygène, la toxicité des effluents gazeux générés lors de la combustion des matériaux : ces facteurs pouvant provoquer la mort ou une incapacité grave.

Actuellement, l'étude du comportement au feu des matériaux et l'analyse des gaz résultant du processus de pyrolyse ou de combustion sont réalisées séparément et nécessitent la mise en oeuvre d'un nombre de tests important, l'appareillage étant chaque fois différent :

- l'allumabilité est déterminée par les tests d'évaluation sur des sièges rembourrés (test à l'allumette et test à la cigarette) et sur éprouvettes orientées verticalement, ou encore par la mesure de l'Indice Limite d'Oxygène (cf. Techniques expérimentales),
- la vitesse de propagation par les tests sur éprouvette orientée à 45° et verticalement (cf. Techniques expérimentales),
- le débit calorifique par la chambre OSU,
- l'opacité des fumées par la chambre NBS,
- la toxicité des gaz à travers la caractérisation des effluents, se fait actuellement par la méthode du four tubulaire (méthode normalisée au niveau français). L'analyse n'est réalisée que sur un minimum de gaz et, en particulier, sur des toxiques majeurs : acides halogénés, HCN, CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, formaldéhyde, acroléine. Pour chacun de ces composés, des méthodes d'analyses spécifiques doivent être mises en oeuvre, par exemple : l'acidimétrie, la potentiométrie, la chromatographie ionique, HPLC, la chimiluminescence, la colorimétrie, la spectrométrie Infrarouge Non Dispersive (IRND), ce qui rend l'analyse longue. Elle se fait, par ailleurs, dans des conditions qui ne sont pas totalement représentatives d'un incendie.

L'objectif de cette étude consiste à développer un outil analytique permettant d'évaluer le comportement global au feu d'un matériau, par rapport à l'ensemble des paramètres pris en compte par la nouvelle réglementation.

La méthode analytique utilisée associera le calorimètre à cône [1] utilisé comme modèle feu et l'I.R.T.F. comme moyen d'analyse [2].

Le calorimètre à cône permet de travailler soit en auto-ignition, soit en ignition forcée sur des échantillons ayant une taille significative. La méthode donne accès à différents paramètres considérés comme caractéristiques des risques inhérents à un incendie : le temps d'inflammation, le débit calorifique, la perte de masse, la chaleur effective de combustion, l'opacité des fumées en dynamique, la mesure de CO/CO<sub>2</sub> et d'une manière annexe, la masse des suies [3, 4].

La méthode retenue pour caractériser les effluents générés lors de la combustion est donc l'Infrarouge à Transformée de Fourier (I.R.T.F.) [5] ; elle permet l'analyse simultanée, qualitative, quantitative et en temps réel, d'un grand nombre de produits organiques et inorganiques, et en particulier des toxiques majeurs. Cette technique peut être utilisée avec différents modèles feu, comme par exemple le calorimètre à cône, la chambre NBS et le four tubulaire.

Cette étude permettra également d'apporter une contribution à la connaissance des mécanismes de dégradation et de combustion des matériaux textiles.

## II - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

### II.1 - PRESENTATION DES ECHANTILLONS.

En configuration réelle, les tissus d'ameublement recouvrent très souvent une mousse. Il importe donc d'étudier le comportement au feu du couple tissu/mousse, mais aussi de chacun des éléments pris individuellement, afin de mettre en évidence des interactions éventuelles entre les deux composants [6].

Différents échantillons ont donc été évalués à l'aide du système analytique associant le calorimètre à cône et le spectromètre I.R.T.F.. Les caractéristiques des tissus sont mentionnées dans le tableau 2 du Chapitre I.

Cette étude concerne :

- Une mousse de polyéther standard non-ignifugée, normalisée, à densité de  $24,6 \text{ kg/m}^3$ . (Cette mousse a été utilisée pour le test d'évaluation de la facilité d'allumage des sièges rembourrés : cf. chapitre I).

- Différents tissus, à savoir :

- des tissus purs (chaîne et trame identiques) : coton, laine, PESFR, MOD,
- des tissus dont la chaîne est en PESFR et la trame constituée par ces différents mélanges :
  - coton en Numéro métrique Nm20, Nm24, Nm28,
  - laine en Numéro métrique Nm20, Nm24, Nm28,
  - coton/PESFR dont les proportions respectives sont (20/80, 30/70, 40/60) en Nm20,
  - laine/PESFR (20/80, 30/70, 40/60) en Nm20,
  - coton/MOD (20/80, 30/70, 40/60) en Nm20,

-laine/MOD (20/80, 30/70, 40/60) en Nm20.

- Des associations tissu/mousse : des petits coussins sont réalisés avec des échantillons de tissu et de mousse de dimensions respectives  $0,2 \times 0,2 \text{ m}^2$  et  $0,1 \times 0,1 \text{ m}^2$ . La mousse est ainsi protégée à la fois en surface et sur ses côtés par le tissu.

## **II.2 – PRESENTATION DES TESTS.**

### II.2.a – Le calorimètre à cône.

Développé par le "National Institute of Standards and Technology" (NIST) depuis les années 80, le calorimètre à cône [7] permet de réaliser une étude qualitative et quantitative des phénomènes liés au feu : inflammation, combustion, émission de fumées, ...

Cet appareil, basé sur le principe de la calorimétrie par consommation d'oxygène, s'affranchit des erreurs inhérentes aux méthodes calorimétriques classiques et permet de tester les matériaux en conditions "quasi-réelles" d'incendie ; ces conditions sont obtenues dans la mesure où le calorimètre à cône fonctionne en système ouvert.

Le principe, développé par Huggett, repose sur les résultats de différentes études qui montre que la chaleur mise en jeu lors de la consommation d'un kilogramme d'oxygène est une constante (E) de 13,1 MJ (à 5 % près) [8, 9] et ceci quel que soit le combustible. A partir de la constante d'Huggett et de la quantité d'oxygène contenue dans les gaz de combustion, la puissance calorifique du matériau, appelée r.h.r., peut être déterminée.

Expérimentalement, l'échantillon est soumis à un flux de chaleur parfaitement défini, émis par une résistance ayant la forme d'un cône tronqué afin de ne pas perturber la flamme. Les conditions d'un incendie sont ainsi simulées.

Divers analyseurs, couplés à ce système, permettent l'évaluation en dynamique des taux de CO, CO<sub>2</sub> et de l'opacité des fumées en régime dynamique. De plus, il est possible de suivre l'évolution de la perte de masse du matériau lors de sa combustion [10].

La description et les principales caractéristiques de cette méthode sont présentées dans la partie "Techniques Expérimentales".

### II.2.b - Infrarouge à Transformée de Fourier (I.R.T.F.).

La caractérisation des effluents gazeux générés lors de la combustion à l'aide du calorimètre à cône est réalisée en dynamique.

Dans la configuration du système installé au C.R.E.P.I.M., une faible partie des fumées est prélevée par dépression (environ 1%) pour être analysée par l'I.R.T.F. [4]. Ces fumées passent par un filtre chaud de dépoussiérage placé sur la ligne de transfert, avant d'être analysées dans la cellule gaz du spectromètre ; l'ensemble est maintenu à 183°C afin de limiter les problèmes de condensation.

Le traitement des spectres I.R. par une méthode multicomposant (logiciel REGA) conduit à l'analyse simultanée en temps réel de vingt cinq gaz, de manière qualitative et quantitative. Les limites de détection sont de l'ordre de quelques ppm, à l'exception de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.

L'évaluation qualitative est réalisée à partir des spectres standards de gaz purs en concentrations connues. Pour certains composés analysés dans des gammes de concentrations étendues, il est nécessaire de réaliser des courbes de calibration.

La nature des matériaux textiles étudiés et l'étude bibliographique, nous ont conduit à retenir une méthode d'analyse qui prend en compte les gaz suivants : H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OH, 1, 3-Butadiène, Isobutylène, HCONT (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, n ≥ 4), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, HCl, HCN, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>.

Le principe de cette méthode est détaillé dans la partie "Techniques Expérimentales".

### III - ETUDE AU CALORIMETRE A CONE

Les échantillons ont été évalués à une faible irradiance ( $25 \text{ kW/m}^2$ ), ce qui évite une combustion trop rapide et permet ainsi de séparer certains phénomènes.

Le tableau 13 rassemble les valeurs moyennes des différents paramètres sélectionnés, obtenues au calorimètre à cône sur trois essais.

Nota : Il est important de remarquer que lorsque le numéro métrique des tissus (coton/PESFR, laine/PESFR) varie, les valeurs obtenues pour les différents paramètres cités ci-avant sont à peu près constantes ; en conséquence l'étude suivante n'abordera pas l'influence de ce paramètre.

#### III.1 - ETUDE DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES.

Pour chaque échantillon, un certain nombre de paramètres sont étudiés en fonction du temps [12] : le temps d'inflammation ( $t_{ig}$ ), le flux de chaleur dégagé (r.h.r.), la chaleur totale dégagée (THE), le volume de production des fumées (VSP) et le volume total de fumées produites (TSV).

Nota : Les valeurs THE et TSV sont intégrées sur un temps de 600 s, qui correspond dans tous les cas à la fin de la combustion des échantillons.

Il faut noter que la faible masse de produit mise en jeu lors de ces essais ne permet pas d'exploiter de façon satisfaisante les données suivantes :

- la chaleur effective de combustion (e.h.c.), exprimée en kJ/kg,
- la surface spécifique moyenne des fumées (s.e.a.), exprimée en m<sup>2</sup>/kg,
- les teneurs en CO, CO<sub>2</sub>, exprimées en kg/kg.

En effet, ces diverses valeurs sont exprimées par rapport à la quantité de matière mise en jeu qui, dans le cas des tissus, est généralement faible.

Tissu	Masse restante (%)	t <sub>ig</sub> (s)	r.h.r. max (kW/m <sup>2</sup> )	THE' (kJ/kg)	VSP max (l/s)	TSV' (m <sup>3</sup> /kg)
coton	46,6	17	170	820	0,2	1
laine	44,5	18	173	980	2	10
PESFR	63,4	117	87	540	7,4	27
MOD	24,8	23	67	720	6,1	16
mousse	10,3	5	328	2190	4	18
coton/mousse	6,1	19	167	1570	1	5
laine/mousse	15,8	15	269	1780	3,8	12
PESFR/mousse	6,6	13	301	1990	6	24
MOD/mousse	24,7	11	161	1240	8	24

Tissu	Nm	Masse restante (%)	t <sub>ig</sub> (s)	r.h.r. max (kW/m <sup>2</sup> )	THE' (kJ/kg)	VSP max (l/s)	TSV' (m <sup>3</sup> /kg)
coton/ PESFR	20	51,1	25	180	840	7,6	19
	24	52,5	22	194	800	8,6	20
	28	48,4	21	193	800	9,6	22
coton/ PESFR/ mousse	20	9,7	15	205	1800	6,8	23
	24	12,4	18	206	1750	6,4	24
	28	9,9	18	223	1790	6,6	25

Tissu	Nm	Masse restante (%)	t <sub>ig</sub> (s)	r.h.r. max (kW/m <sup>2</sup> )	THE' (kJ/kg)	VSP max (l/s)	TSV' (m <sup>3</sup> /kg)
laine/ PESFR	20	43,4	16	167	900	8,5	24
	24	63,4	17	152	640	7,9	21
	28	54,4	17	176	740	7,9	22
laine/ PESFR/ mousse	20	14,6	16	268	1760	7,3	24
	24	15,4	15	271	1810	6,8	28
	28	14,1	13	265	1840	6,3	26

Tissu	Proportion	Masse restante (%)	t <sub>ig</sub> (s)	r.h.r. max (kW/m <sup>2</sup> )	THE' (kJ/kg)	VSP max (l/s)	TSV' (m <sup>3</sup> /kg)
coton/ PESFR	20/80	40,7	31	189	790	9,8	32
	30/70	44,1	30	196	900	9,2	31
	40/60	38,3	28	193	930	10,3	31
laine/ PESFR	20/80	45,8	49	125	760	9,6	42
	30/70	51,9	49	130	670	8,9	35
	40/60	52,1	37	118	570	8,3	29
coton/ PESFR/ mousse	20/80	11	16	295	1780	8	36
	30/70	10	18	276	1700	8,1	34
	40/60	10	14	255	2050	7,7	29
laine/ PESFR/ mousse	20/80	11,5	15	267	1890	7,2	28
	30/70	14,9	14	249	1900	6,5	28
	40/60	11,2	14	269	1960	6,8	28

Tableau 13 : Résultats obtenus au calorimètre à cône.

Tissu	Proportion	Masse restante (%)	t <sub>ig</sub> (s)	r.h.r. max (kW/m <sup>2</sup> )	THE' (kJ/kg)	VSP max (l/s)	TSV' (m <sup>3</sup> /kg)
<b>coton/ MOD</b>	20/80	43,1	39	113	520	7,4	33
	30/70	45,6	21	114	600	8,1	31
	40/60	46,3	17	122	680	8,7	32
<b>laine/ MOD</b>	20/80	53,6	24	88	520	7,7	29
	30/70	46,1	22	97	640	9	29
	40/60	46,8	21	118	670	9,8	33
<b>coton/ MOD/ mousse</b>	20/80	15	14	181	1790	8,5	18
	30/70	16,7	11	224	1920	7,9	26
	40/60	14,1	13	189	1810	8,4	24
<b>laine/ MOD/ mousse</b>	20/80	20	15	157	1760	9	20
	30/70	16,9	13	165	1740	7,5	19
	40/60	15,9	13	178	1790	7,5	21

*Tableau 13 : Résultats obtenus au calorimètre à cône (suite).*

### III.1.a – Temps d'inflammation : $t_{ig}$ .

Le temps d'inflammation  $t_{ig}$  est le temps à partir duquel l'échantillon, exposé au flux calorifique, s'enflamme ; il est exprimé en secondes.

#### Cas de la mousse et des tissus seuls.

- La mousse s'enflamme rapidement d'où un  $t_{ig}$  très faible.
  
- Les fibres naturelles ont des  $t_{ig}$  très proches.
  
- Les fibres synthétiques présentent des différences :
  - le PESFR se distingue des autres tissus purs par un  $t_{ig}$  très élevé ( $t_{ig} = 117$  s). Ce composé est particulièrement difficile à enflammer, il passe par une étape intermédiaire de fusion.
  - Par contre, le MOD, qui est également un tissu en fibres synthétiques, forme un résidu charbonneux avant de s'enflammer, d'où un  $t_{ig}$  moyen ( $t_{ig} = 23$  s).
  
- Pour les mélanges fibres naturelles/fibres chimiques, une légère augmentation du  $t_{ig}$  est observée lorsque le pourcentage en poids de fibres chimiques augmente. La présence de fibres chimiques retarde donc l'inflammation du tissu. Ce résultat s'explique par la présence d'éléments retardateurs de flamme dans ces produits.

#### Cas des associations tissu/mousse.

• Pour ces associations, le  $t_{ig}$  est pratiquement constant et en moyenne égal à environ 15 s, valeur proche de celle des fibres naturelles, ce qui est un résultat particulièrement remarquable.

Même dans le cas de l'association PESFR/mousse, la valeur du  $t_{ig}$  est de 13 s. Or, le PESFR a un  $t_{ig}$  de 117 s. Il est possible d'expliquer ce résultat en considérant que cette fibre synthétique se rétracte sous l'effet de la chaleur et fuit la flamme, laissant place à la mousse qui pourra donc s'enflammer.

- Par rapport au temps d'inflammation, les tissus protègent la mousse qu'ils recouvrent et retardent ainsi son inflammation [13], sauf dans le cas où le tissu de recouvrement utilisé est du PESFR pur, ce qui est un résultat inattendu vu les performances du PESFR seul.

### III.1.b – Flux de chaleur dégagée : r.h.r..

Le flux de chaleur dégagée, noté r.h.r. ("rate of heat release"), exprimé en  $\text{kW/m}^2$ , est un paramètre important car il permet de suivre l'évolution de la combustion du matériau, d'estimer la vitesse de développement du feu et le temps nécessaire à son extinction [1]. Les figures 18 à 25 présentent l'évolution du flux de chaleur dégagée (r.h.r.) pour différents échantillons.

#### Cas de la mousse et des tissus seuls.

- La valeur maximale du flux de chaleur dégagée par la mousse est importante ( $\text{r.h.r.}_{\text{max.}} = 328 \text{ kW/m}^2$ ), alors qu'elle est très faible pour les fibres synthétiques (de l'ordre de  $70\text{--}90 \text{ kW/m}^2$ ) et pour les tissus en fibres naturelles, le  $\text{r.h.r.}_{\text{max.}}$  est de  $170 \text{ kW/m}^2$ .

- Les valeurs maximales du r.h.r. obtenues pour les mélanges fibres naturelles/fibres chimiques correspondent à celles des fibres naturelles. Les fibres synthétiques ont donc peu d'influence sur ces associations.

- Les mélanges laine/fibres chimiques présentent des performances supérieures à celles obtenues pour les associations coton/fibres chimiques.

- En ce qui concerne les fibres synthétiques, les meilleures performances sont obtenues lorsque le MOD est utilisé quelle que soit l'association.

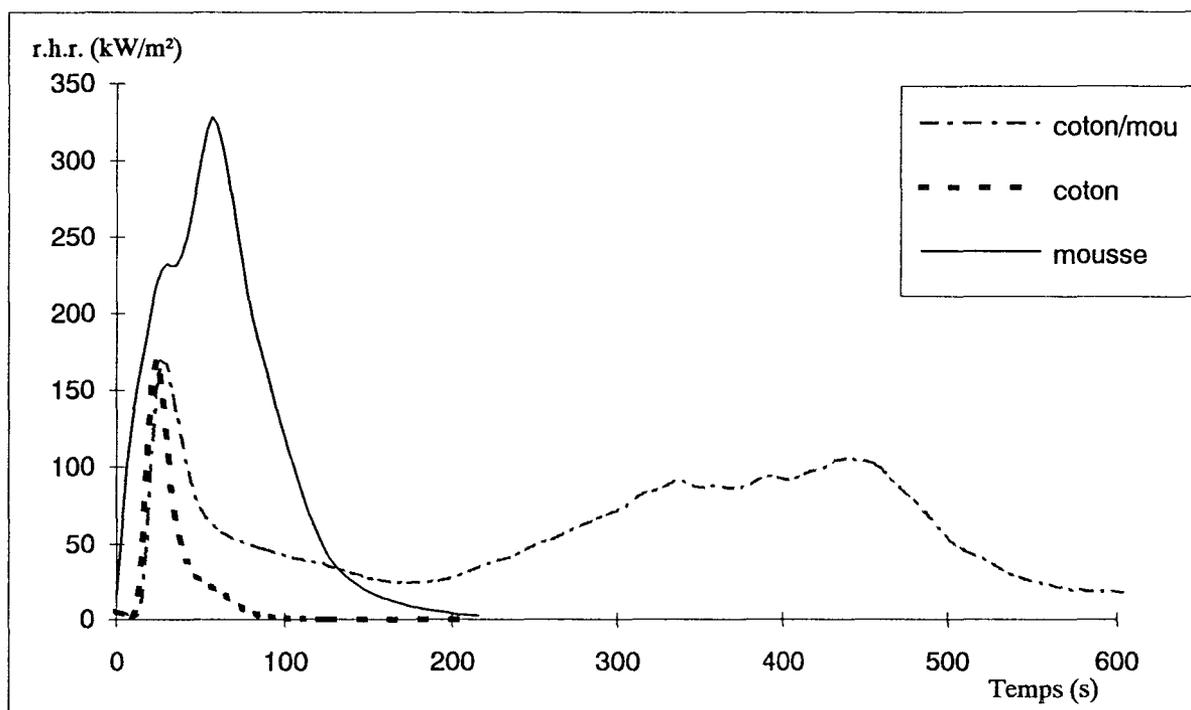


Figure 18 : Evolution du r.h.r. du coton/mousse, du coton et de la mousse.

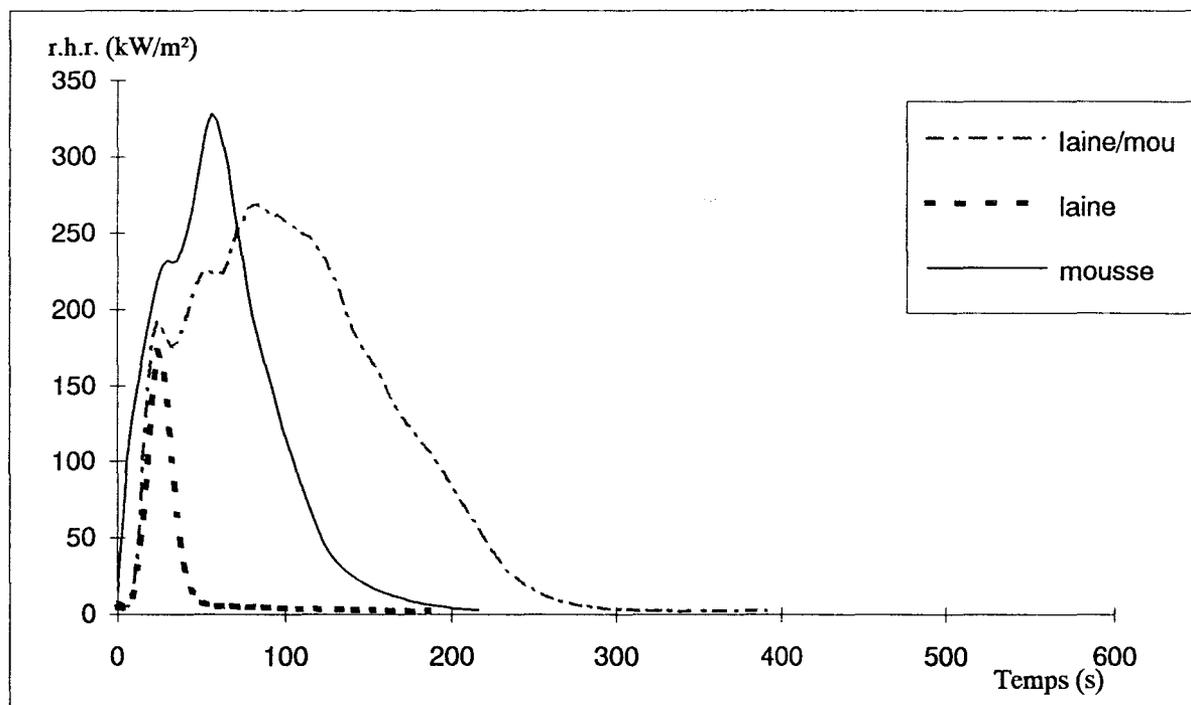


Figure 19 : Evolution du r.h.r. de la laine/mousse, de la laine et de la mousse.

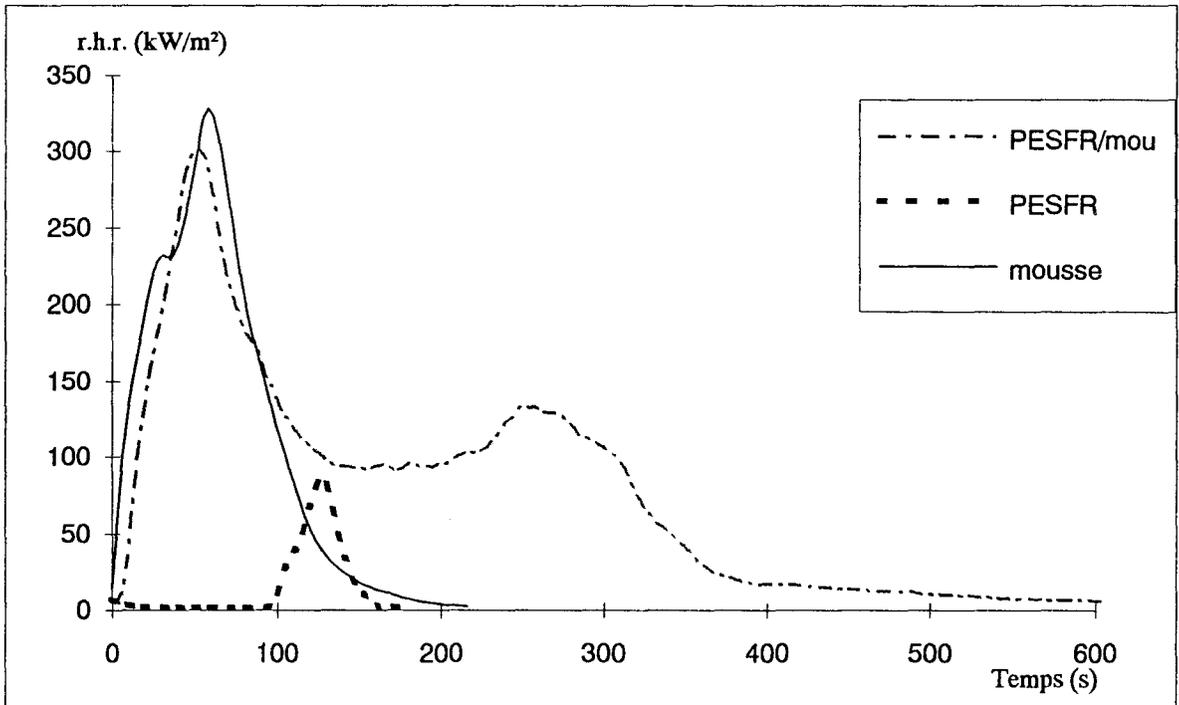


Figure 20 : Evolution du r.h.r. du PESFR/mousse, du PESFR et de la mousse.

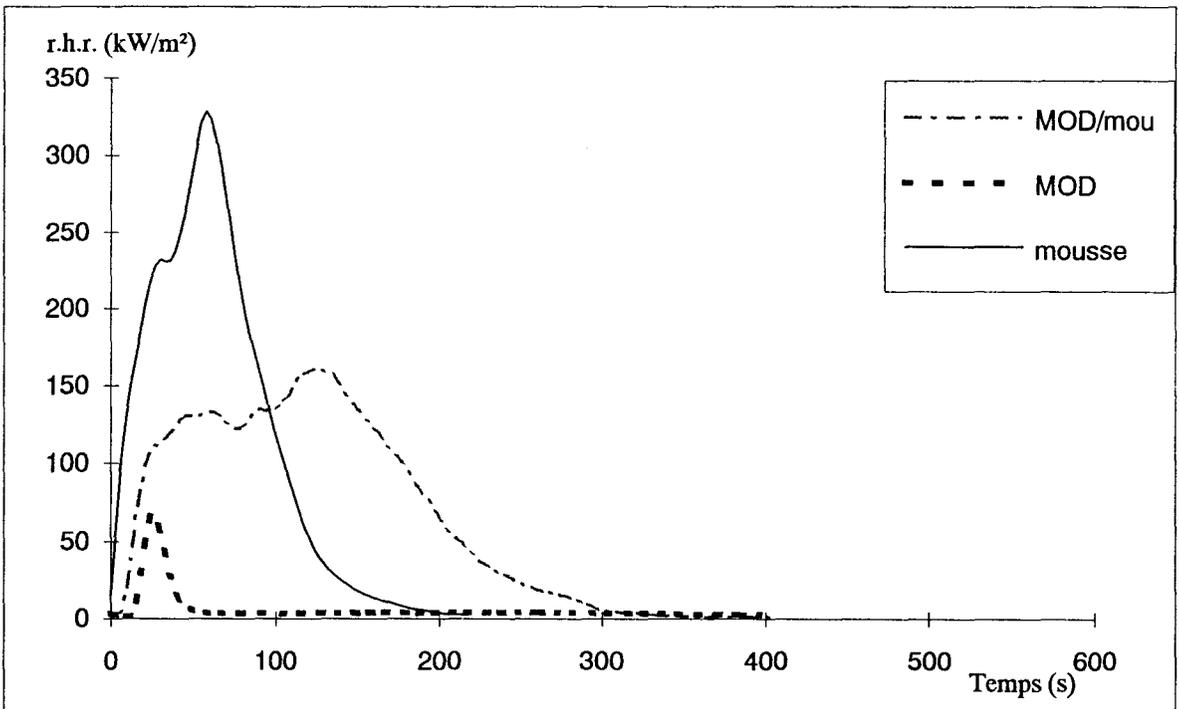
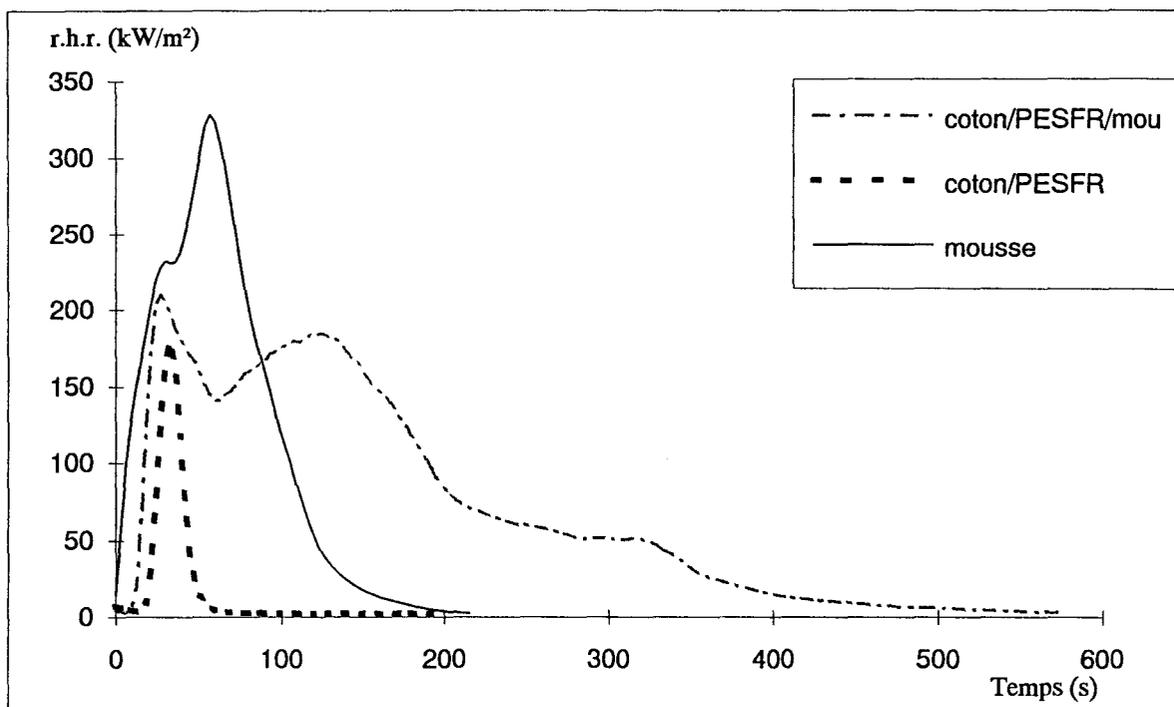
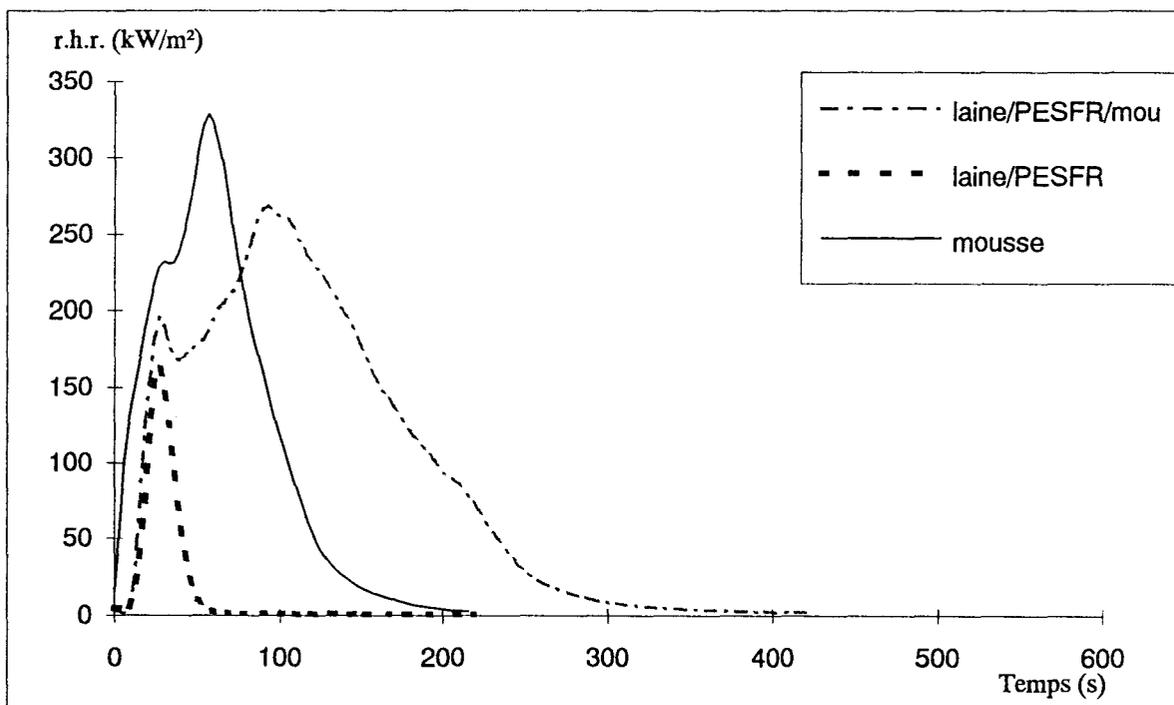


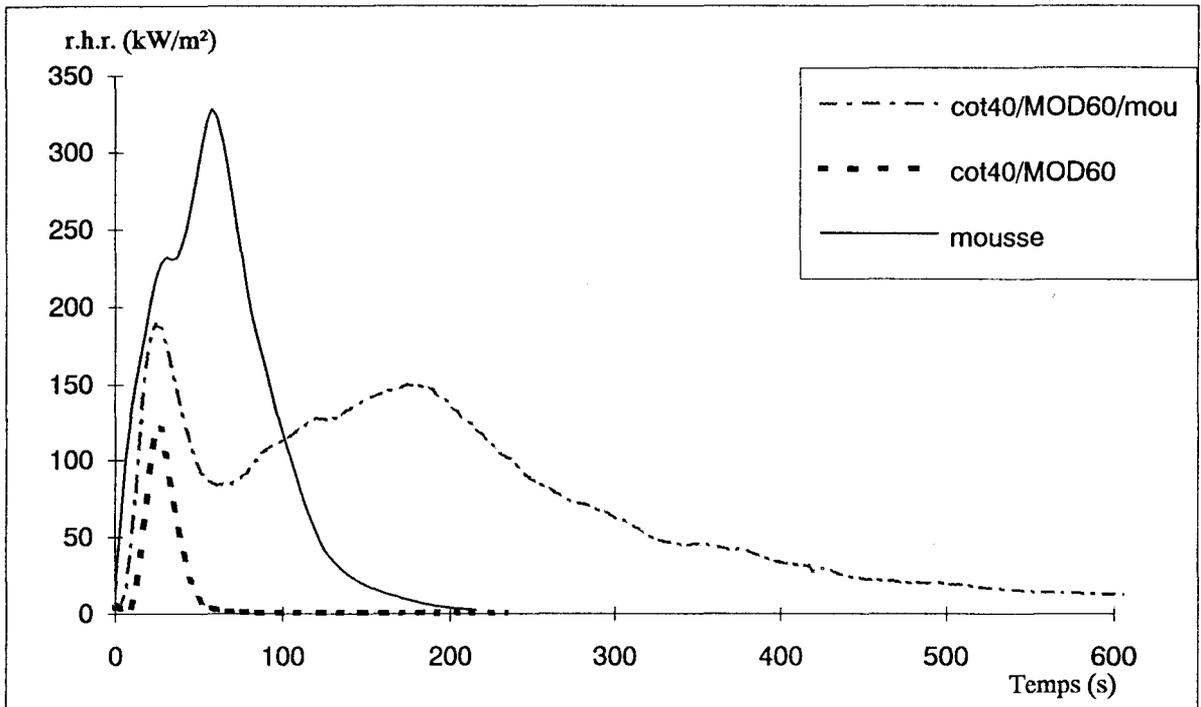
Figure 21 : Evolution du r.h.r. du MOD/mousse, du MOD et de la mousse.



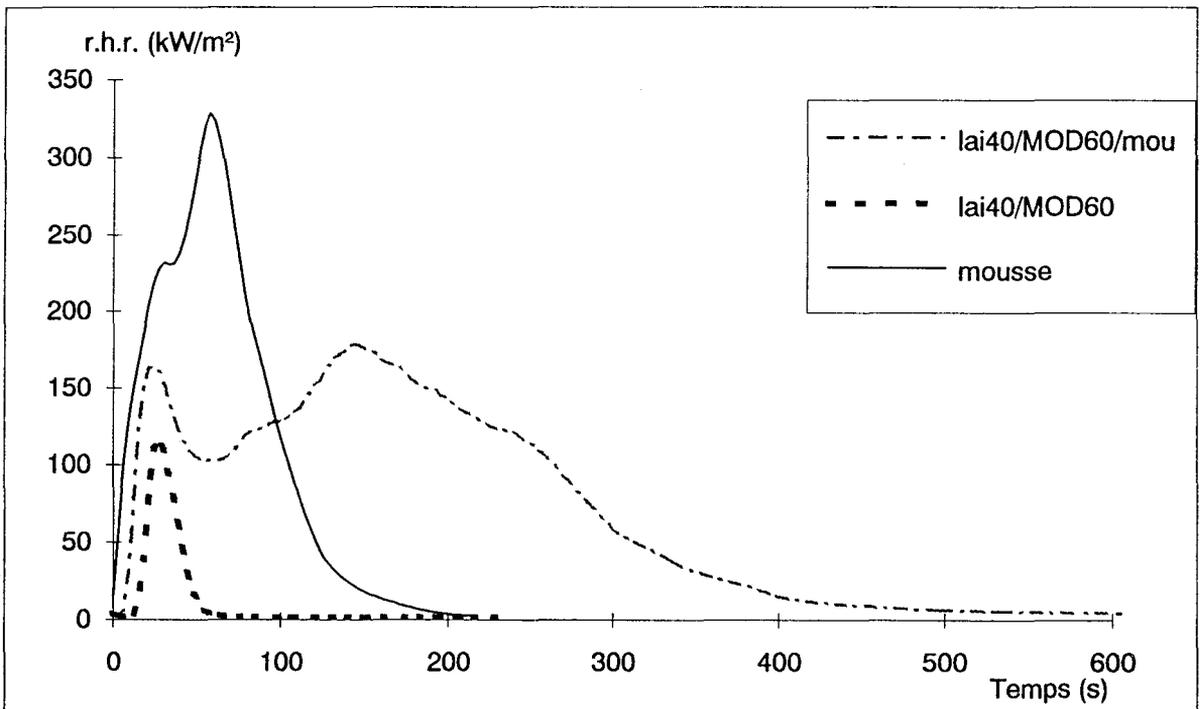
**Figure 22 : Evolution du r.h.r. du coton/PESFR (Nm20)/mousse, du coton/PESFR (Nm20) et de la mousse.**



**Figure 23 : Evolution du r.h.r. de la laine/PESFR (Nm20)/mousse, de la laine/PESFR (Nm20) et de la mousse.**



**Figure 24 : Evolution du r.h.r. du coton/MOD (40/60)/mousse, du coton/MOD (40/60) et de la mousse.**



**Figure 25 : Evolution du r.h.r. de la laine/MOD (40/60)/mousse, de la laine/MOD (40/60) et de la mousse.**

• En remarque, il est intéressant de noter que pour ces échantillons de mousse et de tissus seuls, l'évolution des courbes de r.h.r. en fonction du temps peut être schématisée par la figure 26 [14].

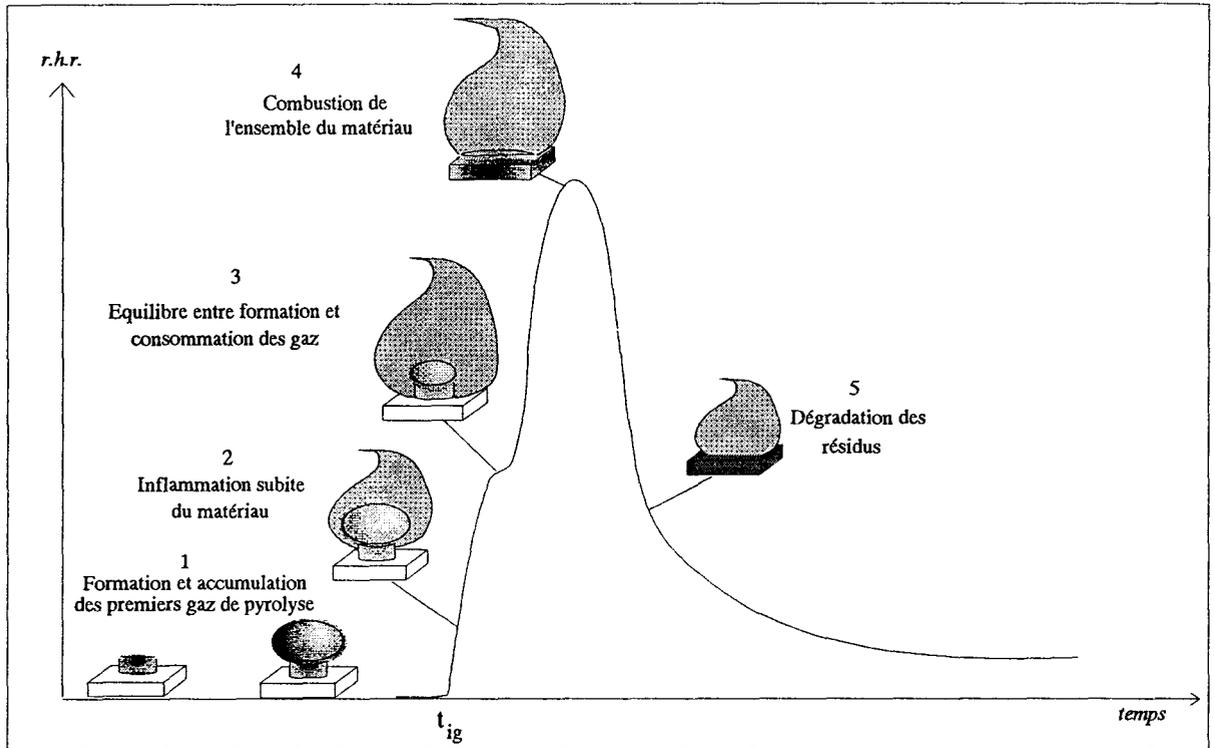


Figure 26 : Allure de l'évolution du r.h.r. pour la mousse et les tissus seuls.

Elle peut être interprétée de la manière suivante :

1- Phase de pré-ignition : formation et accumulation des gaz de pyrolyse. Il n'y a pas de consommation d'oxygène, donc le r.h.r. est nul.

2- Phase d'inflammation des gaz : à partir du temps  $t_{ig}$ , il y a apparition d'une flamme, donc consommation d'oxygène, qui correspond à la combustion des gaz libérés au cours de la pyrolyse. Une montée brutale du r.h.r. est alors observée.

3- Présence d'un épaulement pour la mousse et le PESFR, qui correspond à un équilibre entre la formation et la consommation de gaz.

4- La vitesse de dégradation devient de plus en plus importante, la quantité de gaz libérée s'accroît et le r.h.r. atteint son maximum. Parallèlement, il peut y avoir libération de nouveaux effluents.

5- Diminution progressive du r.h.r., la masse de matériau participant à la combustion diminue, il y a de moins en moins de produits de dégradation inflammables.

Lorsque la concentration en oxygène retrouve sa valeur initiale c'est-à-dire 20,95%, la combustion est alors achevée.

#### Cas des associations tissu/mousse.

- La valeur maximale du flux de chaleur dégagée est beaucoup plus importante dans le cas des associations tissu/mousse que pour les tissus seuls ; elle est néanmoins inférieure à celle obtenue avec la mousse seule.

- Comme dans le cas des tissus seuls, le débit calorifique est généralement plus faible pour les associations comportant de la laine. *A contrario*, lorsqu'il s'agit d'associations tissu pur/mousse, l'échantillon utilisant le coton a un r.h.r.<sub>max</sub> plus faible que celui comportant de la laine. De même, la présence de MOD implique une diminution du r.h.r.<sub>max</sub>.

- Dans le cas des mélanges à base de coton, plus il y a de fibres chimiques, plus le débit calorifique est important.

Pour ces associations tissu/mousse, l'évolution des courbes de r.h.r. en fonction du temps peut être schématisée par la figure 27 [14].

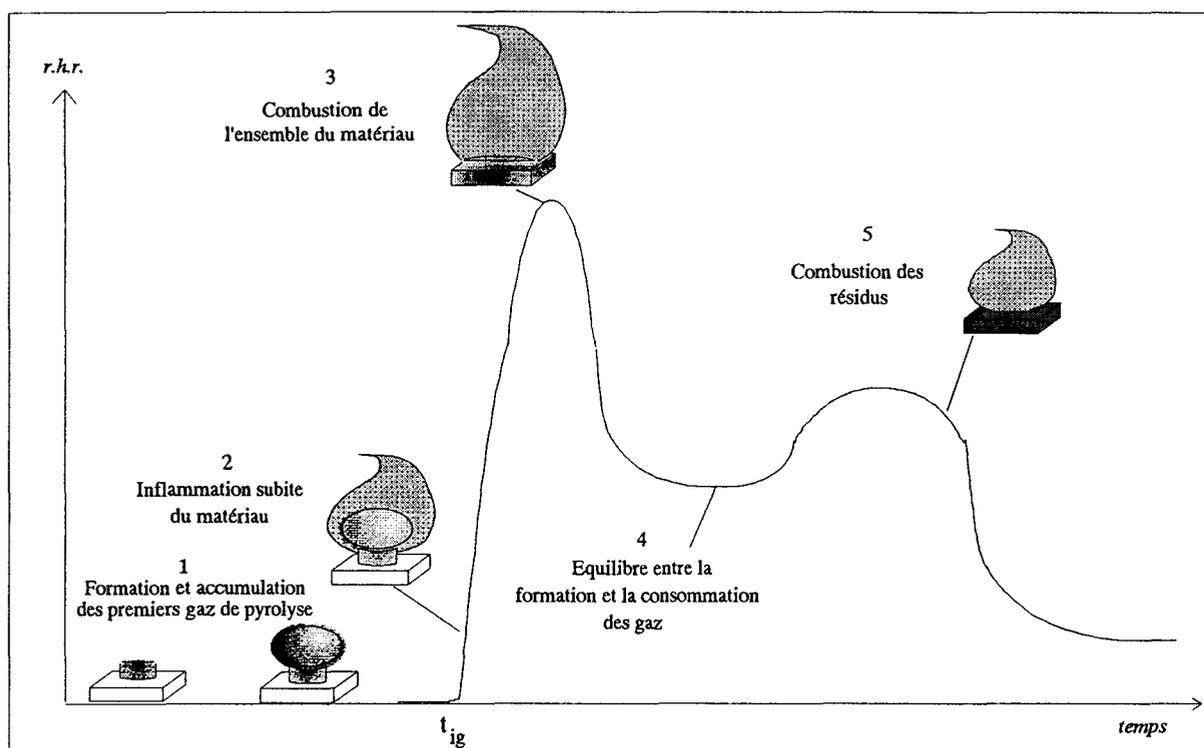


Figure 27 : Allure de l'évolution du r.h.r. pour les associations tissu/mousse.

L'interprétation peut être faite de la manière suivante :

- Les phases 1 et 2 sont identiques à celles observées pour la mousse et les tissus seuls.

- Lors de la phase suivante indiquée phase 3, la vitesse de dégradation est de plus en plus importante et le r.h.r. atteint son maximum.

- Pour les échantillons de coton/mousse et de laine/mousse, le premier pic est identique en intensité à celui obtenu avec le tissu seul.

- Pour le PESFR/mousse, ce pic est identique à celui obtenu avec la mousse seule car le PESFR fuit la flamme en laissant place à la mousse, qui se dégrade à son tour.

- Pour le MOD/mousse et pour toutes les autres associations, ce pic est d'intensité intermédiaire entre la mousse et le tissu pris séparément.

- Au cours de la phase 4, il a équilibre entre la formation et la consommation des gaz de combustion.

- Au cours de la phase 5, la remontée du r.h.r. peut être due à la combustion du tissu qui recouvre les cotés de l'échantillon de mousse. Dans cette phase, l'intensité du r.h.r. est

beaucoup plus faible pour une majorité d'échantillons sauf dans le cas de la laine/mousse et du MOD/mousse.

- La cinétique de dégradation devient plus lente lorsque le coton pur est utilisé comme tissu de recouvrement. En effet, le coton forme un résidu charbonneux qui protège la mousse et retarde la dégradation de celle-ci, augmentant ainsi le temps total de combustion de cette association de près de 50%.

- Pour les autres échantillons, le temps total de combustion des associations correspond à la somme des temps de combustion des tissus et de la mousse pris individuellement.

- Lorsque la concentration en oxygène retrouve sa valeur initiale c'est-à-dire 20,95%, la combustion est alors achevée.

En conclusion, le processus de dégradation dépend de la nature des tissus utilisés en recouvrement.

### III.1.c - Chaleur totale émise : THE.

Le paramètre THE ("Total Heat Evolved"), exprimé en Joules, est obtenu par intégration du r.h.r. et donne une idée de la quantité globale de la chaleur libérée par l'échantillon au cours de sa combustion, sur toute la durée de la combustion.

La relation (1) permet d'obtenir le THE :

$$\text{THE} (\tau) = \int_0^{\tau} \text{r.h.r.}(t) dt \quad (1)$$

Cette valeur est obtenue sur un temps de 600 s. Afin de pouvoir comparer les résultats, cette valeur est rapportée à la masse initiale des échantillons. On définit ainsi une valeur THE', exprimée en kJ/kg.

### Cas de la mousse et des tissus seuls.

- La chaleur totale émise par la mousse est très élevée.
- La chaleur totale émise par les fibres chimiques est plus faible que celle libérée par les fibres naturelles. Le PESFR par rapport à ce paramètre apparaît être le composé le plus performant.
- Pour les associations fibres naturelles/PESFR, le THE' est voisin de la valeur obtenue avec les fibres naturelles ; par contre, pour les mélanges fibres naturelles/MOD, le THE' est de l'ordre de celui obtenu avec le MOD pur. Le comportement au feu des mélanges dépend donc de la nature de la fibre chimique utilisée.

### Cas des associations tissu/mousse.

- La chaleur totale dégagée par ces associations est toujours inférieure à celle de la mousse, on peut expliquer ce résultat par une modification du processus de dégradation dans ce cas.

#### III.1.d – Opacité des fumées.

Le volume de production de fumées (VSP), exprimé en l/s, quantifie l'évolution de l'opacité en fonction du temps.

Le volume total des fumées produites TVS, exprimé en m<sup>3</sup>, est obtenu par intégration du VSP à partir de la relation (2).

$$TVS(\tau) = \int_0^{\tau} VSP(t) dt \quad (2)$$

Cette valeur est également obtenue sur un temps de 600 s. Afin de pouvoir comparer les résultats, cette valeur est rapportée à la masse initiale des échantillons. On définit ainsi une valeur TVS', exprimée en m<sup>3</sup>/kg.

L'analyse du tableau 12 montre que la quantité de fumées libérées est peu importante. Cependant, des évolutions entre les différents produits sont observées.

#### Cas de la mousse et des tissus seuls.

- Le coton se distingue des autres échantillons par de très faibles dégagements de fumées, même lorsqu'il est associé à la mousse.

- D'une manière générale, on observe que les fibres naturelles produisent moins de fumées que les fibres chimiques.

- Pour les mélanges fibres naturelles/fibres chimiques, une augmentation de la quantité de fumées est observée lorsque le pourcentage en poids de fibres chimiques augmente. Ce résultat vérifie donc bien que la présence de fibres naturelles diminue l'opacité des fumées. Les échantillons contenant du MOD produisent moins de fumée que ceux contenant du PESFR.

#### Cas des associations tissu/mousse.

- Dans le cas de ces associations, la quantité des fumées produites est plus faible lorsqu'on utilise des fibres naturelles.

- Dans le cas des associations fibres naturelles/fibres chimiques, la quantité de fumées produites est toujours inférieure lorsqu'il y a présence de laine. De même, les mélanges contenant du MOD produisent moins de fumées que ceux contenant du PESFR.

- Le volume total des fumées générées dans le cas des associations est toujours inférieur à la somme des volumes libérés par les composants pris individuellement.

### III.2 – CONCLUSION.

- L'étude des différents matériaux au calorimètre à cône montre que :
  - le numéro métrique n'a aucune influence sur les résultats des essais au feu,
  - le comportement au feu des tissus dépend de la nature des éléments entrant dans leurs compositions. Les mélanges fibres naturelles/fibres chimiques comportant de la laine produisent moins de chaleur et de fumée que ceux à base de coton.

La présence de fibres chimiques dans ces tissus retarde leur inflammation, mais conduit à une augmentation du flux de chaleur émis (r.h.r.) et de l'opacité des fumées. On peut constater toutefois que les mélanges contenant du MOD donnent de meilleurs résultats au feu que ceux utilisant du PESFR.

- Lorsque ces tissus recouvrent une mousse ; ils modifient le comportement au feu de celle-ci [10], en particulier :

- ils améliorent la résistance à l'inflammation de la mousse (tests à l'allumette et à la cigarette),
- ils diminuent le flux de chaleur (r.h.r.) d'environ 30% ainsi que la chaleur totale dégagée.

- Les densités de fumées libérées dans le cas des associations tissu/mousse sont inférieures à la somme des densités fournies par les éléments pris individuellement.

## IV - ANALYSES DES EFFLUENTS GAZEUX PAR I.R.T.F.

### IV.1 - GENERALITES.

La caractérisation des gaz toxiques libérés lors d'un incendie est un problème complexe. La quantité et la variété des gaz sont en effet fonction du matériau, de l'apport énergétique, de l'apport en oxygène, de la température et de la masse de l'échantillon [15].

La combustion complète de la plupart des matériaux conduit, en théorie, à la formation de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et, selon les atomes présents, de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>. Dans les conditions réelles d'incendie, il y a très rarement combustion complète en raison de la raréfaction de l'oxygène ; par conséquent, une grande partie du carbone apparaît sous forme de CO et de produits d'oxydation ménagée, une partie de l'azote pourra former HCN [16].

Le tableau 14 présente les produits de décomposition, principaux et secondaires, générés par les fibres textiles lors d'une combustion [17 - 19].

Nature des fibres	Effluents principaux	Effluents secondaires
COTON	CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> COOH	hydrocarbures aliphatiques
LAINES	CO <sub>2</sub> , CO, HCN, NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , hydrocarbures aliphatiques
PESFR	CO, CO <sub>2</sub>	hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, H <sub>2</sub>
MOD	CO <sub>2</sub> , CO	HCN, NO <sub>x</sub> , NH <sub>3</sub> , HCl, hydrocarbures aliphatiques
PVC	CO <sub>2</sub> , CO, HCl	hydrocarbures aromatiques et aliphatiques

*Tableau 14 : Nature des produits générés lors de la combustion de fibres.*

L'analyse ayant caractérisé la présence de substances de différentes natures, il convient d'en apprécier les dangers. Le tableau 15 classe en trois catégories principales les différents gaz libérés lors d'un incendie, suivant leurs effets physiologiques [18].

Classes	Effets physiologiques	Exemples
Gaz asphyxiants simples	ils provoquent une asphyxie en diminuant les teneurs en oxygène dans l'air	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CO <sub>2</sub> , NO,...
Gaz asphyxiants chimiques	ils empêchent l'oxygène de jouer son rôle dans l'organisme au niveau cellulaire	CO, H <sub>2</sub> S, HCN,...
Gaz irritants	ils provoquent des lésions au niveau du système respiratoire et des muqueuses des yeux	NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , acroléine, formaldéhyde,...

*Tableau 15 : Classification des principaux gaz toxiques en fonction de leurs effets physiologiques.*

Les effets physiologiques de ces substances toxiques sont fonction de leur concentration ; elles seront [16, 20] :

- soit sans danger pour l'homme et donc tolérables,
- soit dangereuses et pouvant provoquer des troubles,
- soit mortelles après un séjour de ½ heure dans cette atmosphère.

Le tableau 16 précise ces effets par rapport aux concentrations des gaz générés, exprimées en ppm.

<b>Effets physiologiques</b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>HCl</b>	<b>HCN</b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>NO/NO<sub>2</sub></b>
Sans danger pendant plusieurs heures	100	1000-1500	10	20	100	20	10-40
Sans danger pendant 1 heure	400-500	3000-3500	50-100	50-60	100-200	-	-
Dangereux au bout ½ ou 1 heure	1500-2000	3500-4000	1000-2000	100-240	2500-4500	200-300	100-150
Mortel en ½ heure	4000	-	-	200-450	-	600	-
Rapidement mortel	-	-	1300-2000	3000	5000-10000	1000	200-700

*Tableau 16 : Effets physiologiques en fonction des concentrations des gaz toxiques.*

## IV.2 – ANALYSE A L’I.R.T.F..

Les effluents gazeux générés au calorimètre à cône, sont analysés en dynamique par Infrarouge à Transformée de Fourier (I.R.T.F.).

L’objectif de ce travail consiste à développer une méthode de caractérisation qualitative, quantitative et en temps réel des effluents générés lors de la combustion des matériaux textiles. Cette méthode n’a été optimisée que pour un certain nombre de gaz susceptible de se dégager lors de la dégradation thermique de la mousse, des tissus de coton, de PESFR, de coton/PESFR (Nm 20) ainsi que pour des associations de ces tissus avec la mousse.

Parmi les vingt cinq gaz sélectionnés dans cette méthode, huit composés ont été caractérisés.

Le tableau 17 rassemble les valeurs maximales, exprimées en ppm, des produits de dégradation des matériaux caractérisés.

Echantillon	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
<b>mousse</b>	11800	81	6280	3,1	3,8	/	2,9	/
<b>coton</b>	7250	41	4580	5,6	/	/	1,9	/
<b>PESFR</b>	4170	112	1530	6,7	5,8	/	/	/
<b>coton/PESFR</b>	5060	133	4200	7,7	9,4	4,3	6,9	15,4
<b>coton/mousse</b>	3120	41	2330	3,6	/	/	/	/
<b>PESFR/mousse</b>	3750	168	3720	11,6	9,8	4,8	/	/
<b>coton/PESFR/mousse</b>	3270	106	2910	5,8	5,4	3,3	/	/

*Tableau 17 : Valeurs maximales des produits de dégradation des différents matériaux.*

Nous pouvons remarquer qu’avant l’inflammation, aucun gaz n’est quantifiable.

Pour l'ensemble des matériaux, les effluents gazeux majoritaires sont l'eau et le dioxyde de carbone, ce qui signifie que le processus de dégradation thermique est pratiquement total.

Nous n'avons représenté dans ce mémoire que l'évolution des concentrations des produits de dégradation ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) car ces gaz sont toujours présents dans les effluents des différents échantillons analysés (cf. figures 28 à 36).

#### Cas de la mousse et des tissus seuls.

- La quantité de monoxyde de carbone analysée est la plus faible pour le coton, elle augmente lorsqu'il y a présence de fibre chimique. Les teneurs sont toujours inférieures à 200 ppm, ce qui reste tolérable.

- $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  sont détectés respectivement dans les effluents générés lors de la dégradation du coton et du PESFR. Ces gaz sont également caractérisés lors de la dégradation du mélange coton/PESFR.

- La présence de méthane est analysée pour tous les tissus. Les quantités sont équivalentes pour le PESFR et le mélange coton/PESFR.

- Le benzène est mis en évidence dans les gaz de combustion du coton/PESFR, il n'est pas quantifié pour les autres tissus. La présence de ce gaz peut être attribuée aux produits de dégradation du PESFR ; en effet, dans le cas de l'association coton/PESFR, on a une combustion rapide et une évolution de la dégradation de l'ensemble qui peut expliquer la formation de benzène.

- La présence d'hydrocarbure n'est détectée qu'en faible quantité, ce qui est sans danger pour l'homme.

### Cas des associations tissu/mousse.

- La quantité de monoxyde de carbone libérée est la plus faible lorsque le tissu de recouvrement est le coton, elle augmente avec la présence de fibre chimique.

- L'évolution des courbes de CO et CO<sub>2</sub> s'effectue en deux étapes et est caractérisée par la présence de deux pics :

- pour le coton et le coton/PESFR, le premier pic est attribuable à la dégradation du tissu,

- pour le PESFR, la forme et l'intensité de ce premier pic permettent de l'attribuer à la mousse, ce qui est compréhensible car le PESFR fuit la flamme en laissant place à la mousse, qui se dégrade.

- Le second pic correspond vraisemblablement à la dégradation des résidus formés. Dans le cas du coton, il apparaît plus tardivement.

- Les courbes de concentration de CO et CO<sub>2</sub> évoluent de la même manière que celles caractérisant l'évolution du flux de chaleur dégagée (r.h.r.). Il semble donc y avoir une corrélation entre ces deux paramètres : au début de l'inflammation du matériau, il y a une combustion incomplète d'où la présence de CO, puis au maximum de r.h.r., la dégradation s'oriente vers une combustion complète d'où un taux de CO<sub>2</sub> maximum. Lorsque la flamme commence à diminuer, il y a formation d'autres produits (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ..).

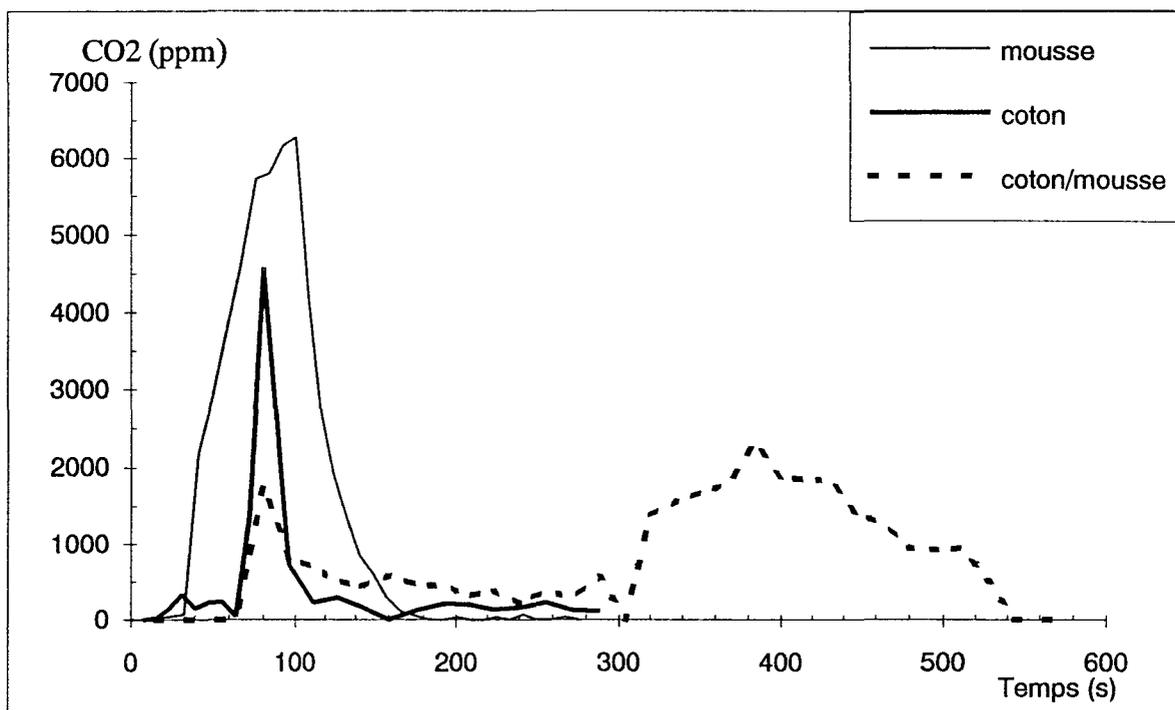


Figure 28 : Evolution du taux de CO2 pour la mousse, le coton et le coton/mousse.

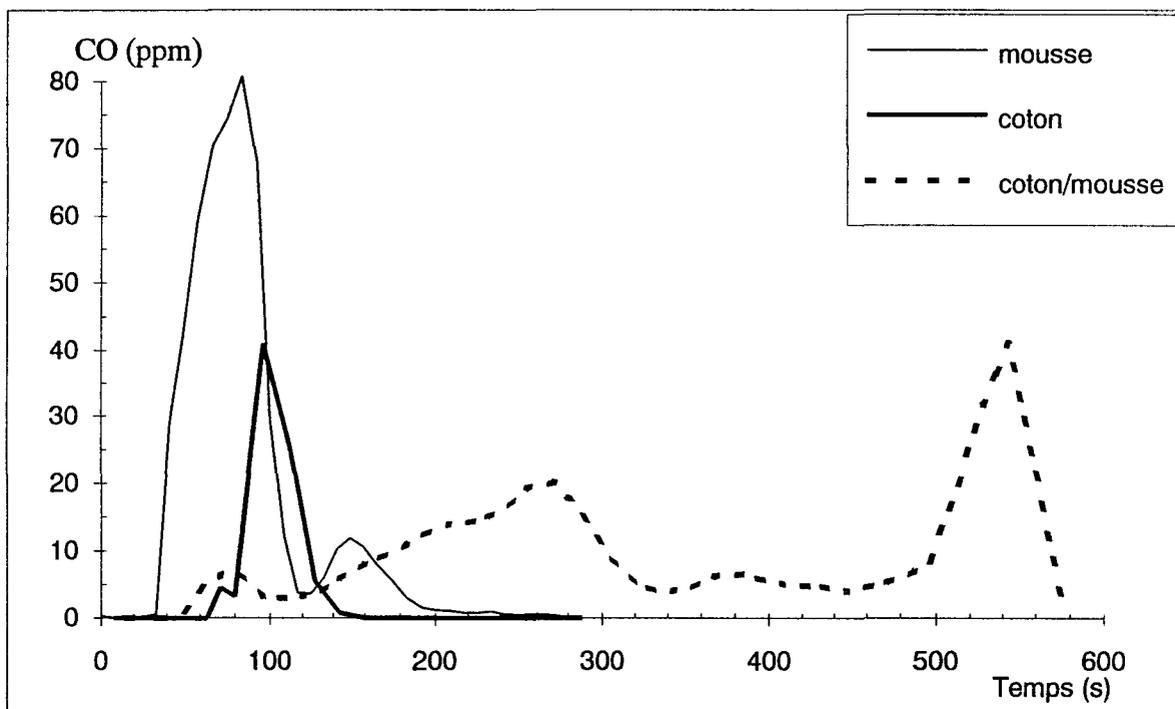


Figure 29 : Evolution du taux de CO pour la mousse, le coton et le coton/mousse.

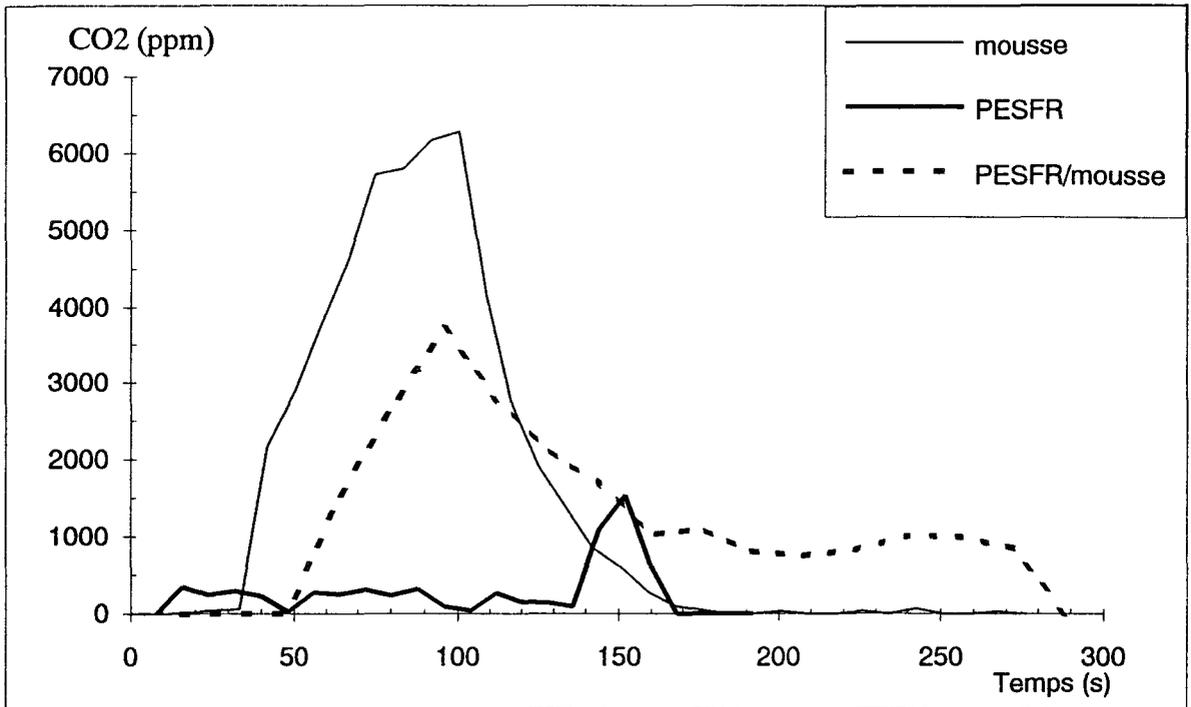


Figure 30 : Evolution du taux de CO2 pour la mousse, le PESFR et le PESFR/mousse.

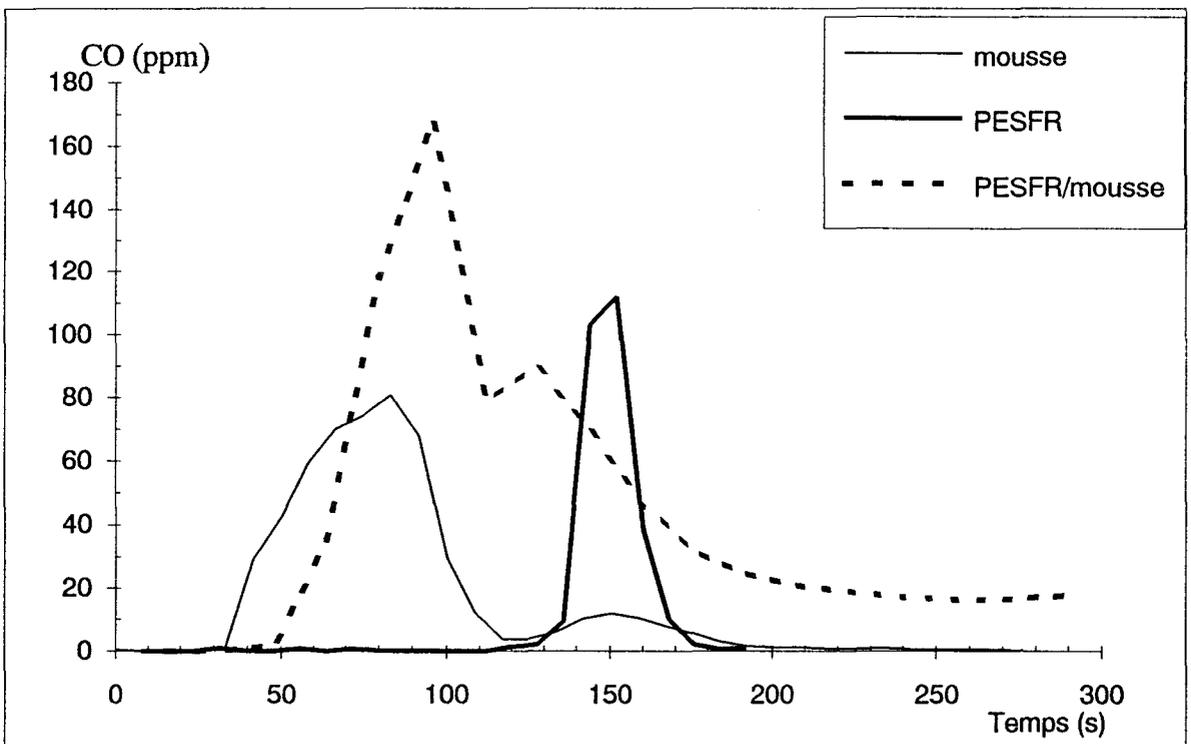


Figure 31 : Evolution du taux de CO pour la mousse, le PESFR et le PESFR/mousse.

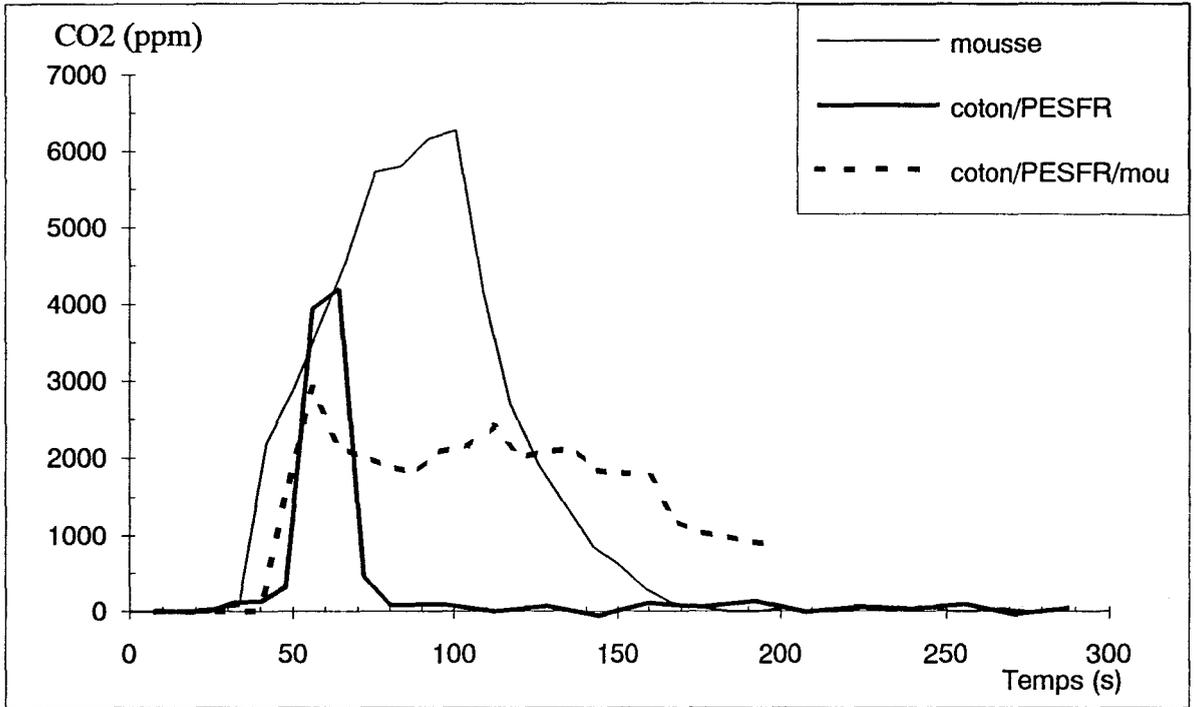


Figure 32 : Evolution du taux de CO2 pour la mousse, le coton/PESFR et le coton/PESFR/mousse.

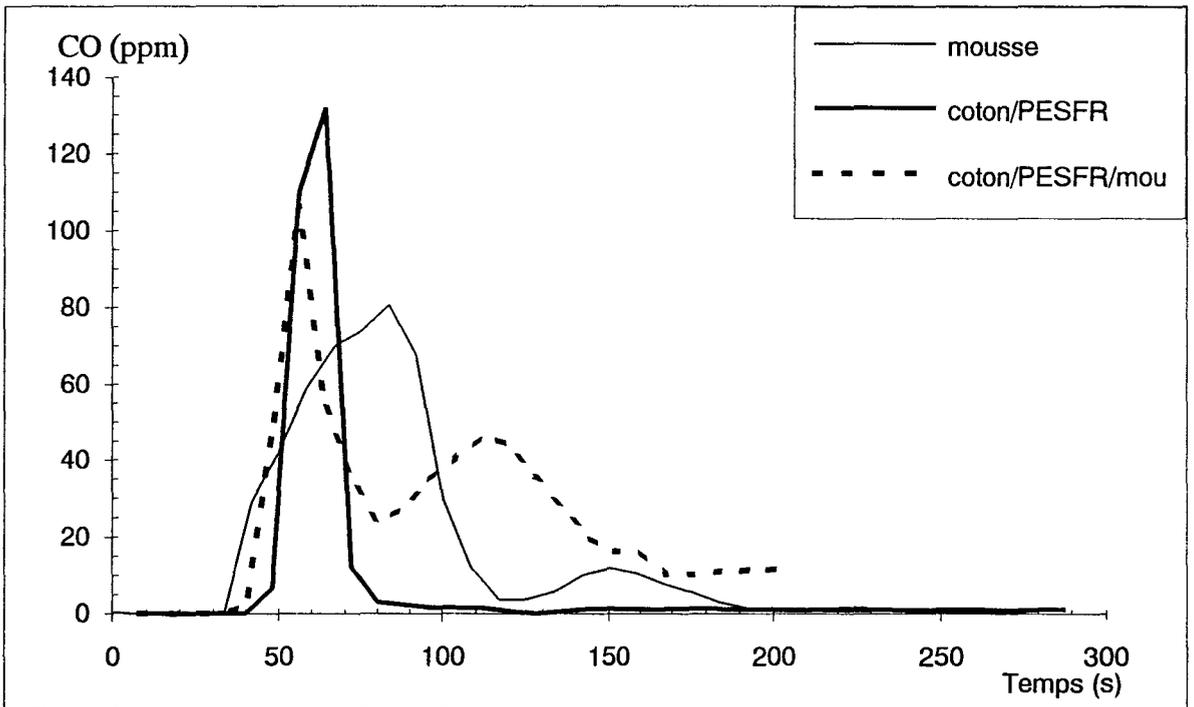


Figure 33 : Evolution du taux de CO pour la mousse, le coton/PESFR et le coton/PESFR/mousse.

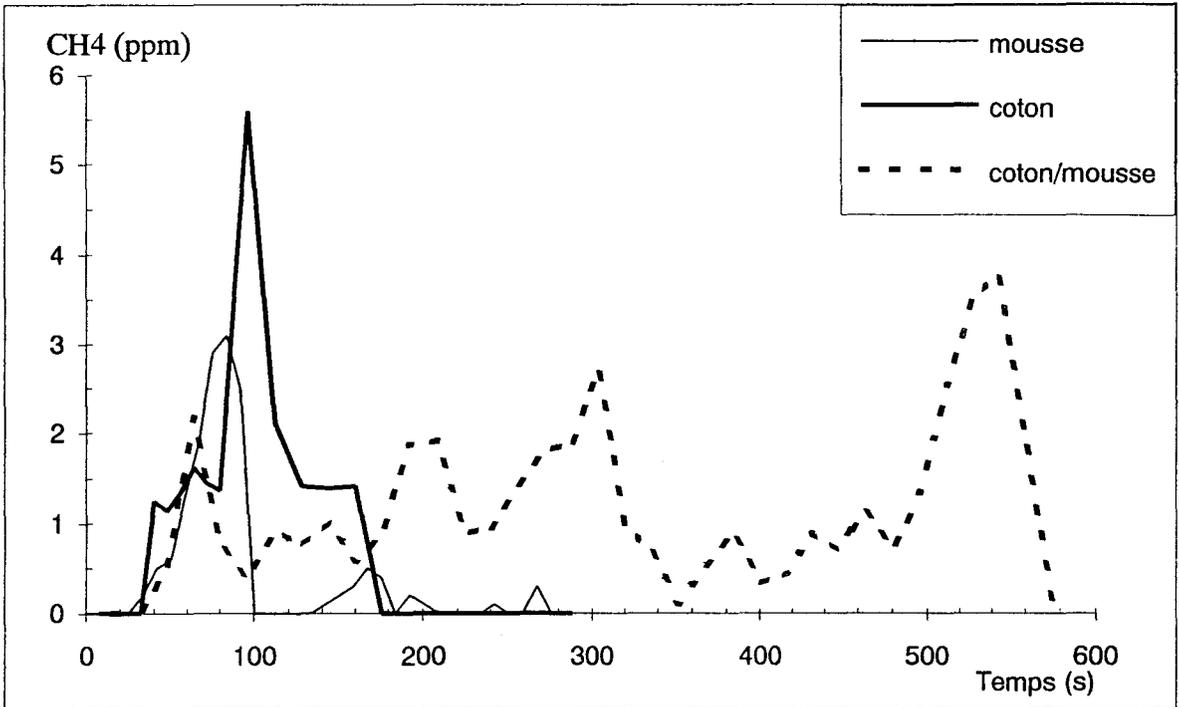


Figure 34 : Evolution du taux de CH4 pour la mousse, le coton et le coton/mousse.

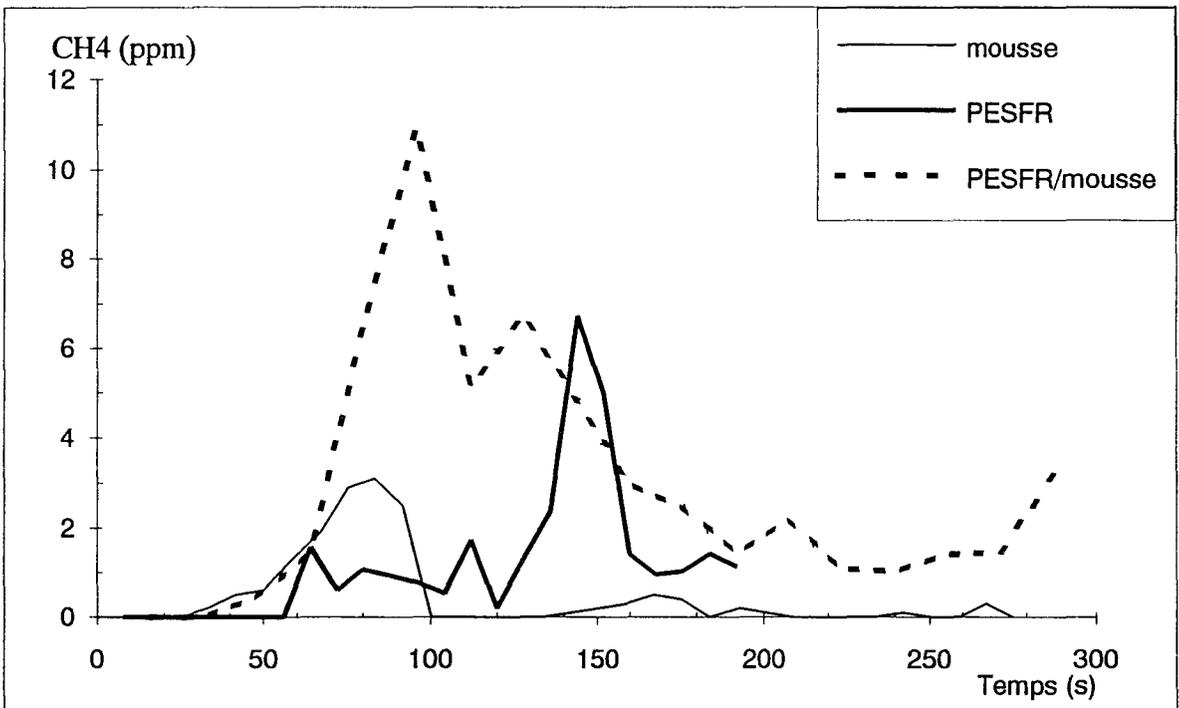
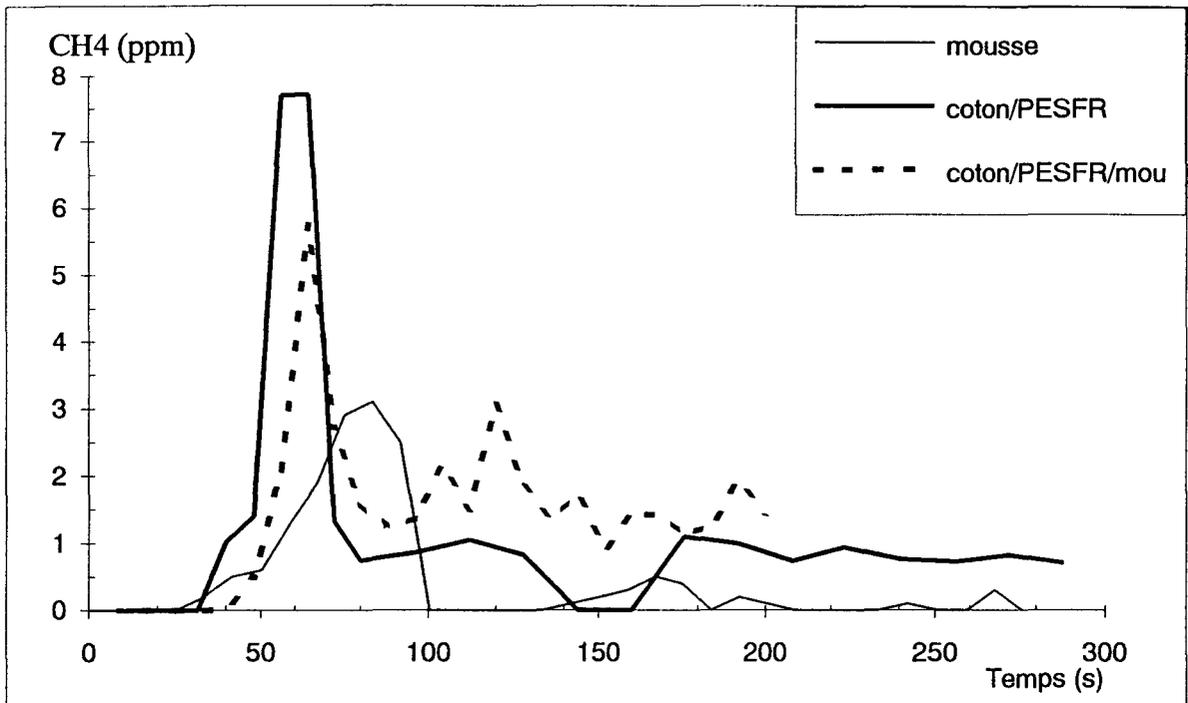


Figure 35 : Evolution du taux de CH4 pour la mousse, le PESFR et le PESFR/mousse.



**Figure 36 : Evolution du taux de CH<sub>4</sub> pour la mousse, le coton/PESFR et le coton/PESFR/mousse.**

### IV.3 – CONCLUSION.

L'analyse I.R.T.F. a été mise au point sur des tissus (à base de coton et/ou de PESFR), la mousse et les associations tissu/mousse. Elle montre que les quantités d'effluents gazeux générés par ces divers matériaux sont faibles.

En présence de PESFR, le taux de monoxyde de carbone et l'opacité des fumées sont plus importants, ce qui est défavorable en terme de sécurité.

Cette technique a été optimisée pour une catégorie de tissu (coton et PESFR), il serait intéressant de la développer pour les autres catégories, en particulier la laine et le MOD, dans le cas la dégradation thermique ou la combustion peuvent conduire respectivement à la formation de (HCN, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) et (HCN, HCl).

Les résultats obtenus mettent en évidence l'existence d'une corrélation entre les courbes des concentrations de CO et CO<sub>2</sub> et celle du flux de chaleur dégagée (r.h.r.), leurs évolutions sont en effet identiques.

## V – CONCLUSION

L'ensemble analytique couplant le calorimètre à cône et l'Infrarouge à Transformée de Fourier (I.R.T.F.) permet d'étudier, en temps réel, le comportement au feu des tissus, de la mousse et de leurs associations, dans les conditions quasi-réelles d'un incendie.

Cette étude montre tout d'abord que les associations tissu/mousse doivent être considérées comme des produits en tant que tel car leurs performances ne correspondent pas à une simple addition de celles des composants pris individuellement.

Le calorimètre à cône permet d'avoir une approche plus scientifique du comportement au feu global des matériaux à travers la caractérisation des paramètres thermiques et en particulier du flux de chaleur dégagée (r.h.r.).

Il a été observé que pour les mélanges fibres naturelles/fibres chimiques, le MOD donne de meilleurs résultats que le PESFR et les performances sont également meilleures lorsque la fibre naturelle utilisée est la laine.

En remarque, il apparaît y avoir un décalage entre les résultats obtenus aux tests d'allumabilité (tests classiques) et au calorimètre à cône. Ceci est tout à fait normal car on ne caractérise pas les mêmes paramètres : dans le premier cas, on définit la facilité à enflammer le matériau alors que dans le second, on détermine la résistance des matériaux dans les conditions d'un feu. On aurait la possibilité d'avoir accès à ces paramètres d'allumabilité avec le calorimètre à cône, dans la mesure où l'on peut faire varier l'irradiance (0-100 kW/m<sup>2</sup>).

La technique de caractérisation en continu des produits de dégradation libérés au cours d'une combustion à l'aide de l'I.R.T.F. a été appliquée au cas des matériaux textiles.

Il apparaît que les effluents gazeux générés par les différents échantillons (tissu, mousse et leur association) ne sont présents qu'en faible quantité.

Les courbes de concentration de CO et CO<sub>2</sub> évoluent dans le même sens que les courbes représentatives du flux de chaleur dégagée en fonction du temps.

Cette étude qui consiste en une analyse globale en temps réel du comportement au feu, de la quantité de fumées et de la toxicité des matériaux, permet de prévoir les conditions et chances d'évacuation en cas d'incendie.

## VI – REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

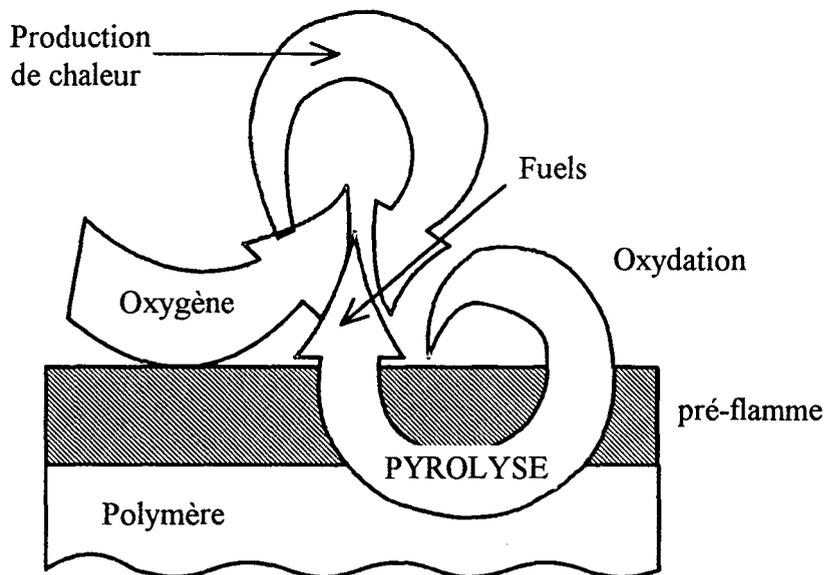
- [1] : V. Babrauskas, NBSIR 82-2611, National Bureau of Standards, 1982.
- [2] : K.T. Paul, Flame retardants'94, Elsevier, 251.
- [3] : J.P. Redfern, J. of Thermal Analysis, Vol. 35, 1989, 1861.
- [4] : V. Babrauskas, Flame retardants'90, Elsevier, 20.
- [5] : R. Kollonen, J. of Fire Sciences, Vol. 8, Sept./Oct. 1990, 343.
- [6] : M.M. Hirschler & G.F. Smith, Fire Safety Journal, 16, 1990, 13.
- [7] : V. Babrauskas & S.J. Grayson, Heat Release in Fires, Elsevier, 1992.
- [8] : W. Thornton, Philosophical Magazine and J. of Science, Vol. 33, n°196, 1917.
- [9] : C. Huggett, J. of Fire and Flammability, Vol. 12, 1980.
- [10] : J.P. Redfern, J. of Materials and Product Tecnology, Vol. 5, n°4, 1990, 349.
- [11] : J.A. Gallagher, J. of Fire Sciences, Vol. 10, Jan./Fév. 1992, 40.
- [12] : L. Richard-Campisi, Y. Le Tallec, R. Delobel & L. Houillon, 6 ème Symposium International Techtexil, Frankfurt, 1994, lecture 236.
- [13] : K.T. Paul & D.A. King, Flame retardants'90, Elsevier, 265.
- [14] : A. Marchal, R. Delobel, M Le Bras & J.M. Leroy, XXIII Congrès National, Polymères et Civilisations, Pau, 22-24 nov. 1993, 144.
- [15] : S. K. Brauman, J. of Combustion Toxicology, Vol. 6, 1979, 228.
- [16] : Cahier de notes documentaires, n°95, 2ème Trimestre, 1979, 259.
- [17] : Colourage, Nov. 10, 1977, 37.
- [18] : N. Pirard, Annales des Mines de Belgique, 5-6, 1983, 203.
- [19] : S.D. Bruck, J. of Poly. Sci., Part A-1, Vol. 3, 1967, 2438.
- [20] : P.C. Mehta & V.N. Sharma, Colourage, May 24, 1979, 32.
- [21] : J. Zhang, G.W.H. Silcock & T.J. Shields, J. of Fire Sci., Mars-Avril, 1995, 141.

*- Chapitre III -*

*ÉTUDE DE LA DÉGRADATION THERMIQUE DE  
TISSUS D'AMEUBLEMENT*

## I - INTRODUCTION

La dégradation thermique d'un polymère se traduit généralement par le dégagement de petites molécules volatiles, qui s'enflamment au contact de l'air à une température donnée. Plusieurs modèles de combustion de polymères ont été proposés, citons en particulier ceux de Martel [1] et Tkac [2] (la figure 37 schématise ce dernier modèle) ; ils impliquent tous deux une indépendance 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 combustible (produits de dégradation du matériau) vers la flamme, et d'autre part par l'apport de comburant (oxygène, oxyde d'azote, ...).



*Figure 37 : Modèle de combustion d'un matériau.*

L'amélioration des propriétés retard au feu d'un matériau pourra schématiquement être réalisée de deux manières différentes. Tout d'abord, elle pourra s'opérer par un

mécanisme d'action en phase condensée c'est-à-dire à travers une action qui va orienter ou limiter la dégradation thermique du polymère. Il s'agira donc :

- de limiter le transfert du carburant vers la flamme (revêtement imperméable au combustible),
- de limiter le transfert du comburant vers le matériau, ce qui va interdire le développement de dégradations thermo-oxydantes,
- de limiter le transfert de chaleur de la flamme vers le matériau par le développement d'un revêtement isolant.

La limitation de la dégradation thermique du matériau pourra également être réalisée par une action en phase gaz :

- par dilution des gaz combustibles,
- par effet de mur (mécanisme radicalaire en phase gaz conduisant à la formation de radicaux moins actifs),
- par piégeage des radicaux libres.

Afin d'expliquer ou de prédire le comportement des tissus d'ameublement dans les conditions d'un feu, il est important d'évaluer la stabilité thermique et de comprendre la cinétique de dégradation des fibres et des associations de fibres [3].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) s'avère être l'outil adapté pour évaluer la stabilité thermique des matériaux en fonction de la température.

Cette technique est également utilisée pour étudier la cinétique de dégradation des polymères. Les méthodes classiques actuellement utilisées telles que celles de Coats & Redfern [4], Horowitz & Metzger [5], Friedman [6] ou Ozawa [7] impliquent le choix d'une fonction cinétique et d'une vitesse de chauffe. Par conséquent, les résultats obtenus ne sont qu'apparents et dépendent des conditions expérimentales, ce qui rend toute comparaison difficile. D'où l'intérêt de développer une méthode qui permet la détermination des

paramètres cinétiques invariants d'un système. Une méthode appelée IKP, initialement proposée par Lesnikovich [8, 9], a été développée au laboratoire de Chimie Analytique et Physicochimie des Solides [10, 11] et appliquée aux matériaux étudiés.

## II – PROTOCOLE EXPERIMENTAL

### II.1 – PRESENTATION DES ECHANTILLONS.

L'étude de la dégradation thermique des tissus d'ameublement et la détermination des paramètres cinétiques ont été réalisées sur différents échantillons de tissus purs (chaîne et trame ayant une même nature de fibres) mais également des tissus complexes composés de mélanges de fibres, afin de mettre en évidence des interactions éventuelles entre les composants.

Les matériaux textiles concernés par cette étude sont :

- pour les tissus purs : coton, PESFR, MOD,
- pour les associations : coton/PESFR, coton/MOD, coton/PESFR/MOD.

Les caractéristiques des différents échantillons sont présentées dans le tableau 18.

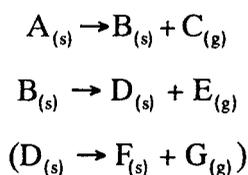
Nature de l'échantillon	Masse surf. (g/m <sup>2</sup> )	Nature et couleur d'armure	% COTON	% PESFR	% MOD
<b>coton</b>	273	Croisée 2 x 2 Ecrû ch et tr : coton	100	/	/
<b>PESFR</b>	287	Croisée 2 x 2 Ecrû ch et tr : PESFR	/	100	/
<b>MOD</b>	258	Croisée 2 x 2 Ecrû ch et tr : MOD	/	/	100
<b>coton/PESFR</b>	288	Croisée 2 x 2 Ecrû ch : PESFR / tr : coton	36,5	63,5	/
<b>coton/MOD</b>	238	Jacquard Blanc/rose ch : coton / tr : MOD	52,2	/	47,8
<b>coton/PESFR/ MOD</b>	285	Croisé 2 x 2 Ecrû ch : PESFR tr : coton/MOD	11,3	62,4	26,3

*Tableau 18 : Caractéristiques des échantillons.*

## II.2 - PRESENTATION DE LA METHODE DES PARAMETRES CINETIQUES INVARIANTS (IKP).

Développée au Laboratoire, la méthode IKP est basée sur l'analyse thermogravimétrique [12]. Elle s'affranchit des conditions expérimentales en travaillant à plusieurs vitesses de chauffe  $\beta_v$ . Les résultats ainsi obtenus ne seront plus apparents, mais représenteront les caractéristiques effectives du système. La méthode IKP permet également de préciser le mode de dégradation du matériau et de calculer la distribution de probabilité associée aux fonctions cinétiques.

La décomposition thermique des matériaux est un processus complexe. Pour cette étude, nous faisons l'hypothèse simplificatrice selon laquelle les réactions de dégradation sont successives, en deux ou trois étapes :



Tenant compte de la complexité du processus, il existe peu de chance de trouver une équation générale capable de décrire la cinétique de dégradation d'un système qui implique, dans la majorité des cas, différents mécanismes [13]. En effet, la dégradation thermique d'un solide s'accompagne d'un dégagement gazeux suivant un processus hétérogène. Elle peut être décrite par divers mécanismes (nucléation, diffusion uni-, bi- ou tridimensionnelle) et par conséquent, par des formes différentes de fonction  $f(\alpha)$  qui caractérisent la dégradation.

La dégradation d'un matériau suit donc un processus complexe qui ne peut être caractérisé par un seul type de fonction  $f(\alpha)$ , car elle fait intervenir un ensemble de mécanismes ; d'où l'utilité, dans notre cas, de ne pas faire le choix *a priori* d'une fonction  $f(\alpha)$  plutôt qu'une autre. Le tableau 19 présente les 18 modèles cinétiques répertoriés dans la littérature et utilisés dans cette méthode [14].

paramètres cinétiques invariants d'un système. Une méthode appelée IKP, initialement proposée par Lesnikovich [8, 9], a été développée au laboratoire de Chimie Analytique et Physicochimie des Solides [10, 11] et appliquée aux matériaux étudiés.

## II – PROTOCOLE EXPERIMENTAL

### II.1 – PRESENTATION DES ECHANTILLONS.

L'étude de la dégradation thermique des tissus d'ameublement et la détermination des paramètres cinétiques ont été réalisées sur différents échantillons de tissus purs (chaîne et trame ayant une même nature de fibres) mais également des tissus complexes composés de mélanges de fibres, afin de mettre en évidence des interactions éventuelles entre les composants.

Les matériaux textiles concernés par cette étude sont :

- pour les tissus purs : coton, PESFR, MOD,
- pour les associations : coton/PESFR, coton/MOD, coton/PESFR/MOD.

Les caractéristiques des différents échantillons sont présentées dans le tableau 18.

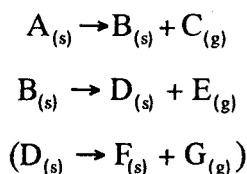
Nature de l'échantillon	Masse surf. (g/m <sup>2</sup> )	Nature et couleur d'armure	% COTON	% PESFR	% MOD
<b>coton</b>	273	Croisée 2 x 2 Ecrû ch et tr : coton	100	/	/
<b>PESFR</b>	287	Croisée 2 x 2 Ecrû ch et tr : PESFR	/	100	/
<b>MOD</b>	258	Croisée 2 x 2 Ecrû ch et tr : MOD	/	/	100
<b>coton/PESFR</b>	288	Croisée 2 x 2 Ecrû ch : PESFR / tr : coton	36,5	63,5	/
<b>coton/MOD</b>	238	Jacquard Blanc/rose ch : coton / tr : MOD	52,2	/	47,8
<b>coton/PESFR/ MOD</b>	285	Croisé 2 x 2 Ecrû ch : PESFR tr : coton/MOD	11,3	62,4	26,3

*Tableau 18 : Caractéristiques des échantillons.*

## II.2 - PRESENTATION DE LA METHODE DES PARAMETRES CINETIQUES INVARIANTS (IKP).

Développée au Laboratoire, la méthode IKP est basée sur l'analyse thermogravimétrique [12]. Elle s'affranchit des conditions expérimentales en travaillant à plusieurs vitesses de chauffe  $\beta_v$ . Les résultats ainsi obtenus ne seront plus apparents, mais représenteront les caractéristiques effectives du système. La méthode IKP permet également de préciser le mode de dégradation du matériau et de calculer la distribution de probabilité associée aux fonctions cinétiques.

La décomposition thermique des matériaux est un processus complexe. Pour cette étude, nous faisons l'hypothèse simplificatrice selon laquelle les réactions de dégradation sont successives, en deux ou trois étapes :



Tenant compte de la complexité du processus, il existe peu de chance de trouver une équation générale capable de décrire la cinétique de dégradation d'un système qui implique, dans la majorité des cas, différents mécanismes [13]. En effet, la dégradation thermique d'un solide s'accompagne d'un dégagement gazeux suivant un processus hétérogène. Elle peut être décrite par divers mécanismes (nucléation, diffusion uni-, bi- ou tridimensionnelle) et par conséquent, par des formes différentes de fonction  $f(\alpha)$  qui caractérisent la dégradation.

La dégradation d'un matériau suit donc un processus complexe qui ne peut être caractérisé par un seul type de fonction  $f(\alpha)$ , car elle fait intervenir un ensemble de mécanismes ; d'où l'utilité, dans notre cas, de ne pas faire le choix *a priori* d'une fonction  $f(\alpha)$  plutôt qu'une autre. Le tableau 19 présente les 18 modèles cinétiques répertoriés dans la littérature et utilisés dans cette méthode [14].

Modèles cinétiques	$f_j(\alpha)$	$g_j(\alpha)$	
Processus de 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	$(1-\alpha)^n$	$1 - (1-\alpha)$ $2 [1 - (1-\alpha)^{1/2}]$ $3 [1 - (1-\alpha)^{1/3}]$	S6 : Symétrie plane S7 : Symétrie cylindrique S8 : Symétrie sphérique
Diffusion	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$ $(-\ln(1-\alpha))^{-1}$ $\frac{3}{2}[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$ $\frac{3}{2}(1-\alpha)^{1/3}[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$\alpha^2$ $(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$ $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$ $[(1-\alpha)^{1/3} - 1]^2$	S9 : Symétrie plane S10 : Symétrie cylindrique S11 : Symétrie sphérique S18 : type Jander
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 : $n = 3/2$
Réaction d'ordre	$\frac{1}{n}(1-\alpha)^{1-n}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$ $1 - (1-\alpha)^{1/3}$	S15 : $n = 1/2$ S16 : $n = 1/3$

*Tableau 19 : Modèles cinétiques utilisés.*

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et les fondements théoriques de la méthode IKP sont détaillés dans la partie "Techniques Expérimentales".

### **III – ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE ET MICROSCOPIQUE**

#### **III.1 – ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.**

Les figures 38 à 40 présentent les thermogrammes (TG) des différents échantillons pour une vitesse de chauffe de 5°C/mn.

Ces thermogrammes caractérisent dans le domaine de température 200–700°C :

- un processus de dégradation en deux étapes pour les échantillons suivants : coton, PESFR, MOD, coton/MOD,
- un processus de dégradation en trois étapes pour les mélanges suivants : coton/PESFR, coton/PESFR/MOD.

Ces thermogrammes permettent de déterminer les domaines de température de dégradation des tissus et de relever les quantités de résidu, exprimées en pourcentage, à différentes températures. Ces résultats sont rassemblés dans les tableaux 20 et 21.

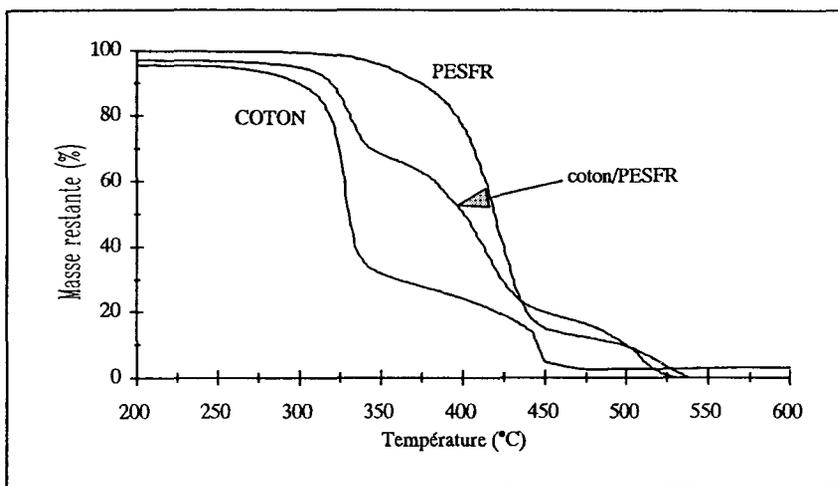


Figure 38 : Courbes TG du coton, PESFR et coton/PESFR.

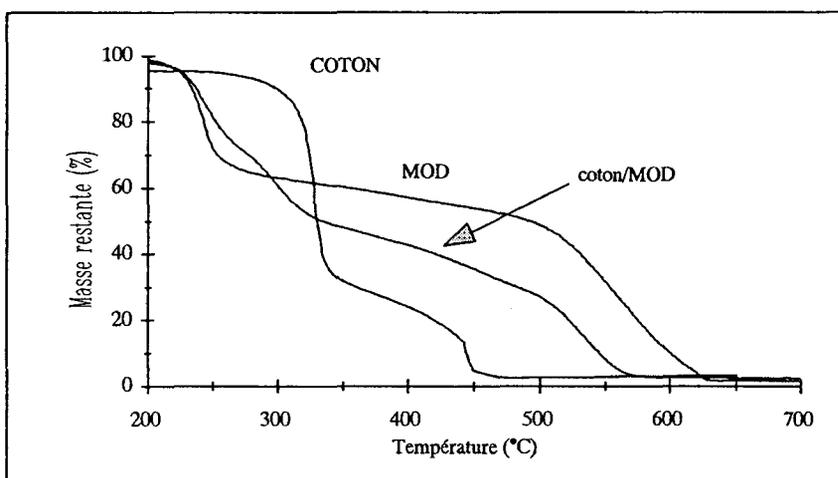


Figure 39 : Courbes TG du coton, MOD et coton/MOD.

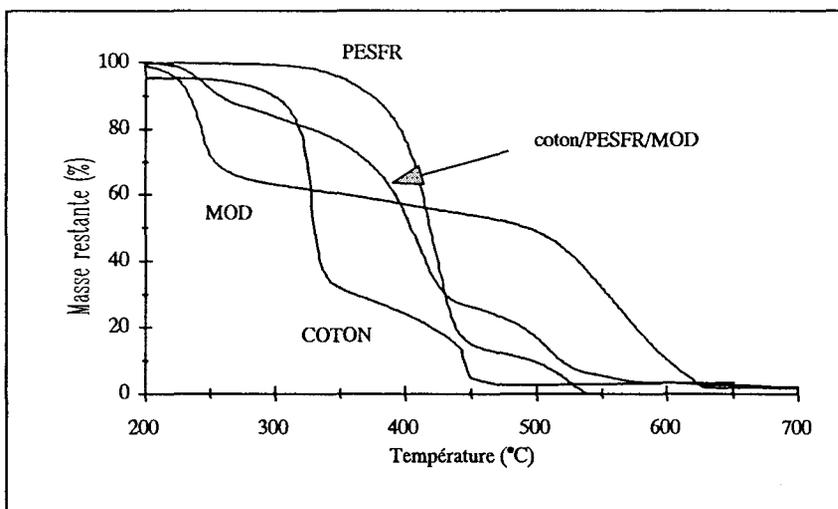


Figure 40 : Courbes TG du coton, PESFR, MOD et coton/PESFR/MOD.

Nature des tissus	Domaines de température (°C)
coton	250-350
PESFR	310-480
MOD	190-300
coton/PESFR	260-360
coton/MOD	190-270
coton/PESFR/MOD	190-280

*Tableau 20 : Température de dégradation en fonction de la nature des tissus.*

Nature des tissus	350 °C	450 °C	550 °C	650 °C
coton	32	4,9	3	3
PESFR	96	15	0	0
MOD	60	54	32	2
coton/PESFR	69	20	0	0
coton/MOD	48	36	9	3
coton/PESFR/MOD	76	26	5	3

*Tableau 21 : Quantité de résidus relevées à diverses températures pour les différents échantillons.*

L'analyse des courbes montrent que :

- pour les matériaux purs, le MOD commence à se dégrader avant le coton, qui lui-même se décompose avant le PESFR,
- les associations coton/MOD et coton/PESFR/MOD ont des températures de début de dégradation proches et inférieures à celles du coton/PESFR.

Deux comportements différents semblent ressortir de ces observations :

- les mélanges à base de MOD commencent à se dégrader à une température proche de celle du MOD pur,

- par contre, dans le cas de l'association coton/PESFR, la dégradation débute à la même température que celle du coton.

Les quantités de résidus relevées à diverses températures montrent que le processus de dégradation évolue en fonction de la nature des constituants du matériau textile :

- la dégradation du MOD conduit à la formation d'un matériau charbonneux entre 250 et 500°C,
- par contre, le PESFR possède une stabilité aux basses températures (jusqu'à 300°C). Au delà de 350°C, le résidu formé se dégrade et disparaît dès 550°C.

Pour les associations :

- la courbe relative au mélange coton/MOD est identique à celle du MOD, mais les quantités de résidu formés aux différentes températures sont toujours plus faibles,
- l'évolution de la courbe pour le système coton/PESFR/MOD est intermédiaire entre celles relatives aux associations coton/MOD et coton/PESFR.

### III.2 – ANALYSE MICROSCOPIQUE

Le microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JMS T330A permet d'obtenir les images en électrons secondaires des associations fibres naturelles/fibres chimiques [15]. Les zones d'analyse présentées correspondent à des échantillons ayant subi une inflammation forcée puis une extinction. Cette opération a été réalisée à l'aide de l'appareil servant à mesurer l'Indice Limite d'Oxygène. La figure 41 présente l'échantillon de coton/MOD référence n'ayant pas subi d'inflammation.

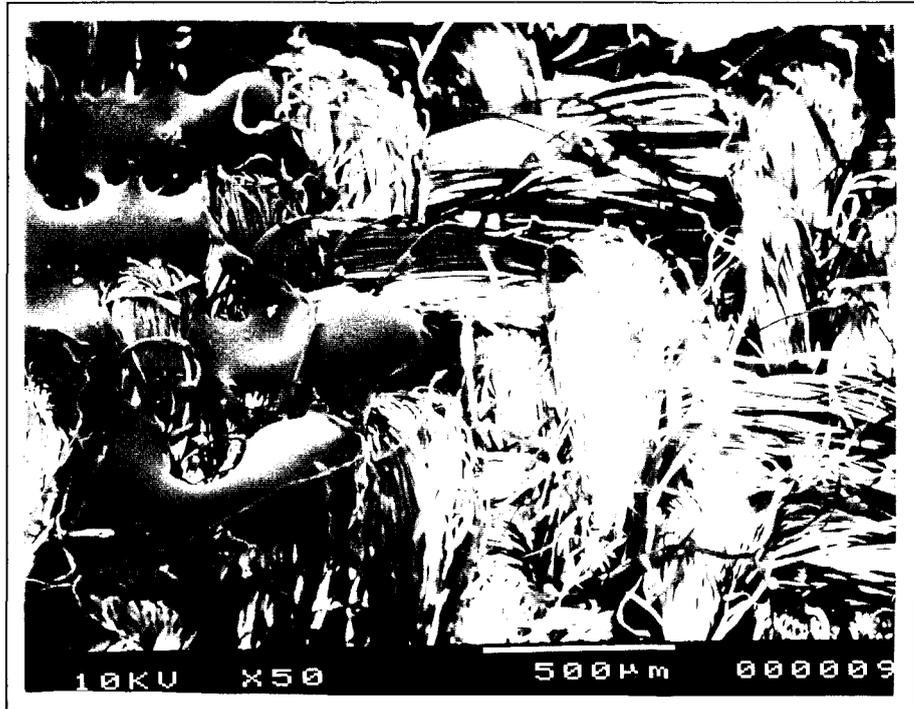


*Figure 41 : Analyse au MEB d'un tissu coton/MOD non affecté par la flamme.*

L'étude au MEB des échantillons soumis à la flamme met en évidence deux types de comportements différents :

- le tissu coton/PESFR montre un retrait du polymère de la zone soumise à la flamme (cf. Figure 42). Dans ce cas, il n'y a pas de recouvrement de la fibre de coton par la fibre synthétique. Le coton n'est pas protégé ; en conséquence, les propriétés retard au feu de ce mélange restent proches de celles du coton.

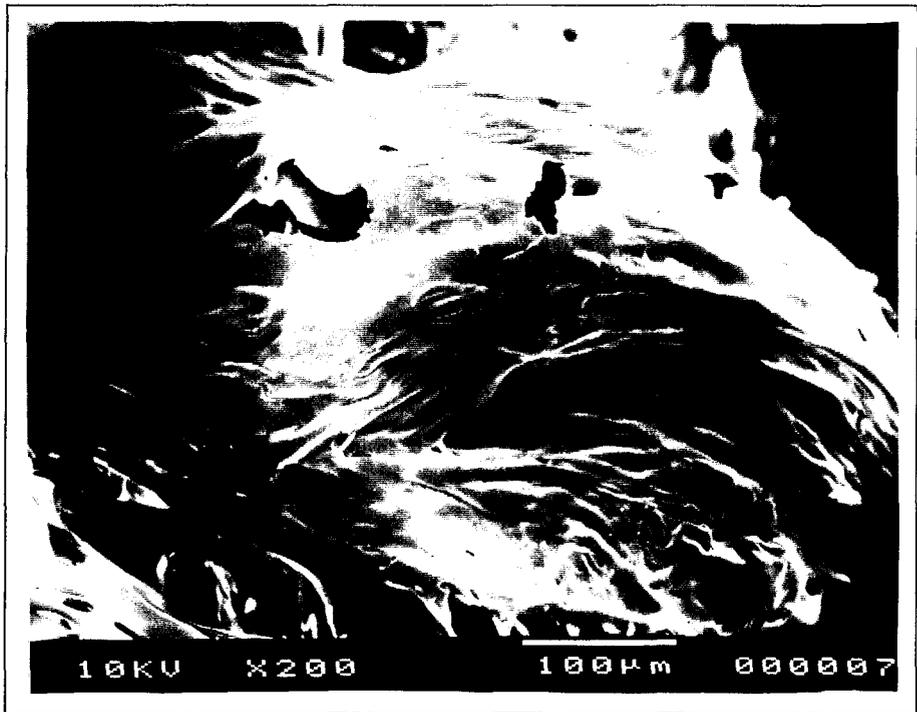
- le tissu coton/MOD montre un enrobage de l'ensemble des fibres de coton par le MOD fondu (cf. Figures 43, 44). Il y a, dans ce cas, protection du coton par la fibre synthétique.



*Figure 42 : Analyse au MEB du coton/PESFR.*



*Figure 43 : Analyse au MEB du coton/MOD.*



*Figure 44 : Analyse au MEB de l'enrobage des fibres de coton.*

### III.3 – CONCLUSION.

Les analyses thermogravimétrique et microscopique permettent d'expliquer les différences de comportement au feu des diverses associations :

– dans le cas du coton/PESFR, la combustion du coton n'est pas modifiée par la présence du polymère associé. En effet, le coton se dégrade en premier et la fibre chimique, ayant une température de fusion élevée, ne pourra donc participer à la protection du coton.

– dans le cas où les tissus sont à base de MOD, la fusion du polymère de synthèse se produit avant celle du coton. La protection est alors assurée par un enrobage de la fibre cellulosique avant sa dégradation. Lorsque la température augmente, le MOD libère des composés halogénés, qui vont assurer une protection du matériau par action en phase gaz.

L'étude montre que des fibres synthétiques, qui présentent des propriétés retard au feu quasiment équivalentes lorsqu'elles sont utilisées seules, n'apportent pas une contribution identique lorsqu'elles sont associées au coton.

## IV – ETUDE CINETIQUE DE LA THERMODEGRADATION

### IV.1 – DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES INVARIANTS $E_{INV}$ ET $A_{INV}$ .

Les thermogrammes des différents échantillons (coton, PESFR, MOD, coton/PESFR, coton/MOD et coton/MOD/PESFR) obtenus pour cinq vitesses de chauffe  $\beta_v$  (4, 5, 8, 10 et 13°C/mn) sont présentés sur les figures 45 à 50.

Ils montrent que la dégradation du matériau se produit à une température d'autant plus élevée que la vitesse de chauffe est importante. La cinétique de dégradation des matériaux dépend donc de ce paramètre.

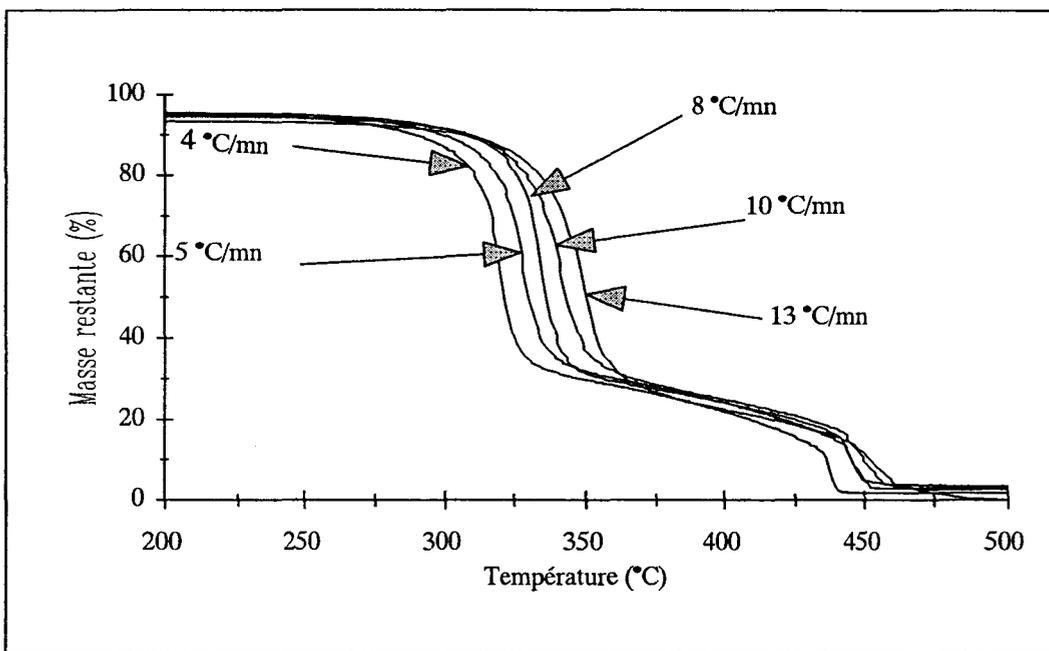


Figure 45 : Thermogrammes du coton.

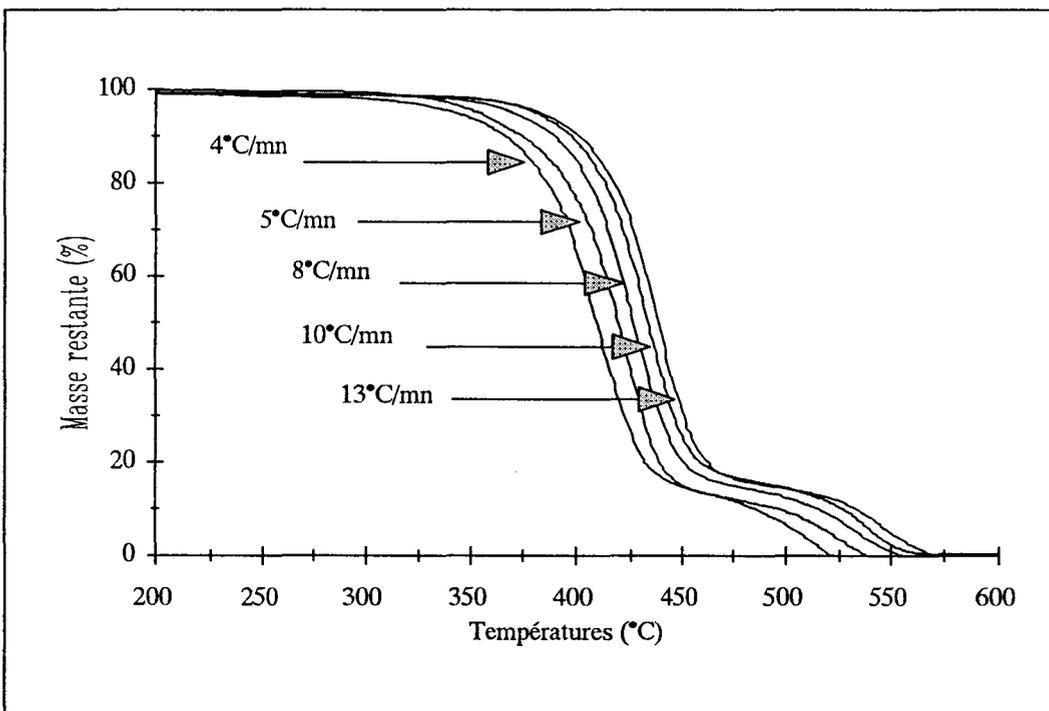
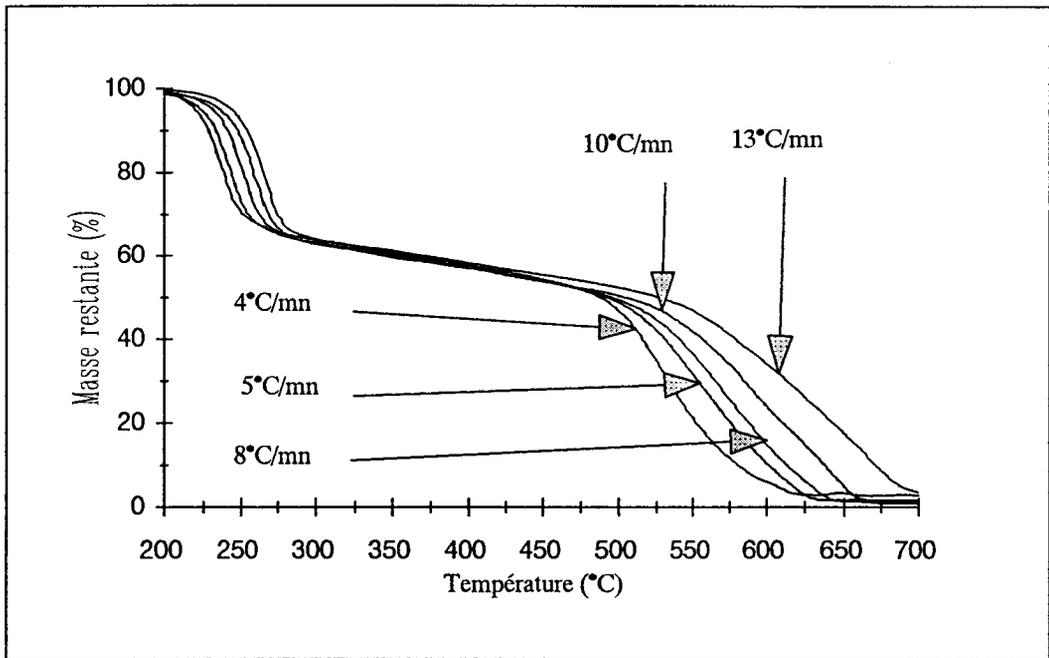
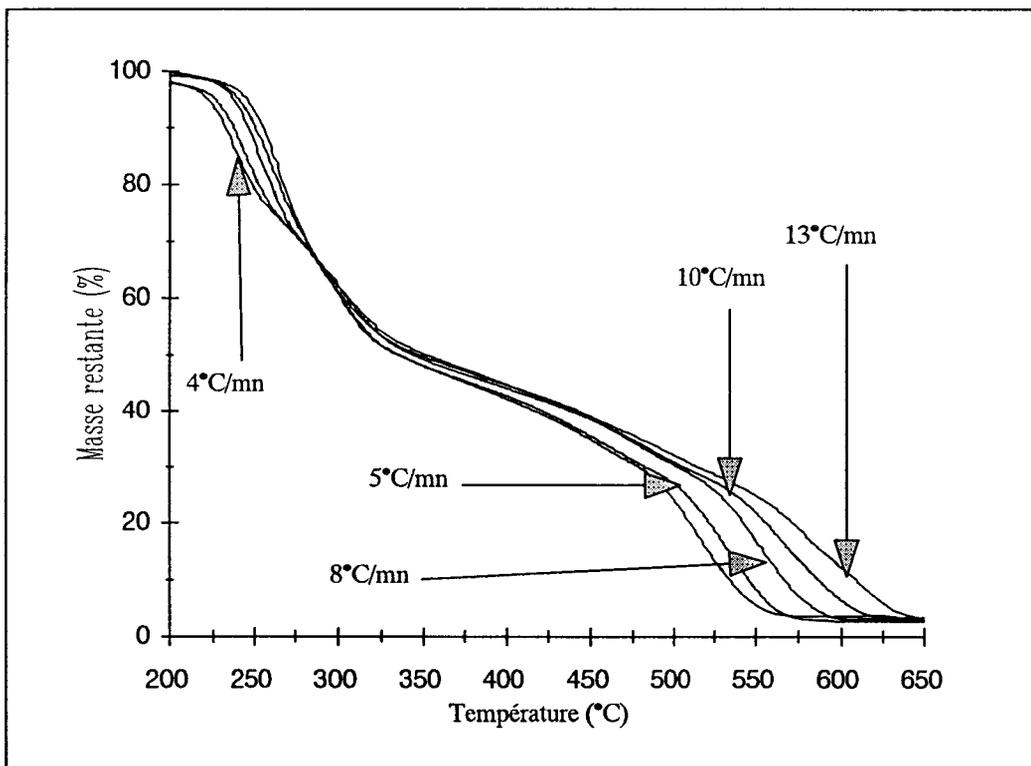


Figure 46 : Thermogrammes du PESFR.



*Figure 47 : Thermogrammes du MOD.*



*Figure 48 : Thermogrammes du coton/MOD.*

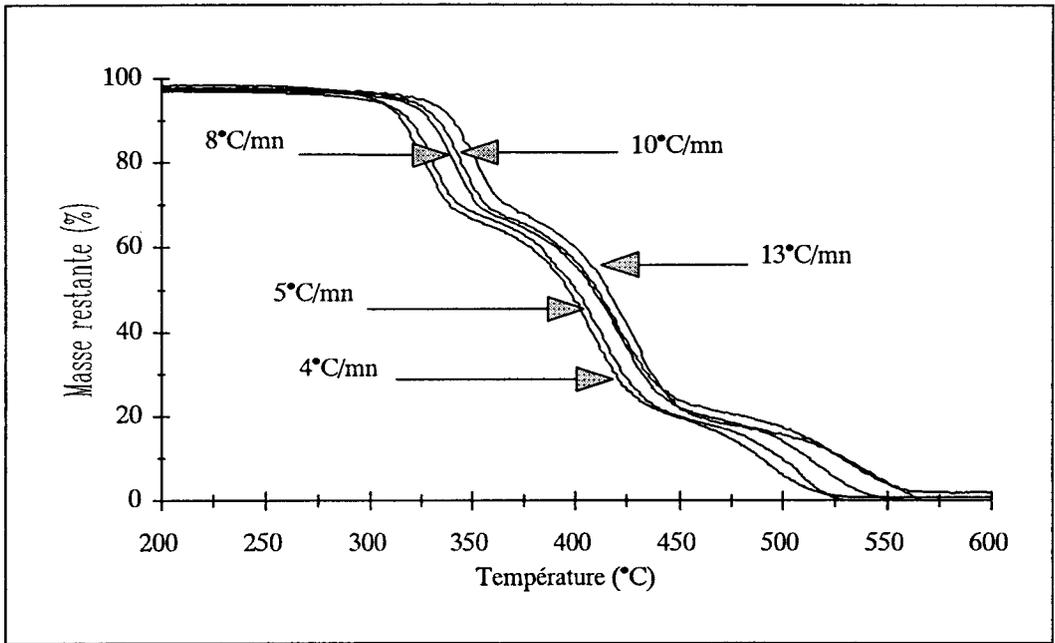


Figure 49 : Thermogrammes du coton/PESFR.

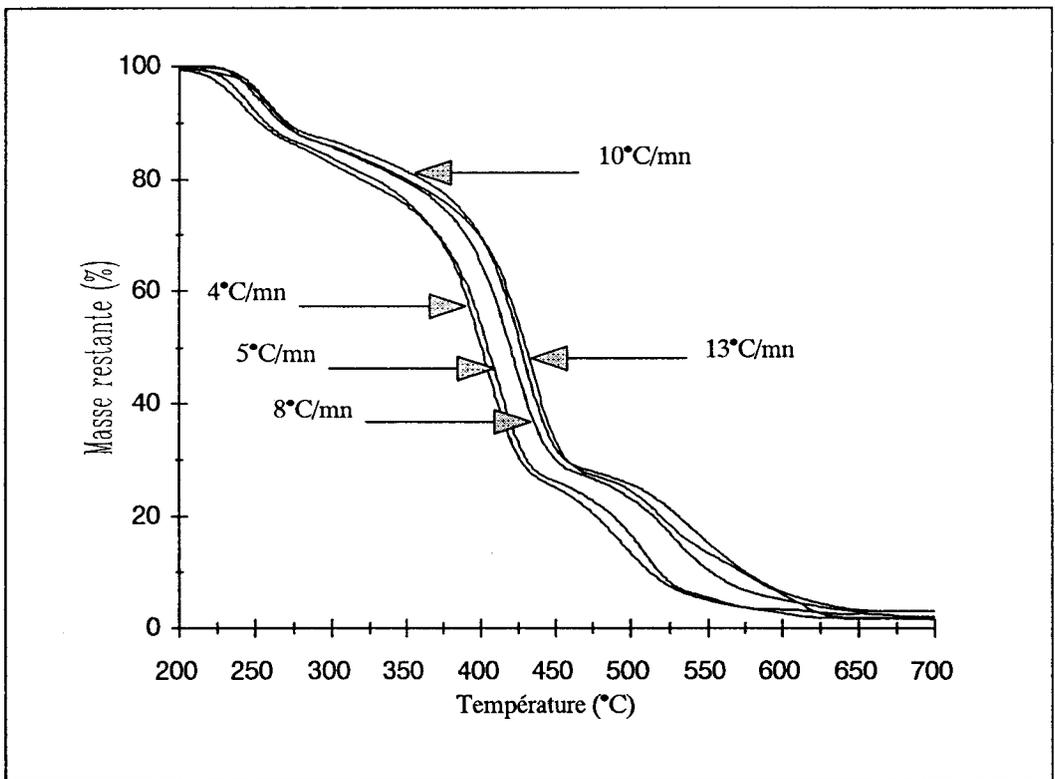


Figure 50 : Thermogrammes du coton/PESFR/MOD.

Cette dégradation se fait suivant un mécanisme en deux ou trois étapes. Il a été précédemment montré que la première étape gouvernait les propriétés retard au feu [10, 11], en conséquence, la méthode IKP sera appliquée à cette phase de dégradation.

Pour chaque échantillon, à une vitesse de chauffe  $\beta_v$  donnée, on calcule 18 couples  $(A_{jv}, E_{jv})$ . Ces valeurs représentent respectivement le facteur préexponentiel apparent et l'énergie d'activation apparente qui vont dépendre des conditions expérimentales.

La courbe représentant  $\log(A_{jv})$  en fonction de  $E_{jv}$  est caractéristique de ce qui est appelé dans la littérature [16], "un effet de compensation" (cf. Figures 51 à 56). Elle est caractérisée par une droite d'équation (1) :

$$\log(A_{jv}) = B_v + l_v E_{jv} \quad (1)$$

Si  $k_v$ , constante de vitesse invariante du système à la température  $T_v$ , suit la loi d'Arrhenius [10], on obtient :

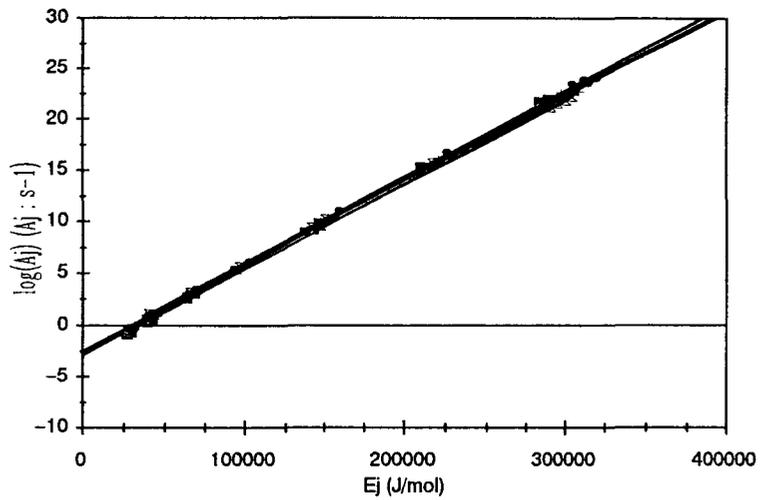
$$k_v = A_{jv} \exp\left(-\frac{E_{jv}}{RT_v}\right)$$

$$\text{soit } \log(k_v) = \log(A_{jv}) - \frac{E_{jv}}{2,3 RT_v}$$

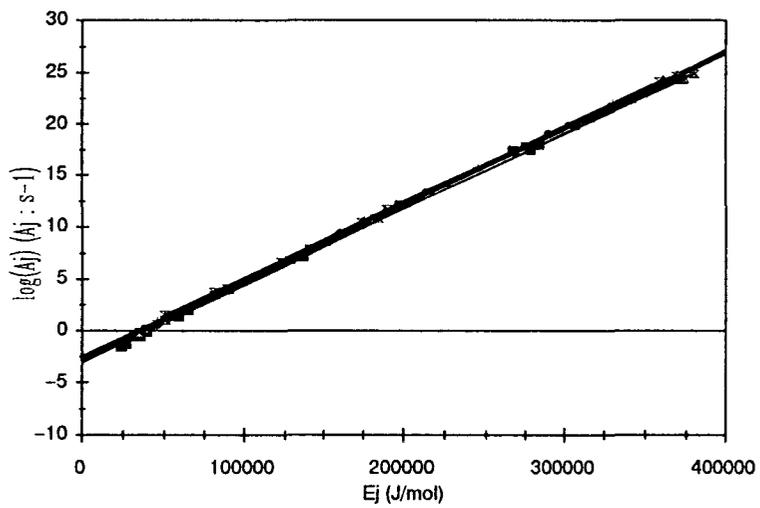
$$\text{Donc } B_v = \log(k_v),$$

$$\text{et } l_v = \frac{1}{2,3 RT_v}.$$

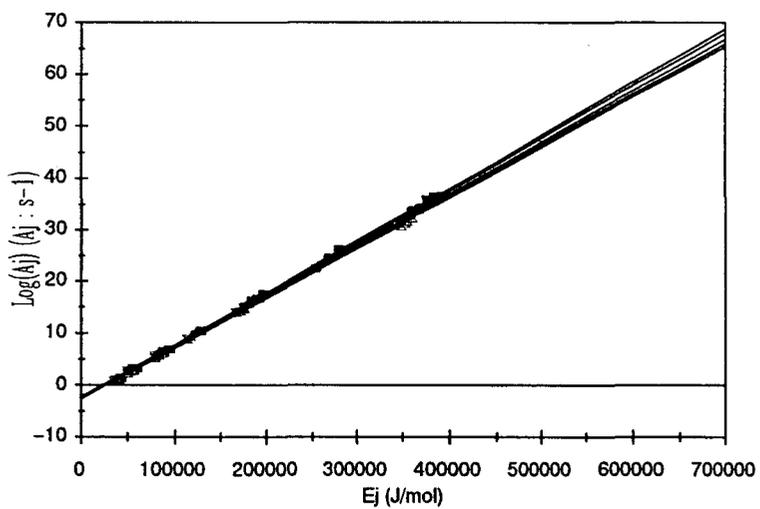
La pente de cette droite donne  $l_v$  et l'ordonnée à l'origine  $B_v$ . Les valeurs des constantes de vitesse de dégradation ( $k_v$ ) à la température  $T_v$  sont présentées dans le tableau 22.



*Figure 51 : Effet de compensation obtenu pour le coton.*



*Figure 52 : Effet de compensation obtenu pour le PESFR.*



*Figure 53 : Effet de compensation obtenu pour le MOD.*

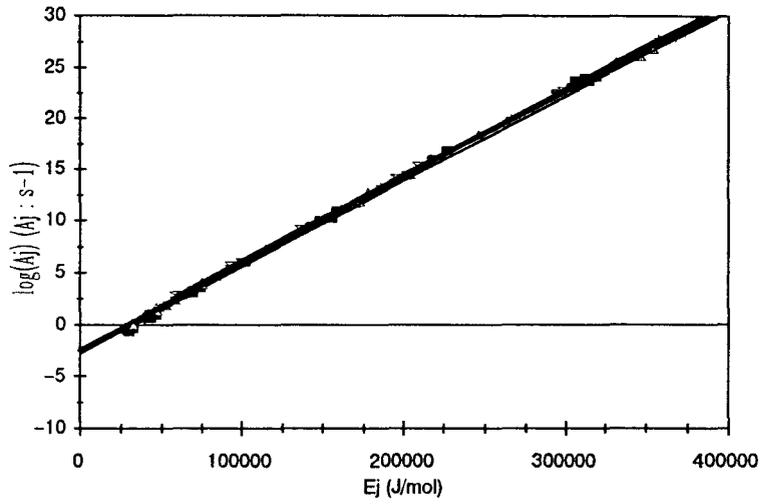


Figure 54 : Effet de compensation obtenu pour le coton/PESFR.

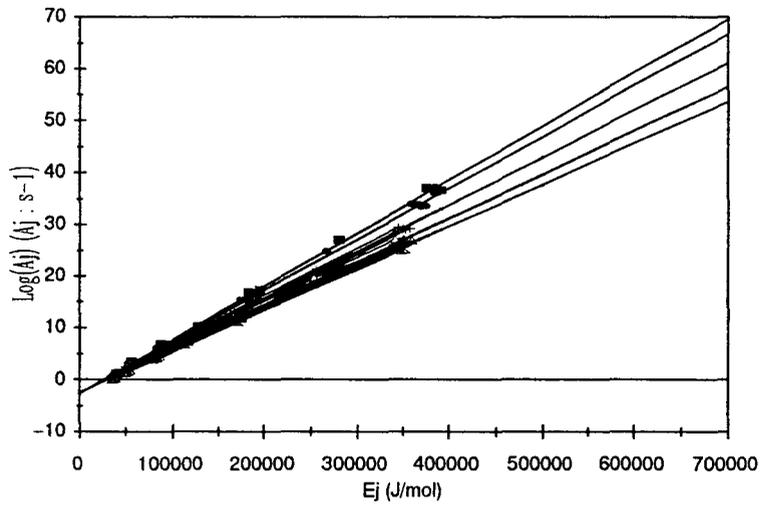


Figure 55 : Effet de compensation obtenu pour le coton/MOD.

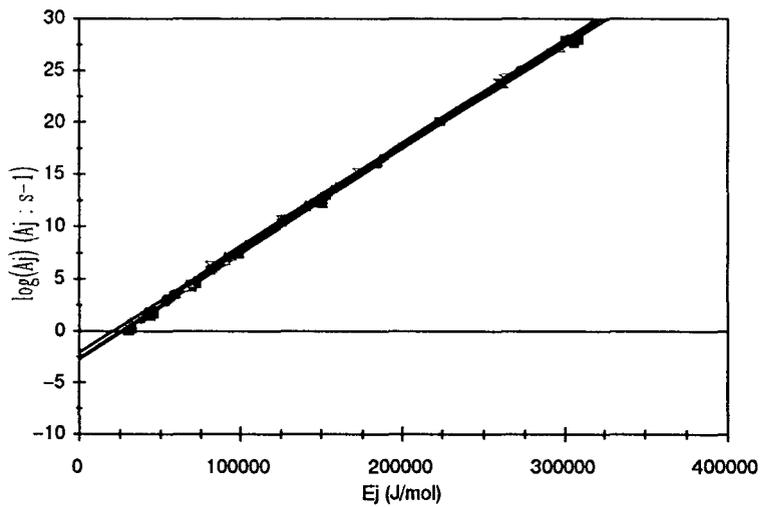


Figure 56 : Effet de compensation obtenu pour le coton/PESFR/MOD.

Echantillons	Vitesse de chauffe $\beta_v$ (°C/mn)	$B_v = \log(k_v)$ ( $k_v$ en $s^{-1}$ )	$I_v$ ( $\times 10^5$ ) (mol/J)	$T_v$ (°C)
coton	4	-2,93	8,59	336
	5	-2,78	8,51	342
	8	-2,63	8,37	351
	10	-2,54	8,31	356
	13	-2,42	8,23	362
PESFR	4	-3,07	7,57	418
	5	-2,90	7,49	425
	8	-2,67	7,42	432
	10	-2,52	7,36	438
	13	-2,42	7,31	442
MOD	4	-2,63	10,19	240
	5	-2,53	10,06	246
	8	-2,40	9,89	255
	10	-2,29	9,74	264
	13	-2,21	9,65	269
coton/PESFR	4	-2,89	8,58	337
	5	-2,78	8,53	340
	8	-2,53	8,40	349
	10	-2,44	8,36	352
	13	-2,27	8,28	358
coton/MOD	4	-2,63	10,08	246
	5	-2,55	9,91	254
	8	-2,45	9,73	265
	10	-2,37	9,60	272
	13	-2,31	9,49	278
coton/PESFR/MOD	4	-2,75	10,10	245
	5	-2,53	10,03	248
	8	-2,08	9,92	254
	10	-2,01	9,90	255
	13	-1,98	9,89	256

Tableau 22 :  $B_v$ ,  $I_v$  et  $T_v$  obtenus pour chaque échantillon.

Pour chaque échantillon,  $\log(k_v)$  est tracé en fonction de  $1/T_v$  (cf. Figures 57 à 59). La courbe résultante est une droite (relation 2), dont la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation invariante ( $E_{inv}$ ) et l'ordonnée à l'origine le facteur préexponentiel ( $A_{inv}$ ).

$$\log(k_v) = \log(A_{inv}) - \frac{E_{inv}}{2,3 RT_v} \quad (2)$$

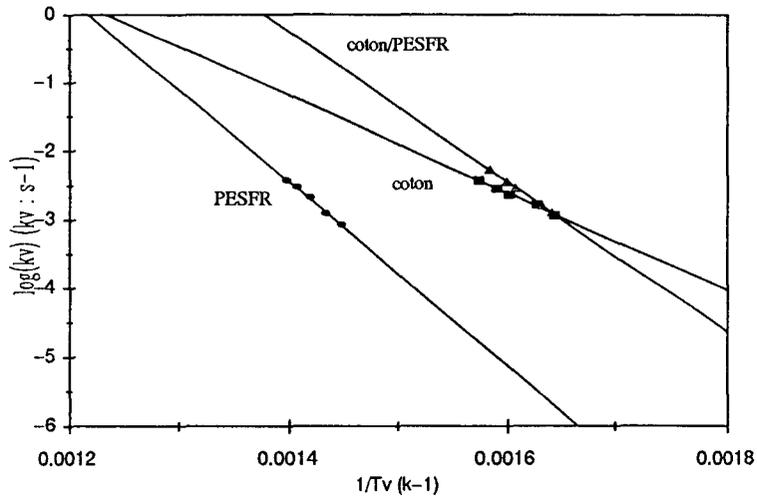


Figure 57 : Log ( $k_v$ ) en fonction de ( $1/T_v$ ) pour le coton, le PESFR et le coton/PESFR.

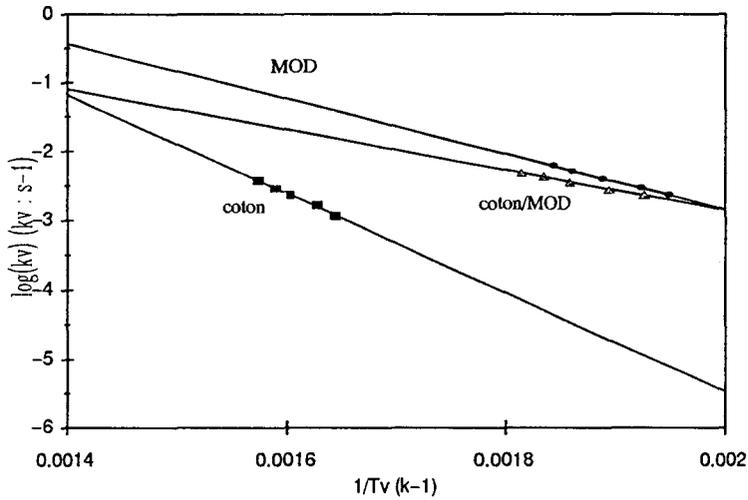


Figure 58 : Log ( $k_v$ ) en fonction de ( $1/T_v$ ) pour le coton, le MOD et le coton/MOD.

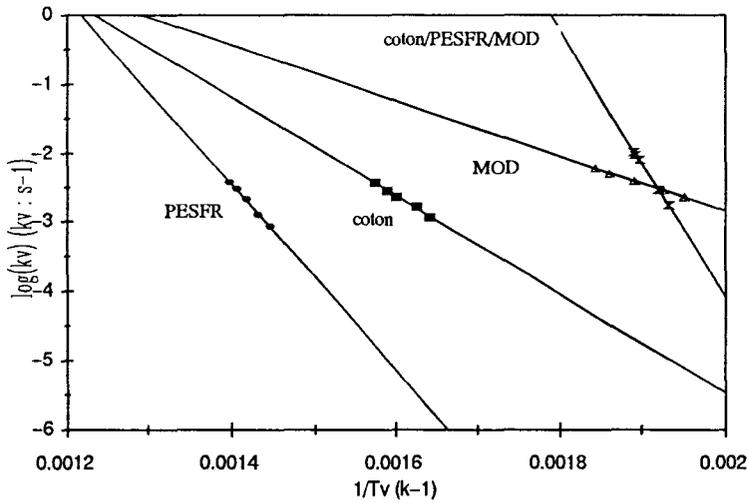


Figure 59 : Log ( $k_v$ ) en fonction de ( $1/T_v$ ) pour le coton, le PESFR, le MOD et le coton/PESFR/MOD.

Le tableau 23 rassemble les valeurs des paramètres cinétiques invariants obtenus pour chaque tissu.

Echantillons	$E_{inv}$ (kJ/mol)	$\log A_{inv}$ ( $A_{inv} : s^{-1}$ )	coef. corré. $r^2$
coton	$137 \pm 6$	$8,8 \pm 0,1$	0,99
PESFR	$257 \pm 10$	$16,3 \pm 0,1$	0,99
MOD	$77 \pm 1$	$5,2 \pm 0,1$	0,99
coton/PESFR	$210 \pm 3$	$15,1 \pm 0,1$	0,99
coton/MOD	$56 \pm 2$	$3,0 \pm 0,1$	0,99
coton/PESFR/MOD	$372 \pm 6$	$34,8 \pm 0,1$	0,99

*Tableau 23 : Paramètres cinétiques invariants obtenus pour chaque échantillon.*

- La valeur de l'énergie d'activation invariante pour la réaction de dégradation du coton obtenue dans les conditions thermo-oxydantes est de 137 kJ/mol. Comparée à celle proposée dans les conditions de pyrolyse par Farocq et al. ( $E = 155$  kJ/mol) [17], il y a une légère différence qui montre l'influence de l'oxygène sur le processus de dégradation du coton.

- Les résultats obtenus permettent d'établir un classement des différents échantillons par rapport à leur énergie d'activation invariante ( $E_{inv}$ ) :

- pour les tissus purs, il est observé que le MOD a l'énergie la plus basse et le PESFR la plus élevée.

En remarque, il est intéressant de signaler que le classement par l'énergie ne permet pas toujours d'expliquer les performances retard au feu d'un matériau. Une précédente étude montre en effet que, pour les systèmes intumescents [18], les performances augmentent lorsque l'énergie d'activation s'accroît [10, 11].

Dans le cadre de cette étude, si l'on prend le cas du MOD, la valeur de l'énergie d'activation invariante est faible et les performances au feu sont sensiblement équivalentes

à celles du PESFR et nettement supérieures à celles obtenues pour le coton. Ceci peut être expliqué par la nature et la quantité des produits de dégradation inflammables libérés durant la combustion qui vont directement conditionner le flux de chaleur dégagé [19]. Le tableau 13 montre en effet que les valeurs obtenues pour le MOD et le PESFR sont nettement plus faibles que celles du coton. Ce résultat s'explique également dans la mesure où ces fibres chimiques intègrent des éléments, respectivement le chlore et le phosphore, qui sont actifs dans les processus retardateur de flamme.

- dans le cas des associations, c'est le coton/MOD qui a l'énergie la plus faible, suivi du coton/PESFR puis du coton/PESFR/MOD qui présente une valeur beaucoup plus élevée. Il est intéressant de noter que l'énergie d'activation du mélange coton/MOD est plus faible que celle obtenue pour chaque constituant pris séparément. Par contre, cette association présente de meilleures performances retard au feu que le coton. L'interprétation est identique à celle présentée dans le cas des éléments seuls.

La présence de PESFR augmente la stabilité thermique des mélanges.

## IV.2 – MODELISATION DE LA DEGRADATION.

### IV.2.a – Distribution de probabilités.

Les fonctions cinétiques  $f(\alpha)$  peuvent être discriminées en utilisant les valeurs des paramètres invariants  $A_{inv}$  et  $E_{inv}$ .

Les probabilités associées à chaque fonction sont calculées et leur distribution est présentée sous forme d'histogrammes (cf. Figures 60 à 65).

Les probabilités associées à chaque fonction cinétique donnent des informations sur le mode de dégradation thermo-oxydant de chaque composé. Il est observé que les distributions de probabilités sont bien discriminées sauf dans le cas du mélange ternaire coton/PESFR/MOD pour lequel il y a superposition des processus élémentaires, aucun n'étant prépondérant. On peut toutefois remarquer que les fonctions référencées 9, 10, 11 et 18, qui correspondent à des processus de dégradation diffusionnel, n'apparaissent jamais.

La dégradation thermooxydante des échantillons est principalement gouvernée :

- pour le coton par une loi potentielle à 90%,
- pour le PESFR par une réaction d'ordre à 95%,
- pour le MOD par deux fonctions : une loi potentielle et un processus de nucléation,
- pour le coton/PESFR par une réaction d'ordre à 100%,
- pour le coton/MOD par un processus de nucléation à 75%.

Il est observé que :

- la fonction principale qui représente le processus de dégradation du coton n'apparaît plus lorsqu'on travaille avec des fibres en associations,

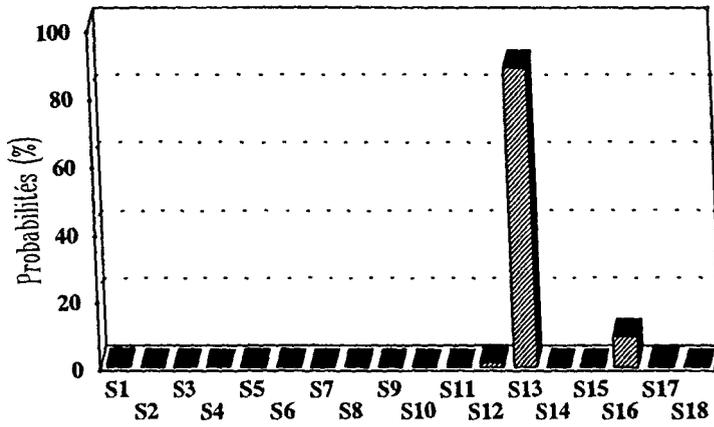


Figure 60 : Distribution de probabilités pour le coton.

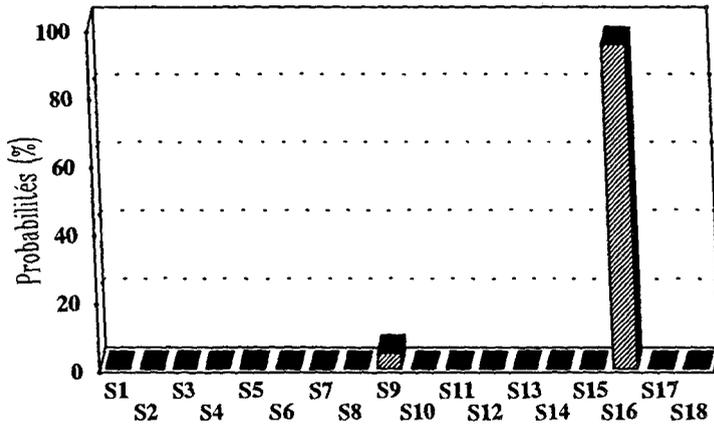


Figure 61 : Distribution de probabilités pour le PESFR.

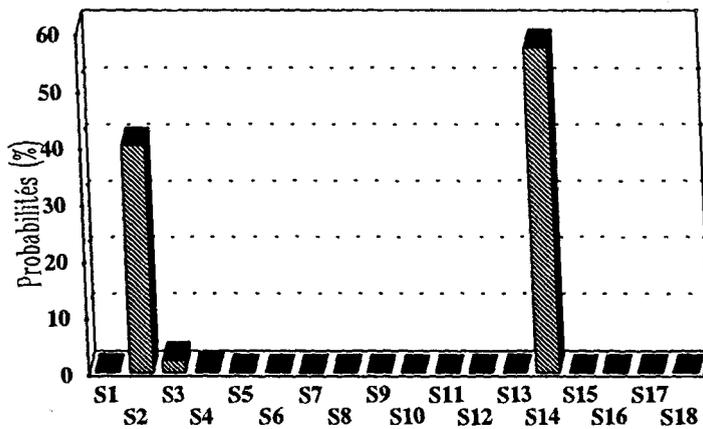


Figure 62 : Distribution de probabilités pour le MOD.

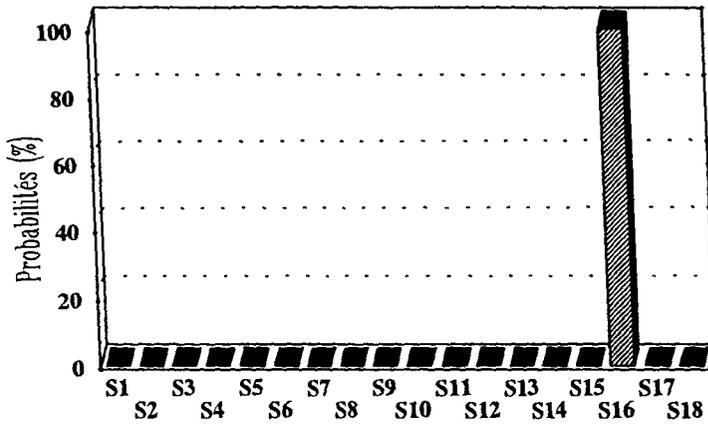


Figure 63 : Distribution de probabilités pour le coton/PESFR.

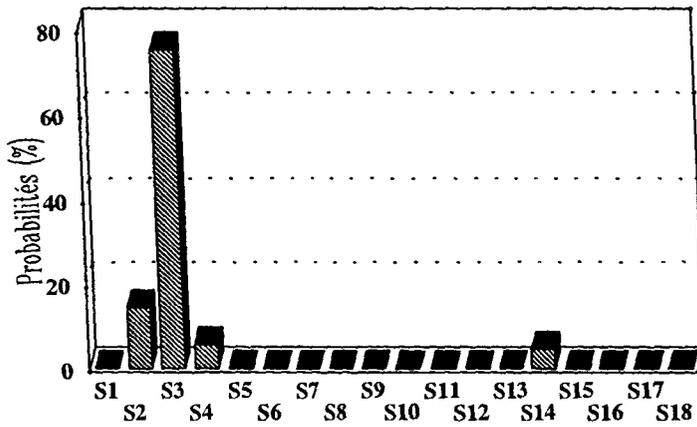


Figure 64 : Distribution de probabilités pour le coton/MOD.

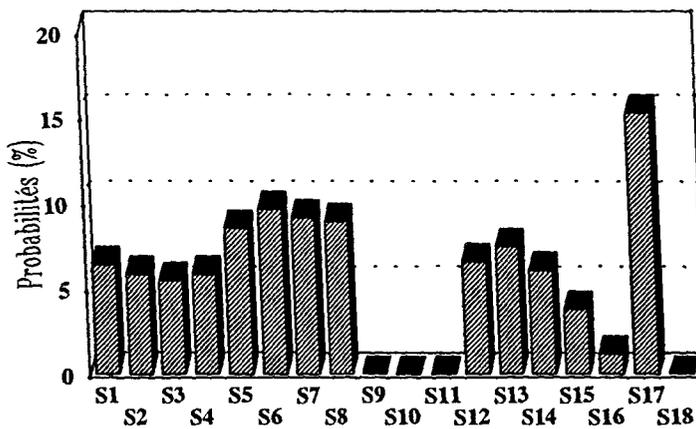


Figure 65 : Distribution de probabilités pour le coton/PESFR/MOD.

- les fonctions de dégradation obtenues pour les associations coton/fibres chimiques ne sont pas la simple addition de celles obtenues pour les composants seuls ; il y a donc interaction entre les composants du mélange durant la dégradation. Dans le cas du coton/PESFR, les lois de dégradation correspondent à celles du PESFR seul.

En tenant compte des probabilités, les fonctions de dégradation pour chaque échantillon peuvent être décrites par les équations suivantes :

$$f_{\text{coton}}(\alpha) = 0,1 \times 3 \times (1 - \alpha)^{2/3} + 0,9 \times 3 \times \alpha^{2/3}$$

$$f_{\text{PESFR}}(\alpha) = 0,05 \times 1/2 \times \alpha^{-1} + 0,95 \times 3 \times (1 - \alpha)^{2/3}$$

$$f_{\text{MOD}}(\alpha) = 0,02 \times 2 \times (1 - \alpha) \times (-\ln(1 - \alpha))^{1/2} + 0,4 \times 3 \times (1 - \alpha) \times (-\ln(1 - \alpha))^{2/3} + 0,58 \times 2 \times \alpha^{1/2}$$

$$f_{\text{coton/PESFR}}(\alpha) = 3 \times (1 - \alpha)^{2/3}$$

$$f_{\text{coton/MOD}}(\alpha) = 0,145 \times 3 \times (1 - \alpha) \times (-\ln(1 - \alpha))^{2/3} + 0,755 \times 2 \times (1 - \alpha) \times \ln(1 - \alpha)^{1/2} + 0,055 \times 3/2 \times (1 - \alpha) \times (-\ln(1 - \alpha))^{1/3} + 0,045 \times \alpha^{1/2}$$

Dans le cas du coton/PESFR/MOD, la distribution des probabilités n'étant pas discriminée, la fonction de dégradation ne peut pas être modélisée.

#### IV.2.b - Représentation des fonctions de dégradation.

La représentation de la fonction de dégradation  $f_{\text{matériau}}(\alpha)$  pour les différents échantillons est présentée sur les figures 66 et 67.

Il est rappelé que la vitesse de dégradation est directement reliée à  $f(\alpha)$  par la relation (3)

$$V = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

Pour tous les matériaux, sachant que  $A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$  influe peu dans la zone de température considérée, il apparaît que la vitesse et la fonction  $f(\alpha)$  varient dans le même sens.

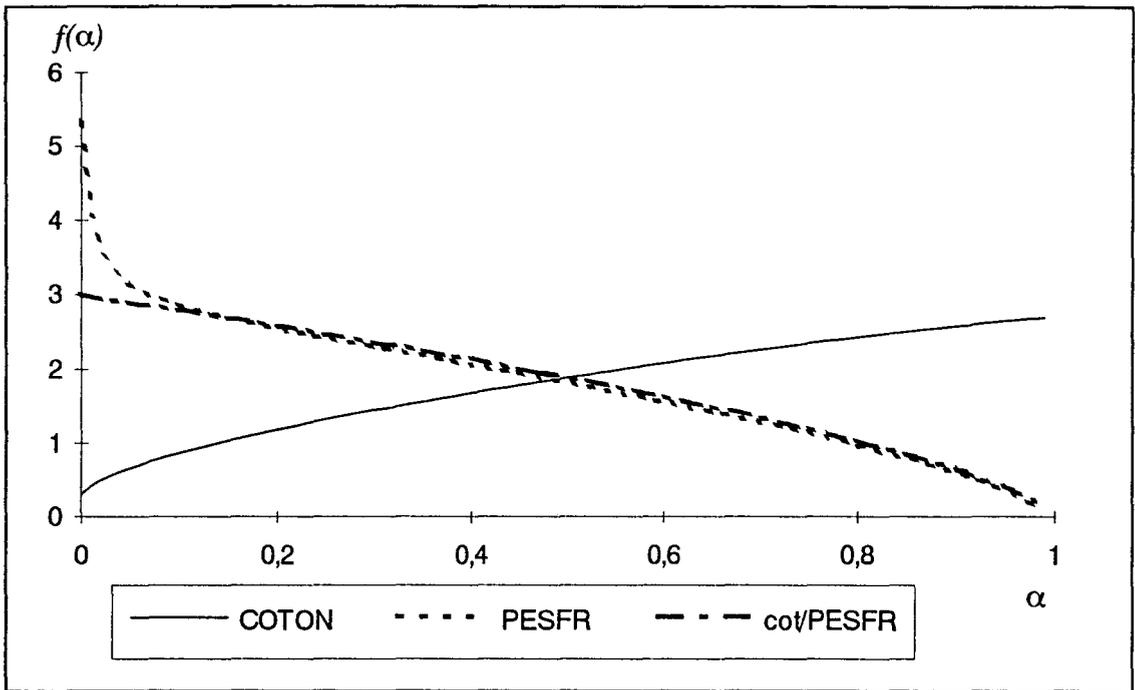


Figure 66 : Représentation des fonctions  $f(\alpha)$  en fonction de  $\alpha$  pour le coton, le PESFR et le coton/PESFR.

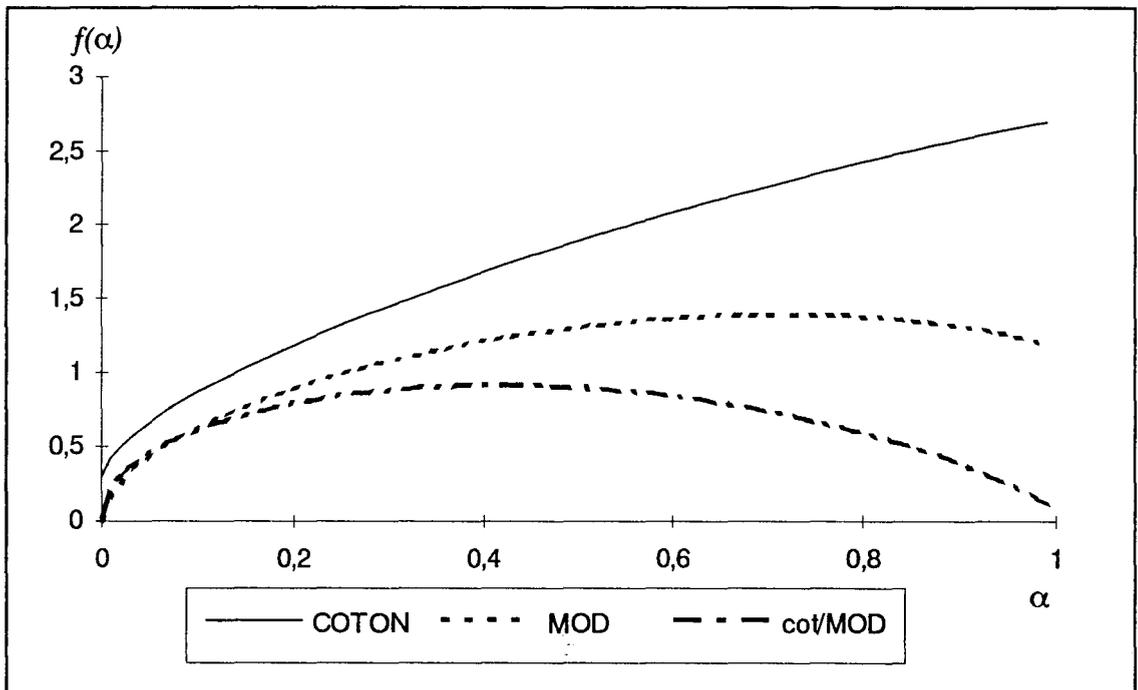


Figure 67 : Représentation des fonctions  $f(\alpha)$  en fonction de  $\alpha$  pour le coton, le MOD et le coton/MOD.

Les figures 66 et 67 montrent que :

- pour le coton, il y a un accroissement de la valeur de la fonction cinétique, ce qui implique une accélération de la dégradation thermo-oxydante,

- pour le PESFR, on observe une diminution des valeurs de la fonction cinétique lorsque  $\alpha$  augmente avec un changement de pente vers  $\alpha = 0,05$ . La vitesse de dégradation est initialement très rapide et le processus se ralentit très rapidement par la suite.

- pour le coton/PESFR, il y a également diminution des valeurs de la fonction cinétique lorsque  $\alpha$  augmente. Cette fonction est pratiquement linéaire à partir de  $\alpha = 0,1$ , elle est identique à celle obtenue par le PESFR. La dégradation, pour ce type de matériau en association, est gouvernée par le PESFR.

- pour le MOD et coton/MOD, il y a une augmentation des valeurs de la fonction cinétique lorsque  $\alpha$  croît jusqu'à respectivement  $\alpha = 0,7$  et  $\alpha = 0,4$  ; au delà de ces valeurs, on observe une diminution, qui est toutefois plus lente dans le cas du MOD. Dans la zone de température considérée, la vitesse de dégradation du mélange est toujours plus faible que celle obtenue pour les constituants pris individuellement.

### IV.3 – CONCLUSION.

La méthode IKP a été appliquée à la dégradation thermo-oxydante du coton, PESFR, MOD et aux associations binaires et ternaires de ces composés [19].

Cette méthode a permis :

- de déterminer les paramètres cinétiques invariants pour chacun des échantillons,
- de modéliser la dégradation thermique de ces matériaux textiles.

Il a été démontré que :

- la meilleure stabilité thermique n'implique pas nécessairement une amélioration des performances retard au feu. Ces résultats peuvent être expliqués dans le cas des tissus comportant du MOD, par la nature des gaz libérés au cours de la dégradation.

- le mode de dégradation des associations ne peut être déduit directement de ceux de leurs composants.

## V – CONCLUSION

L'exploitation des résultats des analyses thermogravimétriques apporte des informations particulièrement intéressantes sur l'évolution thermique des matériaux.

Les comportements des associations coton/fibres chimiques diffèrent selon la nature du polymère :

- dans le cas des mélanges coton/PESFR, la décomposition des constituants s'effectue indépendamment et le PESFR ne participe pas à la protection du coton,
- dans le cas du mélange coton/MOD, il y a protection du coton par le polymère.

L'étude cinétique de la dégradation, réalisée à partir d'une méthode (IKP) développée au laboratoire, a permis à la fois de déterminer les paramètres cinétiques invariants (le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation) et de modéliser les modes de dégradation pour différentes classes de matériaux textiles.

L'étude montre qu'il n'y a pas de relation entre la stabilité thermique des matériaux et leurs performances retard au feu lorsqu'il y a, en particulier, des retardateurs de flamme. Ceci peut être expliqué par la nature des gaz libérés lors de la combustion.

Il apparaît également que les valeurs des paramètres cinétiques invariants et les modèles de dégradation obtenus pour les associations ne peuvent être déduits par une simple addition de ceux obtenus pour les constituants seuls.

## VI – REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : B. Martel, Actes du 2ème colloque sur l'ignifugation des Polymères, L. Delfosse édition, USTLFA, Lille, 1987, 13.
- [2] : A. Tkac, Developpments in polymer Stabilitation – 5, G. Scott édition, Appl. Sci. Pub., London, 1982, 155.
- [3] : I.C. McNeill, Makromol. Chem., 74, 1993, 11.
- [4] : A.W. Coats & J.P. Redfern, Nature, 201, 1964, 68.
- [5] : H.H. Horowitz & Metzger, Anal. Chem., 10, 1963, 1464.
- [6] : H.L. Friedman, J. Polym. Sci., 6, 1965, 183.
- [7] : T. Ozawa, Bull. Soc. Jpn, 38, 11, 1965, 1881.
- [8] : A.I. Lesnikovich & S.V. Levchick, J. Therm. Anal., 27, 1983, 89.
- [9] : A.I. Lesnikovich, S.V. Levchick & V.G. Guslev, Thermochem. Acta, 77, 1984, 357.
- [10] : S. Bourbigot, R. Delobel & Y. Schmidt, J. Chim. Phys., 89, 1992, 1835.
- [11] : R. Delobel, S. Bourbigot, Y. Schmidt & J.M. Leroy, Makromol. Chem., 74, 1993, 59.
- [12] : S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras & D. Normand, J. Chim. Phys., 90, 1993, 1909.
- [13] : J.C. Sako, J. Phys. Chem., 72 (7), 1968, 2406.
- [14] : A. Irabien, C. Santiago & A. Arnaiz, J. Therm. Anal., 29, 1984, 1131.
- [15] : W.R. Goynes & B.J. Trask, Textile Research Institute, July, 1985, 402.
- [16] : J.M. Criado & M. Gonzales, Thermochem. Acta., 46, 1981, 201.
- [17] : A.A. Farocq, D. Price, G.J. Milnes & A.R. Horrocks, Polym. Deg. and Stab., 44, 1994, 323.
- [18] : H.L. Vandersall, J. Fire and Flamm., 2, 1971, 97.
- [19] : L. Richard-Campisi, S. Bourbigot, M. Le Bras & R. Delobel, Thermochem. Acta., Article soumis à publication, D 605.

*CONCLUSION GÉNÉRALE*

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était l'étude du comportement au feu et de la dégradation thermique de tissus d'ameublement, à base de fibres naturelles (coton, laine), de fibres chimiques (polyester, modacrylique, chlorofibre) et de l'association de ces tissus avec une mousse.

Pour ce faire, la modélisation des performances retard au feu de ces matériaux a été réalisée à partir des tests classiques, imposés par la réglementation actuelle. Les différents modèles ainsi obtenus ont servi de base de données pour bâtir un outil d'Aide à la Décision : le logiciel "AU FEU", capable de prévoir les performances au feu de tissus à partir de la simple connaissance de leur composition, et par conséquent, de les sélectionner par rapport à un cahier des charges imposé.

La prise en compte par la réglementation de nouveaux paramètres caractéristiques pour l'évaluation du comportement au feu des matériaux tels que le débit calorifique, l'opacité des fumées et la toxicité, nous a conduit à développer un nouveau moyen analytique associant le calorimètre à cône et l'Infrarouge à Transformée de Fourier (I.R.T.F.). Cet ensemble analytique permet de mesurer, simultanément et en temps réel, les différents paramètres retenus par la nouvelle réglementation, dans les conditions représentatives d'un incendie.

L'évaluation des différents matériaux textiles, de la mousse et des associations tissu/mousse a été réalisée à l'aide de ce nouvel outil. L'étude montre, en particulier, que les performances retard au feu des matériaux en association ne correspondent pas à la simple addition de celles obtenues pour chaque composant. La présence de tissu sur une mousse améliore la résistance à l'inflammation de celle-ci, diminue le débit calorifique et la

chaleur totale émise. L'opacité des fumées dégagées par les associations tissu/mousse est inférieure à la somme de celle fournie par le tissu et la mousse pris séparément.

L'I.R.T.F. a permis d'appréhender la toxicité des matériaux, à travers la caractérisation des effluents gazeux générés lors de la combustion. La technique a été mise au point pour les échantillons de coton, de PESFR et de mousse. Le travail montre, en particulier, que pour l'ensemble des échantillons sélectionnés la quantité des effluents libérés au cours de la combustion est faible.

Enfin, l'étude a permis de préciser le processus de dégradation thermique des différentes classes de matériaux sélectionnés et d'interpréter l'action spécifique de chaque type de fibre dans le processus de dégradation.

Basée sur les analyses thermiques, l'étude cinétique a été réalisée en utilisant une méthode d'exploitation originale (méthode IKP), qui a permis de définir les paramètres cinétiques invariants pour chaque échantillon et de modéliser les dégradations.

Cette approche a permis de montrer que lorsque les tissus utilisés intégraient des éléments retardateurs de flamme ayant une action en phase gaz (cas du MOD), il n'y a pas de relation entre la stabilité thermique et les performances retard au feu. Par contre, lorsque le tissu contient des éléments retardateurs de flamme ayant une action en phase condensée (cas du PESFR), les matériaux présentent à la fois une bonne stabilité thermique et des performances retard au feu améliorées.

Une telle démarche peut être poursuivie pour d'autres matériaux textiles, ce qui permettrait d'élargir la banque de données pour le logiciel "AU FEU". Il serait, par ailleurs, intéressant de compléter le logiciel en intégrant les différents paramètres qui ne manqueront pas d'être pris en compte par la nouvelle réglementation.

*ANNEXES*

## ANNEXE I : TERMES TECHNIQUES [1]

- **Armure** : Désignation du mode d'entrecroisement des fils de chaîne et de trame. Elle est représentée par un schéma (cf. Annexe II).
- **Chaîne** : Ensemble de fils formant la longueur du tissu, fils parallèles aux lisières du tissu et à son sens d'avancement sur le métier à tisser. Le fil de chaîne se désigne également par le mot "fil".
- **Débouillissage** : Eliminer les matières étrangères au tissu. Cette élimination permettra le blanchiment et la teinture dans de meilleures conditions.
- **Fabrication** : Chaque fil de chaîne est enfilé dans un oeillet porté par une fine tige de métal verticale, appelée "lisse". Cette dernière peut être commandée individuellement par un mécanisme Jacquard.
- **Nombre de fils ou de duites** : Correspond respectivement au nombre de fils de chaîne ou de trame par unité de longueur, l'unité de longueur servant de référence est le centimètre.
- **Tissu** : Article textile formé par l'entrecroisement perpendiculaire de deux ensembles de fils, cet entrecroisement est réalisé au cours du tissage sur le métier à tisser.
- **Tissu simple** : Tissu composé d'une chaîne et d'une trame.
- **Trame** : Ensemble de fils perpendiculaires à la chaîne et qui forme la largeur du tissu dont les deux bords sont les lisières. Le fil de trame se désigne également par le mot "duite".
- **Unités** :
  - **le tex** : indique la masse, en grammes, d'une fibre de 1000 mètres de long.  
ex : 1 tex : fibre dont le poids est 1 g pour une longueur de 1 km.
  - **le denier** : une fibre de 1 denier pèse 1 g pour une longueur de 9 km.
  - **le Numéro métrique** : c'est la longueur du fil en km pour une masse de 1 kg.  
ex : 1/40 Nm : fil qui pèse 1 kg et qui mesure 40 km.  
ex : 2/40 Nm : 2 fils torsadés dont chaque fil pèse 1 kg et qui mesure 40 km.  
L'ensemble de ces 2 fils forme un fil pesant 1 kg et mesurant 20 km.

[1] : Connaissance des Textiles, ITF Nord.

## ANNEXE II : LES MATERIAUX TEXTILES

### I - CARACTERISTIQUES DES FIBRES [1], [2], [3].

Les fibres utilisées sont d'origine soit :

- **naturelle** : - fibres végétales (coton),  
- fibres animales (laine).
- **chimique** : fibres fabriquées à partir de produits de base qui existent dans la nature sous différentes formes. Deux grandes catégories de fibres sont à distinguer :
  - les fibres artificielles obtenues à partir de la cellulose (modal),
  - les fibres synthétiques obtenues à partir des produits chimiques variés issus le plus souvent du charbon et du pétrole. Il s'agit de macromolécules obtenues par polymérisation (modacrylique, chlorofibre) ou par polycondensation (polyester).

Les fibres utilisées pour cette étude sont les suivantes :

- **le coton** : Fibre provenant de graines de cotonnier (*gossypium*) à base de cellulose.
- **la laine** : Fibre de la toison du mouton (*ovis aries*) à base de kératine. Sa complexité provient du nombre de ses constituants (plus de 21 aminoacides), formant ainsi de longues "chaînes" qui sont reliées par des liaisons transversales dont un pont disulfure.
- **le polyester** : Fibre présentant dans la chaîne au moins 85 % en masse d'un ester de diol et d'acide téréphtalique. Appellation commerciale : TREVIRA.
- **le modacrylique** : Fibre formée de macromolécules linéaires présentant dans la chaîne entre 50 % et 80 % en masse d'un motif acrylonitrile. Le reste étant constitué par un autre monomère : le chlorure de vinyle. Appellation commerciale : TEKLAN.

• **la chlorofibre** : Fibre formée de macromolécules linéaires présentant dans la chaîne entre 50 % et 80 % en masse d'un motif vinylique ou vinylidénique chloré. La matière première de base est le chlorure de vinyle et le chlorure de vinyldène. Appellation commerciale : THERMOVYL, CLEVYL.

Les formules chimiques et les propriétés thermiques de ces différentes fibres sont rassemblées respectivement dans les tableaux 24 et 25.

Les fibres chimiques utilisées pour cette étude sont dites ignifuges ou "non feu". Cette propriété peut être obtenue [2] :

- soit par incorporation d'un agent ignifugeant pendant le filage,
- soit par incorporation d'un monomère "ignifugeant" lors de la synthèse du polymère.

Dans le cas présent, c'est la seconde méthode qui a été retenue. Par exemple, pour le modacrylique, le comonomère utilisé est le chlorure d'éthylène.

Les fibres utilisées en association dans les mélanges sont:

- pour les tissus à base de coton : - TREVIRA de titre 1.7 dtex / 38 mm [4],
  - TEKLAN de titre 2.2 dtex / 37 mm [5],
  - THERMOVYL ZCA de titre 2.8 dtex / 40 mm [6],
- pour les tissus à base de laine : - TREVIRA CS en ruban [4],
  - TEKLAN de titre 3.3 dtex / coupe 70 à 120 mm en ruban [5],
  - THERMOVYL L9 [6].

Nature des fibres	Matière de base
COTON	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\   \quad / \\ \text{C} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{H} \\   \quad / \\ \text{CH} - \text{O} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{C} - \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \text{OH} \end{array} \right]_n$
LAINES	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{--- NH - CH - CO --- NH - CH - CO --- NH - CH - CO ---} \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ (\text{CH}_2)_{2,2} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CO} \qquad \qquad \qquad \text{S} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{NH}^+ \qquad \qquad \qquad \text{S} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{C} = \text{NH} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ (\text{CH}_2)_{3,3} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{--- CO - CH - NH --- CO - CH - NH --- CO - CH - NH ---} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2 \end{array}$
POLYESTER	$\left[ \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} \right]_n$
MODACRYLIQUE	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n \text{ et } \left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$ <p style="text-align: center;">acrylonitrile                      chlorure de vinyle</p>
CHLOROFIBRE	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n \text{ et } \left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}_2}{\text{C}} \right]_n$ <p style="text-align: center;">chlorure de vinyle                      chlorure de vinylidène</p>

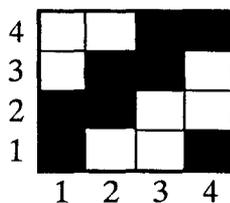
Tableau 24 : Formules chimiques des fibres.

Nature des fibres	Comportement à la flamme	Temp. de ramollissage	Temp. de fusion	Transition vitreuse
<b>COTON</b>	Combustion rapide et continue Flamme orangée Cendres très légères	Décomp. à 150°C	Carbonisation à 290°C	-
<b>LAINES</b>	Combustion lente : charbonnée	-	Pas de fusion	-
<b>POLYESTER</b>	Brûle en fondant Fumée noire et épaisse Résidu noirâtre	220 - 240°C	250 - 260°C	80°C
<b>MODACRYLIQUE</b>	Fond sans brûler, généralement peu inflammable	180 - 190°C	Dépend de la composition du mélange	75°C
<b>CHLOROFIBRE</b>	Ininflammable	180°C	200 - 210°C	

Tableau 25 : Propriétés thermiques des fibres.

## II - CARACTERISTIQUES DES TISSUS.

Tous les échantillons sont tissés d'après la même armure. Il s'agit d'un croisé 2 x 2 dont la représentation est la suivante :



■ chaîne "pris": au dessus de la trame.

□ chaîne "laissé": en dessous de la trame.

Afin de conserver une masse surfacique constante, d'environ 280 g/m<sup>2</sup>, il faut maintenir constant le nombre de fils de chaîne et de trame par centimètre (cf. Tableau 26).

Ce nombre est commun à tous les échantillons et est fonction du numéro métrique.

Chaîne	Nm 20		
Fils/cm	32		
Trame	Nm 20	Nm 24	Nm 28
Duites/cm	21	25	29

*Tableau 26 : Nombre de fils de chaîne et de trame par centimètre.*

### III - DETERMINATION DES POURCENTAGES EN POIDS DE FIBRES.

Les pourcentages en poids de fibres ont été déterminés théoriquement et validés par comparaison avec des mesures expérimentales.

Pour obtenir les pourcentages en poids de fibres théoriquement, il faut déterminer les poids de la trame ( $P_{tr}$ ) et de la chaîne ( $P_{ch}$ ). Or, le poids des tissus ( $P_{to}$ ), le Numéro métrique ( $N$ ), le nombre de duites par cm ( $n$ ) sont connus pour chaque échantillon.

Pour une trame, il y a  $n$  duites/cm en Numéro métrique  $N$  ; or ces  $n$  duites/cm correspondent à  $100 \cdot n$  fils de 1 mètre de long.

Pour avoir le poids  $P_{tr}$ , il suffit de connaître le poids de ces  $100 \cdot n$  fils.

Nous savons que le fil de trame a un Numéro métrique  $N$ , ce qui correspond à un fil de  $1000 \cdot N$  mètres de long pesant 1 kg (cf. annexe I).

On obtient ainsi le poids de trame  $P_{tr}$  par la formule suivante :

$$P_{tr} = 100 \cdot n \cdot 1000 / (1000 \cdot N)$$

$$P_{tr} = 100 \cdot n / N \text{ (en g/m}^2\text{)}$$

Les pourcentages en poids de trame et de chaîne sont obtenus à partir des équations suivantes :

$$\% \text{ Poids}_{tr} = (P_{tr} / P_{to}) \cdot 100$$

$$\% \text{ Poids}_{ch} = ((P_{to} - P_{tr}) / P_{to}) \cdot 100$$

Les pourcentages en poids de fibres s'obtiennent en faisant intervenir les proportions des mélanges intimes (20/80, 30/70, 40/60).

Les mesures de poids réels de chaîne et de trame pour un certain nombre d'échantillons ont permis de valider les résultats théoriques (erreur relative inférieure à 6 %), seules ces dernières valeurs seront mentionnées ultérieurement.

#### **IV - TRAITEMENT DE DEBOUILLISSAGE.**

Tous les tissus ont subi un débouillissage afin d'éliminer les agents gras. Mais le traitement diffère selon la nature de la fibre naturelle éventuellement présente dans l'échantillon. Donc deux sortes de traitement ont été réalisés :

- Traitement pour les tissus à base de coton :

- 1) Imprégnation du tissu par une rapidase.
- 2) Dégraissage sur laneuse en continu GOLLER avec mouillant et détergent non-ionique (LEONIL JEF).  
1er bac : 1 g/l LEONIL JEF et 1 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 60°C,  
2 ème bac : 1 g/l LEONIL JEF à 80°C,  
3 ème bac : rinçage à l'eau à 40°C,  
4 ème bac : rinçage à l'eau froide.
- 3) Passage sur laneuse au large à 90°C avec de l'eau seule pour fixage en dimension.
- 4) Séchage à 160°C.

- Traitement pour les tissus à base de laine :

Le traitement est le même que celui des tissus à base de coton, mais sans imprégnation préalable de rapidase, et avec un 1er bain ne contenant que du LEONIL JEF.

Nota : Tous les échantillons sont de couleur écru (non-teintés).

## **V – CONDITIONNEMENT.**

Avant d'effectuer les tests d'évaluation au feu, les échantillons sont conditionnés pendant 24 heures dans une atmosphère normalisée de  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  et  $(65 \pm 2)\%$  d'humidité relative, conformément à la norme NF EN 20139.

## **VI – ESSAIS.**

Les tests d'évaluation sont effectués dans une atmosphère ayant une température comprise entre  $10^\circ\text{C}$  et  $30^\circ\text{C}$  et une humidité relative entre 15% et 80%.

Pour chaque essai, les mesures sont effectuées sur trois à cinq échantillons dans le sens chaîne et trois à cinq autres dans le sens trame, la moyenne arithmétique de ces mesures donnant le résultat final au test.

## **VII – REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.**

- [1] : Connaissance des Textiles, éditeur ITF Nord.
- [2] : Compte-rendu de la journée d'information, Textiles et Feu, Lyon, 12 février 1971.
- [3] : Comportement au feu des textiles, ITF section Nord, 1977.
- [4] : Information Technique, Trevira CS, Hoechst.
- [5] : Information Technique, Teklan, Courtaulds Fibres.
- [6] : Information Technique, Chlorofibre, Rhovyl France.

*TECHNIQUES EXPERIMENTALES*

## I – TESTS D'EVALUATION DES PERFORMANCES AU FEU

### I.1 – INDICE LIMITE D'OXYGENE (LOI) A TEMPERATURE AMBIANTE (norme NF G 07-128).

Cette mesure est un essai normalisé qui permet de déterminer la teneur minimale en oxygène, dans un mélange oxygène-azote, nécessaire pour entretenir la combustion avec flamme d'un tissu, dont les dimensions sont de 0,07 x 0,15 m<sup>2</sup>.

Ces teneurs sont mesurées en utilisant l'appareil Stanton-Redcroft dans les conditions prédécrites pour le test, c'est-à-dire avec une vitesse de circulation du mélange gazeux de 4.10<sup>-2</sup> m/s. Les éprouvettes sont enflammées par l'extrémité supérieure à l'aide d'un brûleur au propane et la durée d'exposition à la flamme est de 30 s. Le verre de la colonne et les gaz sont à la température ambiante de (23 ± 2) °C (cf. Figure 68).

La teneur en oxygène est déterminée lorsque l'éprouvette a brûlé pendant 180 ± 10 s ou sur une longueur de 0,100 ± 0,005 m.

La valeur de l'Indice Limite d'Oxygène, exprimée en pourcentage, est définie par l'équation:

$$LOI = \frac{D_{O_2} \times 100}{D_{O_2} + D_{N_2}}$$

où  $D_{O_2}$  et  $D_{N_2}$  sont respectivement les débits volumiques d'oxygène et d'azote.

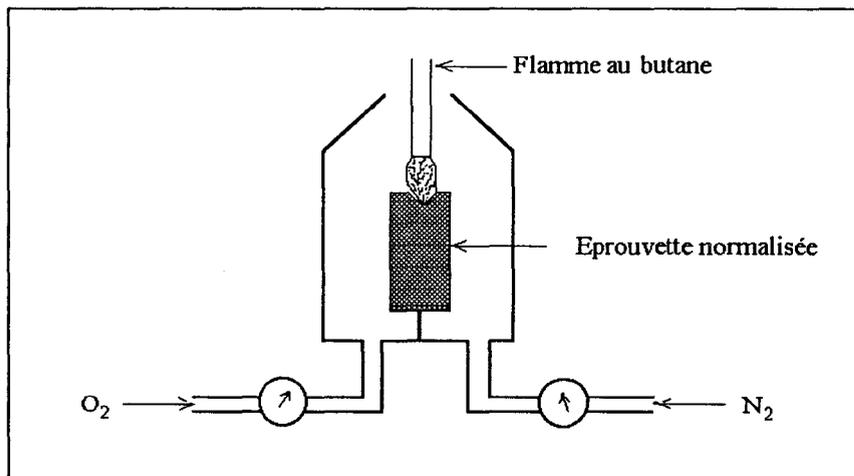


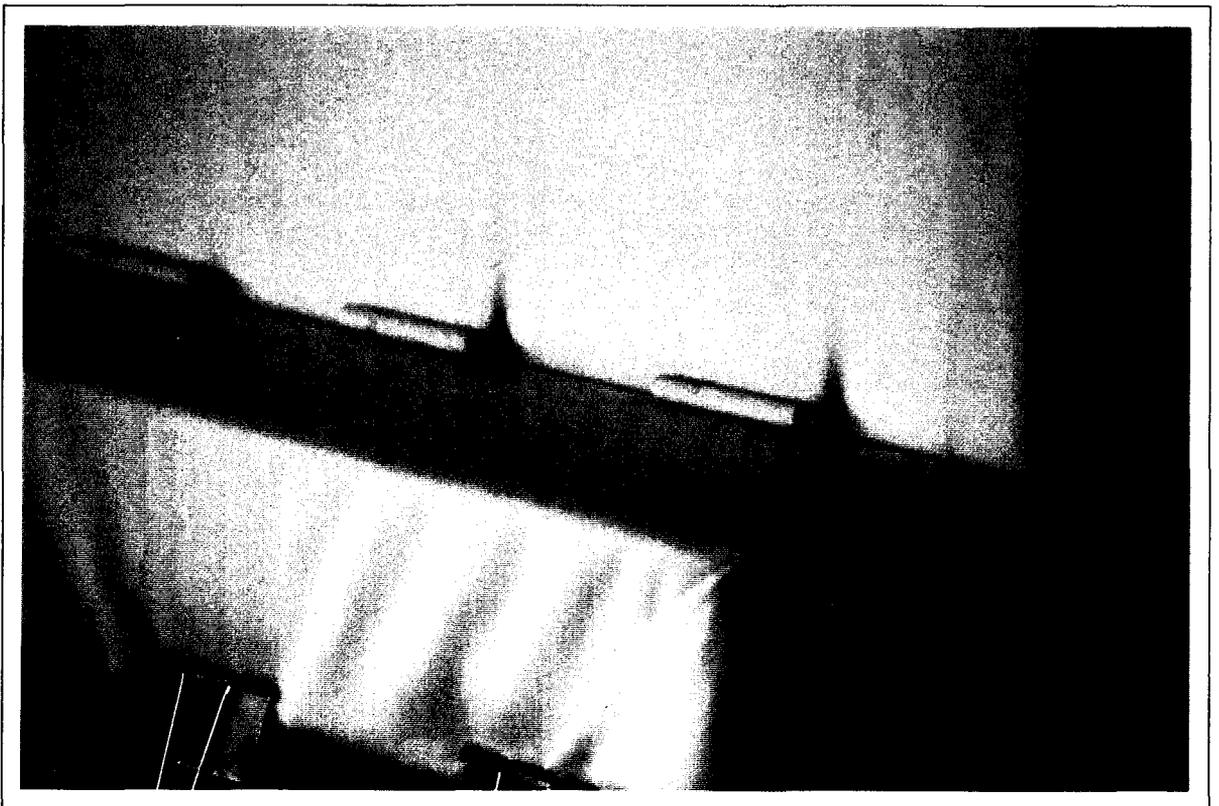
Figure 68 : Schéma de l'appareil servant à mesurer les Indices Limites d'Oxygène.

## **I.2 – EVALUATION DE LA FACILITE D'ALLUMAGE DES SIEGES REMBOURRES.**

**LES SOURCES D'ALLUMAGE ETANT LA CIGARETTE (norme NF D 60-011, BS 5852 source 0, ISO 8191-1) ET L'ALLUMETTE (norme NF D 60-012, BS 5852 source 1).**

Un siège rembourré, constitué d'un matériau de recouvrement et d'un garnissage (mousse de polyéther standard non-ignifugée et normalisée à densité de 24,60 kg/m<sup>3</sup>), est soumis soit à une cigarette en combustion (source 0) (cf. Figure 69), soit à une allumette représentée par un brûleur caractéristique de cette norme (source 1) (cf. Figure 70). La cigarette ou le brûleur sont posés à la jonction entre l'assise et le dossier d'un siège. Le temps d'application du brûleur est de 5, 10, 12, 15 ou 20 secondes.

Le test à la cigarette est caractérisé par le temps de la combustion de la cigarette et les dégâts occasionnés par celle-ci, c'est-à-dire la longueur, la largeur et la profondeur brûlées. Le test à l'allumette est caractérisé par le temps de référence qui précède l'inflammation de l'échantillon. Les temps s'expriment en secondes et les distances en centimètres. La dimension du revêtement à chaque essai est de 0,65 x 0,8 m<sup>2</sup>.



*Figure 69 : Test de facilité d'allumage sur siège rembourré. Source d'allumage : cigarette.*



*Figure 70 : Test de facilité d'allumage sur siège rembourré.*

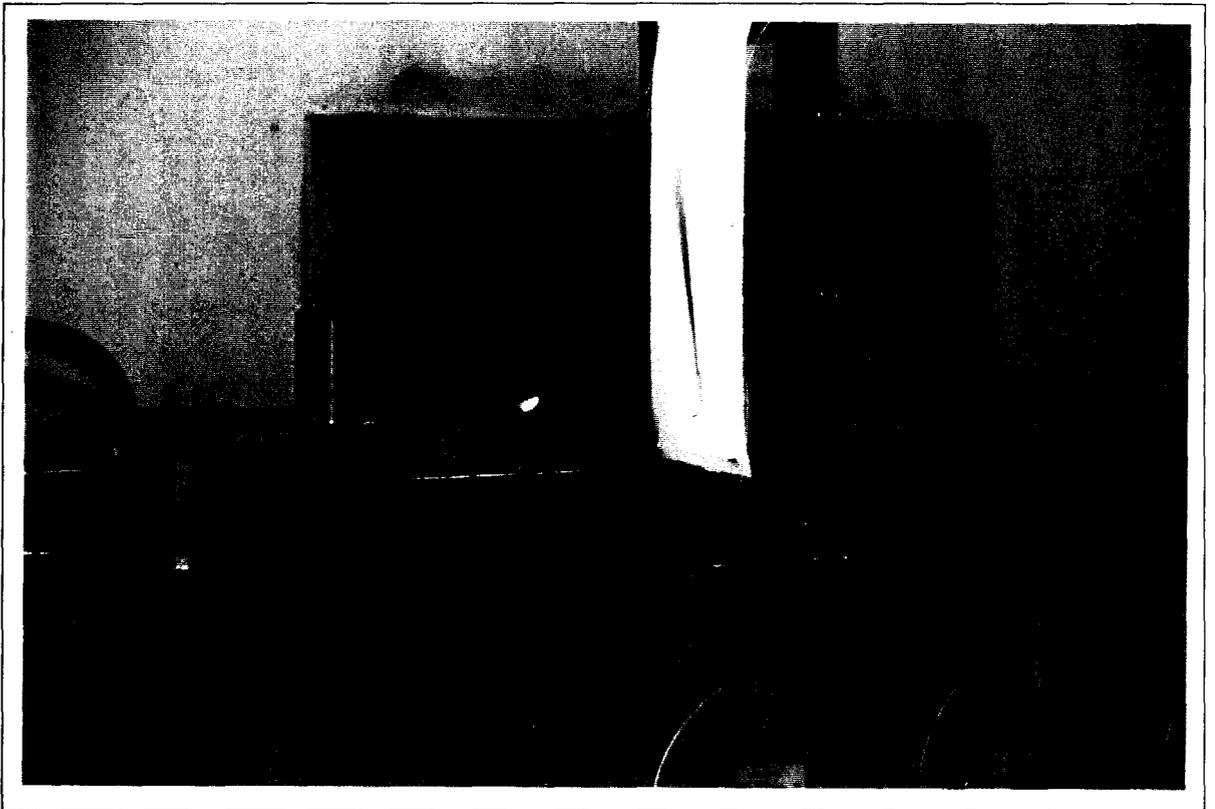
*Source d'allumage : allumette.*

### **I.3 – EVALUATION DE LA FACILITE D'ALLUMAGE D'EPROUVETTES ORIENTEES VERTICALEMENT (norme NF G 07-181, ISO 6940).**

Une flamme d'allumage provenant d'un brûleur spécifique est mise en contact avec une éprouvette textile, en position verticale (cf. Figure 71). Le temps nécessaire pour provoquer l'allumage est déterminé en calculant la moyenne des temps mesurés pour allumer l'étoffe. Les temps s'expriment en secondes.

Le temps maximum d'allumage des tissus est de 20 s.

Lorsque l'allumage ne se réalise pas, l'échantillon est caractérisé par une valeur numérique de 21 s. La dimension de l'éprouvette est de 0,08 x 0,2 m<sup>2</sup>.



*Figure 71 : Test de facilité d'allumage sur éprouvette orientée verticalement.*

#### **I.4 – DETERMINATION DES PROPRIETES DE PROPAGATION DE FLAMME SUR EPROUVETTE ORIENTEE A 45° (norme NF G 07-182).**

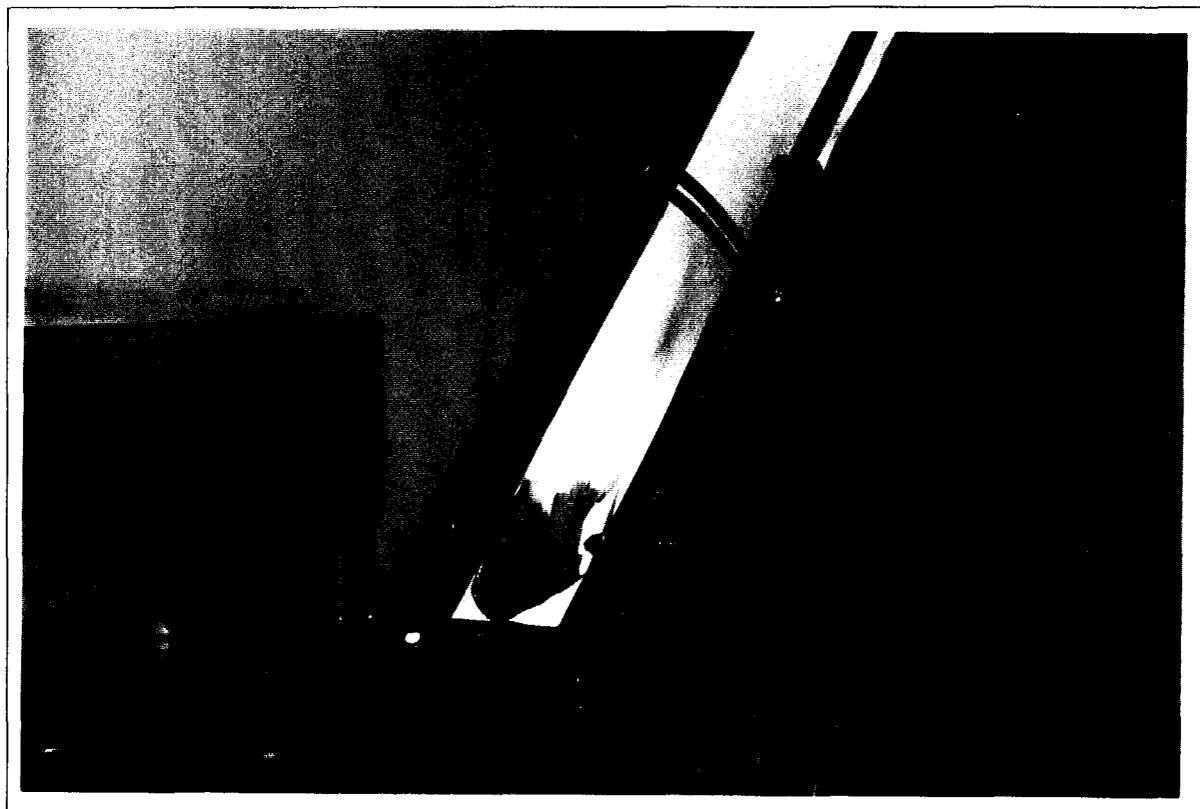
Ce test consiste en l'application d'une flamme, caractéristique de cette norme, sur la tranche d'une éprouvette orientée à 45° et la mesure de sa vitesse de propagation entre deux repères, distants de 50 cm (cf. Figure 72).

La vitesse, exprimée en cm/s, se calcule de la façon suivante :

$$V = \frac{50}{t}$$

avec t = durée de propagation de la flamme, exprimée en secondes.

La dimension de l'échantillon est de 0,16 x 0,6 m<sup>2</sup>.



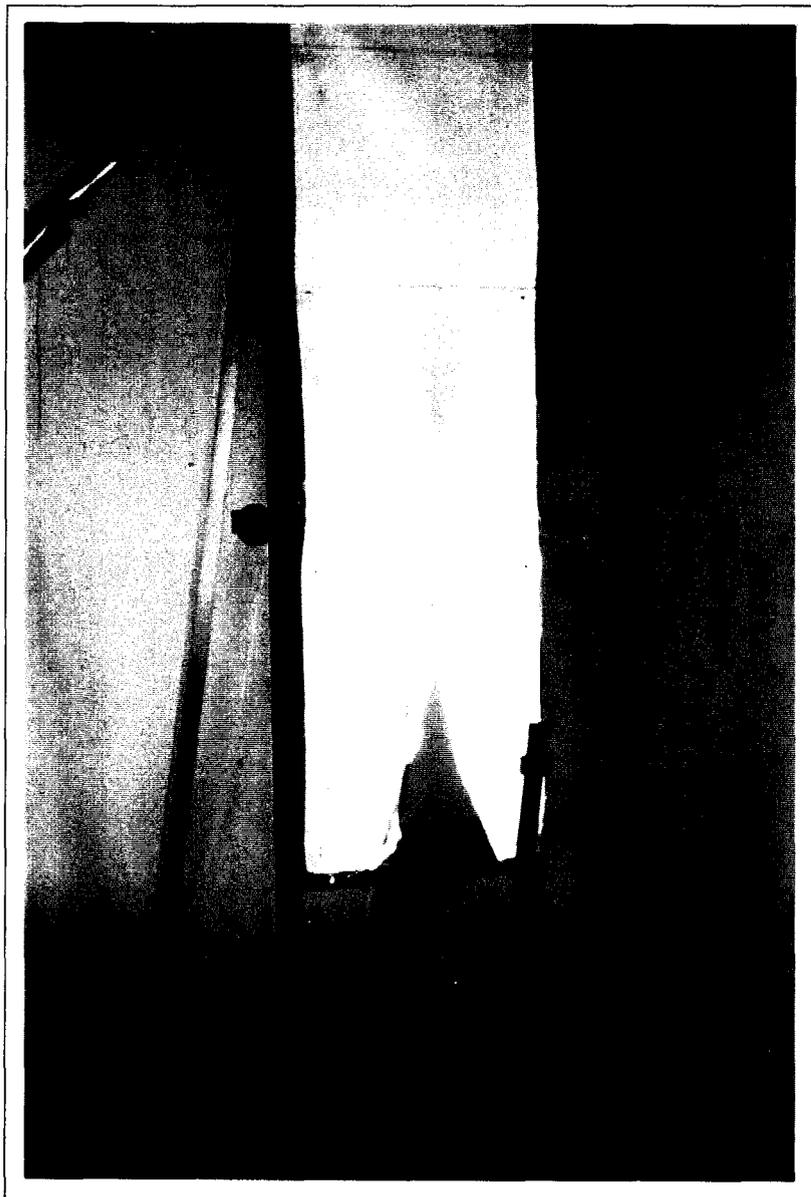
*Figure 72 : Test de propagation de flamme sur éprouvette orientée à 45°.*

## **I.5 – DETERMINATION DES PROPRIETES DE PROPAGATION DE FLAMME SUR EPROUVETTE ORIENTEE VERTICALEMENT (norme NF G 07-183, ISO 6941).**

Une flamme d'allumage, provenant d'un brûleur spécifique, est mise en contact avec la tranche d'une éprouvette placée en position verticale. Ce test consiste en la mesure du temps de propagation de la flamme jusqu'à des repères placés respectivement à 24, 39, 54 cm du bas de l'échantillon (cf. Figure 73).

Pour des commodités d'exploitation, ces temps de propagation sont transformés en vitesse et notées respectivement  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  et exprimées en cm/s.

La dimension de l'échantillon est de  $0,17 \times 0,56 \text{ m}^2$ .



*Figure 73 : Test de propagation de flamme sur éprouvette orientée verticalement.*

## II – TEST AU CALORIMETRE A CONE ANALYSE DES GAZ PAR I.R.T.F.

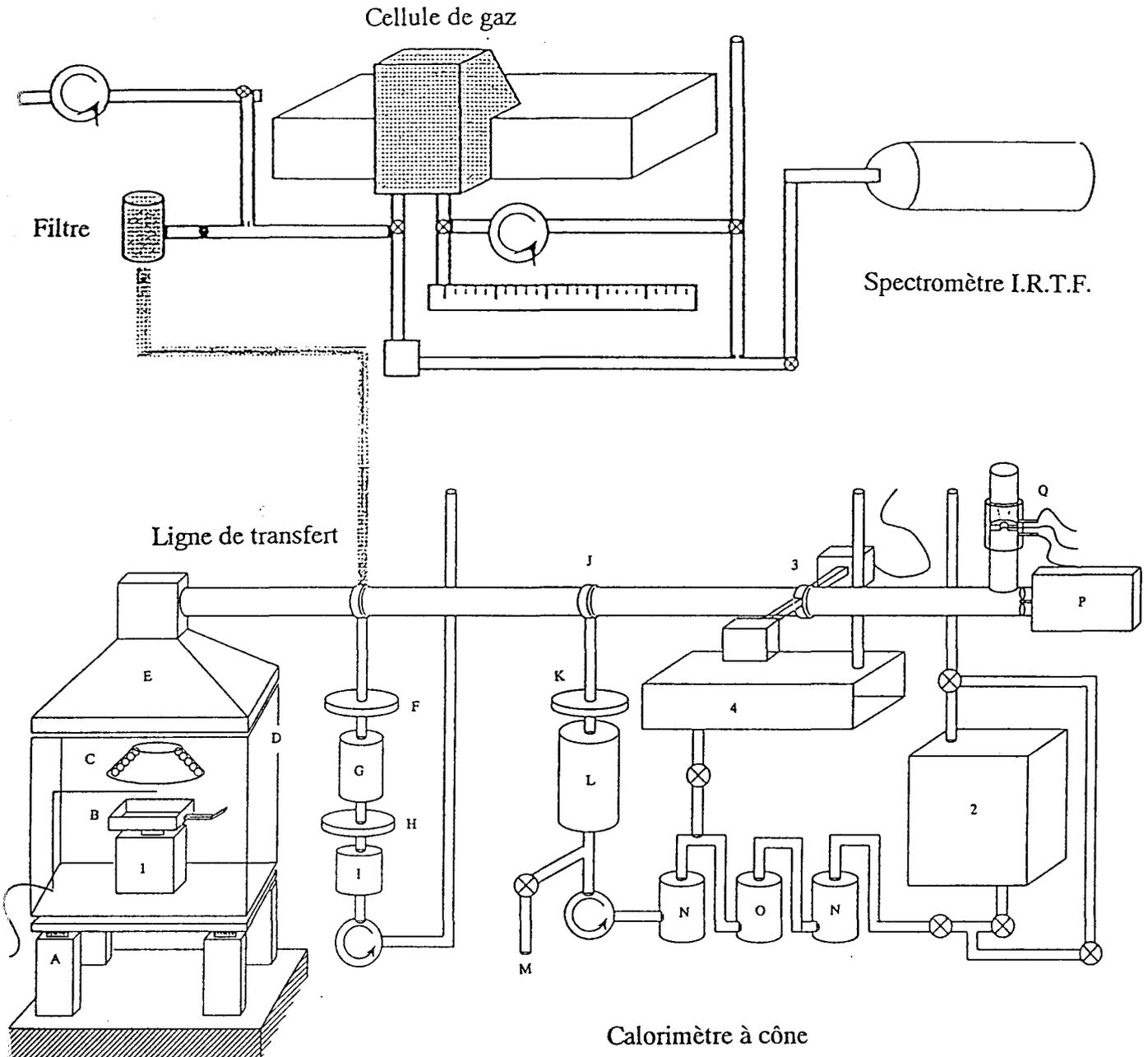
### II.1 – LE CALORIMETRE A CONE.

#### II.1.a – Description de l'appareillage.

Le calorimètre à cône est constitué [1, 2] :

- d'un four à tronc conique dans lequel est enroulée une résistance chauffante permettant de travailler à des flux thermiques variant de 10 à 110 kW/m<sup>2</sup>,
- d'une balance (montée sur une table anti-vibratoire) permettant de suivre la perte de masse au cours du temps,
- d'un porte-échantillon,
- de deux bougies qui fournissent une tension de 10 000 V afin de permettre l'ignition,
- d'un système d'évacuation des fumées avec une ventilation régulée,
- d'un analyseur paramagnétique d'oxygène,
- d'un analyseur de CO et CO<sub>2</sub>,
- d'un laser servant à mesurer l'opacité des fumées,
- d'un système d'exploitation contrôlé par ordinateur,
- d'un système de pompes, de débitmètres, de filtres, de pièges à gaz, de capteurs de pression, de thermocouples.

Dans la configuration du système installée au C.R.E.P.I.M., le calorimètre à cône est couplé à un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (cf. Figure 74) [3, 4].



A : Table anti-vibration  
 B : Echantillon  
 C : Résistances chauffantes  
 D : Vitre de protection  
 E : Hotte  
 F : Filtre à suie  
 G : Condensateur  
 H : Filtre de protection  
 I : Débit-mètre massique

J : Prise de gaz  
 K : Filtre principal  
 L : Piège froid  
 M : Purge  
 N : Silicagel  
 O : Chaux sodée  
 P : Ventilation  
 Q : Mesure de débit

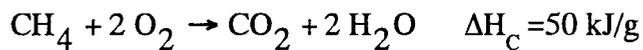
1 : Balance  
 2 : Analyseur d'oxygène  
 3 : Laser  
 4 : Analyseur CO et CO<sub>2</sub>

Figure 74 : Ensemble analytique associant le calorimètre à cône et I.R.T.F..

II.1.b – Principe de la mesure du débit calorifique [1, 5].

**- Principe d'Huggett [6] :**

Utilisons un exemple pour illustrer les calculs que nous allons effectuer. Soit la réaction de la combustion complète du méthane :



$$\text{donc : } m_{\text{CH}_4} = 1 \times M_{\text{CH}_4}$$

$$m_{\text{O}_2} = 2 \times M_{\text{O}_2}$$

$$\text{si } r_0 = \frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{CH}_4}}$$

et  $\Delta H_c$  = la chaleur de combustion de la réaction

$$\text{alors } E = \frac{\Delta H_c}{r_0} \tag{1}$$

où E est la chaleur libérée par gramme d'oxygène consommé par la combustion du méthane.

Dans ses travaux, Huggett a montré que la chaleur de combustion par gramme d'oxygène consommé est d'environ 13,1 kJ/g pour la plupart des combustibles et des matériaux. Une combustion incomplète et une variation du type de combustible n'ont qu'un effet mineur sur le résultat.

**- Calcul du débit calorifique [5] :**

En écrivant l'équation (1) sous la forme  $\Delta H_C \cdot m_{\text{comb}} = E \cdot m_{\text{oxygène}}$ , il apparaît que la simple connaissance de la masse d'oxygène consommée dans la réaction permet d'atteindre la chaleur mise en jeu (q), ou, si l'on rapporte le tout par rapport au temps, le débit calorifique (q'). Celui-ci s'exprime alors par la formule suivante :

$$q' = E(m'^{\circ}_{\text{O}_2} - m'_{\text{O}_2}) \quad (2)$$

avec  $q'$  = débit calorifique (kJ/s),

$m'^{\circ}_{\text{O}_2}$  = débit massique d'oxygène dans les conditions normales (constant pour un degré d'humidité fixe),

$m'_{\text{O}_2}$  = débit massique d'oxygène dans les gaz d'échappement variant en fonction du temps.

Le flux calorifique r.h.r. est déterminé par le rapport du débit calorifique sur la surface totale exposée de l'échantillon :

$$\text{r. h. r.} = \frac{E(m'^{\circ}_{\text{O}_2} - m'_{\text{O}_2})}{S}$$

**- Expression du flux calorifique en fonction des données fournies par les différents analyseurs du calorimètre :**

L'analyseur d'oxygène donne la fraction molaire d'oxygène  $X_{\text{O}_2}$  dans les produits volatils issus de la combustion. Or, on considère que les gaz entrant dans l'analyseur sont uniquement constitués d'oxygène et d'azote. En effet, avant d'être mesurés les gaz issus de la combustion sont filtrés, passent dans un piège froid et sont débarrassés de leur eau et du dioxyde de carbone (cf. Figure 74). La fraction molaire en oxygène s'écrit donc :

$$X_{O_2} = \frac{m'_{O_2} / M_{O_2}}{(m'_{O_2} / M_{O_2}) \times (m'_{N_2} / M_{N_2})} \quad \text{d'où} \quad m'_{O_2} = m'_{N_2} \cdot (M_{O_2} / M_{N_2}) \cdot \frac{X_{O_2}}{1 - X_{O_2}}$$

Le débit calorifique s'écrit donc :

$$q' = E \cdot m'_{N_2} \cdot (M_{O_2} / M_{N_2}) \cdot \frac{(X^{\circ}_{O_2} - X_{O_2})}{(1 - X_{O_2}) \times (1 - X^{\circ}_{O_2})} \quad (3)$$

Soit  $m'_a$  le débit massique d'air entrant dans le système d'analyse.

$$\text{On a} \quad n_a = n^{\circ}_{O_2} + n_{N_2}$$

$$m'_a / M_a = (m'^{\circ}_{O_2} / M_{O_2}) + (m'_{N_2} / M_{N_2})$$

avec  $n_a$  : nombre de moles du mélange entrant dans l'analyseur,

$m'_a$  : débit massique du mélange entrant dans l'analyseur,

$M_a$  : masse molaire du mélange entrant dans l'analyseur.

$$\text{d'où} \quad m'_a / M_a = \frac{m'_{N_2}}{M_{N_2}} \cdot \frac{1}{(1 - X^{\circ}_{O_2})}$$

En substituant cette équation dans l'équation (3),  $q'$  s'écrit :

$$q' = E \cdot m'_a \cdot (M_{O_2} / M_{N_2}) \cdot \frac{(X^{\circ}_{O_2} - X_{O_2})}{(1 - X_{O_2})} \quad (4)$$

Le débit d'air entrant  $m'_a$  n'est pas directement mesurable ; il est différent du débit de ventilation, car il faut tenir compte du facteur d'expansion des gaz  $\alpha$  et de la déplétion en oxygène qui n'affecte qu'une fraction de l'air entrant ( $\phi$  facteur de déplétion). Soit :

$$m'_e = (1 - \phi) \cdot m'_a + \alpha \cdot \phi \cdot m'_a \quad (5)$$

avec  $\alpha = 1,105$

$$\phi = \frac{(X^{\circ}_{O_2} - X_{O_2})}{X^{\circ}_{O_2} \cdot (1 - X_{O_2})}$$

Le dispositif installé sur le calorimètre à cône permet de déterminer le débit massique des gaz d'échappement ( $m'_e$ ) en appliquant la loi de Bernoulli. Ces gaz sont assimilés, en première approximation à un fluide incompressible s'écoulant en régime stationnaire. Le débit massique des gaz d'échappement ( $m'_e$ ) a pour expression :

$$m'_e = C \cdot \sqrt{\Delta P / T} \quad (6)$$

où C : constante d'appareillage,

$\Delta P$  : différence de pression entre l'entrée et la sortie du Venturi,

T : température en sortie du conduit d'évacuation.

Le débit calorifique s'écrit donc à partir des équations (4), (5) et (6) :

$$q' = E \cdot C \cdot \sqrt{\Delta P / T} \cdot 1,1 \cdot \frac{(X^{\circ}O_2 - X_{O_2})}{(1,105 - 1,5X_{O_2})} \quad (7)$$

Le débit calorifique est donc estimé grâce à deux mesures : le débit d'air à travers le conduit d'évacuation des fumées  $m'_e$  et la concentration en oxygène  $X_{O_2}$ .

#### II.1.c – Mesure de la consommation en oxygène.

Elle se fait par l'intermédiaire d'un analyseur paramagnétique d'oxygène. En effet, l'oxygène possède des propriétés paramagnétiques qui font que, dans un champ magnétique non uniforme, il sera attiré dans la direction du champ le plus fort.

La mesure va se faire par simple différence de pression entre les tubes d'arrivée et de sortie proportionnellement à la concentration en oxygène, après passage dans le champ magnétique.

#### II.1.d – Mesure du débit d'air.

La mesure est réalisée en sortie du conduit d'évacuation où sont placés deux capteurs de pression et un thermocouple. Le système est un tube de Venturi.

### II.1.e - Mesure de l'opacité des fumées.

La mesure de l'opacité des fumées se fait par l'intermédiaire d'un laser hélium-néon, le faisceau laser traverse le conduit d'évacuation des fumées. Le système de détection comprend une photodiode de compensation, recevant une intensité lumineuse de référence afin de maintenir le faisceau laser le plus constant possible, et une photodiode principale, captant le faisceau qui traverse le conduit.

Le volume de production de fumées VSP est calculé à partir du coefficient d'extinction spécifique déterminé par la mesure de l'atténuation de l'intensité du faisceau laser.

Le coefficient d'extinction est donné par la loi de Beer-Lambert (8) :

$$I = I_0 \exp(-kl) \quad (8)$$

avec  $l$  : la longueur du trajet optique (défini par le constructeur),

$I_0$  : l'intensité initiale du faisceau lumineux,

$I$  : l'intensité du faisceau lumineux après son passage à travers la fumée.

Le débit volumique des fumées peut s'écrire sous la forme (9) :

$$V' = \frac{m_e}{\rho(T)} \quad (9)$$

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

Dans l'expression (6), nous considérons 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.

Le volume de production des fumées s'exprime par la relation (10) :

$$VSP = V' \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \quad (10)$$

En combinant (8) et (10), nous obtenons (11) :

$$VSP = V'(1 - e^{-KL}) \quad (11)$$

## II.2 – INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (I.R.T.F.).

### II.2.a – Principe.

La relation permettant d'évaluer la concentration d'un produit en Infra-Rouge est communément appelée loi de Beer-Lambert et s'exprime suivant l'équation (1) :

$$A(\nu) = a(\nu) \cdot b \cdot c. \quad (1)$$

où

- $A(\nu)$  = absorbance au nombre d'onde  $\nu$ ,
- $b$  = largeur du trajet optique à travers l'échantillon,
- $c$  = concentration de l'échantillon,
- $a(\nu)$  = absorbance spécifique de l'échantillon au nombre d'onde  $\nu$ .

La loi de Beer-Lambert est souvent utilisée pour déterminer la concentration d'un composé absorbant dans l'I.R.. Une première étape consiste à calculer l'absorbance spécifique du composé pour des concentrations connues. La concentration inconnue peut ainsi être déterminée. Cette équation simplifiée (1) n'est valable que dans le cas d'un composé unique à analyser, ou si un seul composé absorbe à cette longueur d'onde particulière ( $\nu$ ). Elle ne peut être utilisée si plus d'un composé absorbe à la longueur d'onde retenue.

La méthode METHX développée dans le logiciel REGA est une méthode multicomposant qui permet la détermination des concentrations individuelles d'un certain nombre de composés présents dans un mélange.

L'absorbance totale de l'échantillon peut être représentée par la somme des absorbances individuelles de composés (2) :

$$A(\nu) = \sum_{j=1}^{j=n} a(\nu, j) \times b \times c(j) \quad (2)$$

- où  $A(\nu)$  = absorbance de l'échantillon au nombre d'onde  $\nu$ ,  
 $j$  = composé,  
 $a(\nu, j)$  = absorbance spécifique du composé  $j$  au nombre d'onde  $\nu$ ,  
 $b$  = longueur du trajet optique,  
 $c(j)$  = concentration du composé  $j$ .

Un panel de standard (des gaz purs) en concentrations connues permet d'évaluer les valeurs des  $a(\nu, j)$  pour chaque nombre d'onde  $\nu$  et chaque composé. Les concentrations des composés dans le mélange à analyser peuvent être calculées à partir des absorptivités  $a(\nu, j)$  ainsi déterminées.

Cependant, l'utilisation de la loi de Beer-Lambert n'est valable que dans le cas d'une variation linéaire entre l'absorption des composants et leurs concentrations. Il est donc nécessaire, pour certains composés (susceptibles d'être présents dans une large gamme de concentration), de réaliser des courbes de calibration de type polynomiale. Ces courbes sont calculées à partir de spectres, en différentes concentrations connues, d'un composé pur donné (ces courbes sont calculées après génération de la méthode, c'est-à-dire une fois le choix des 25 composés effectué).

La tableau 27 présente les caractéristiques de la méthode prises en référence dans cette étude.

régions (cm <sup>-1</sup> )			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
DEBUT	FIN		H <sub>2</sub> O	COHI	COL O	CO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> O H	13BU T	ISBU T	HCO NT	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	HCl	HCN	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	
1	726	802	S			S				I		S													I		
2	882	915	I			I				S			I		S			S	S								
3	916	969	I			I				I			S		I		I	I	I								
4	970	1064	I			I				I			I		I		S	I				S	S				
5	1200	1300	I																							S	S
6	1584	1615	I						S																		
7	1818	1931	I			I	S						I														
8	2002	2063	I	S		I																					
9	2149	2185	I		S	I				I																	
10	2187	2206	I	I		I				S																	
11	2740	2784	I								I					S	I			I				I		I	
12	2850	3002	I								S		I	S	I		I			S		I	I	S			
13	3208	3392					I			I		I	I		I		I	I	I			I	I		S		
concentration du standard de référence (ppm)			13,28 %	4990	105	13,9 %	298	50,5	25	54,3	100,7	29,9	75,5	74,7	75,1	350	103	109	100	30	100	97,2	50,9	1,118 %	26,7 %	30	
nombre de standards			7	9	8	12	11	1	1	1	6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
concentration mini			3,4%	1001	31.5	2958	28,9				0																
concentration maxi			23,46 %	10%	1001	20%	6962				1007																
ordre de correction			4	3	4	5	4				4																

### II.2.b. – Analyse qualitative et quantitative.

La méthode METHX utilise, pour quantifier les composés, une "analyse en région" (différente des méthodes classiques utilisant la hauteur ou l'aire des pics). Il n'est donc pas nécessaire d'isoler les bandes propres à chaque composant. Elle procède en deux étapes : une analyse qualitative suivie d'une analyse quantitative.

#### *– Analyse qualitative :*

La figure 75 montre le mode de fonctionnement du programme.

#### *– Analyse quantitative :*

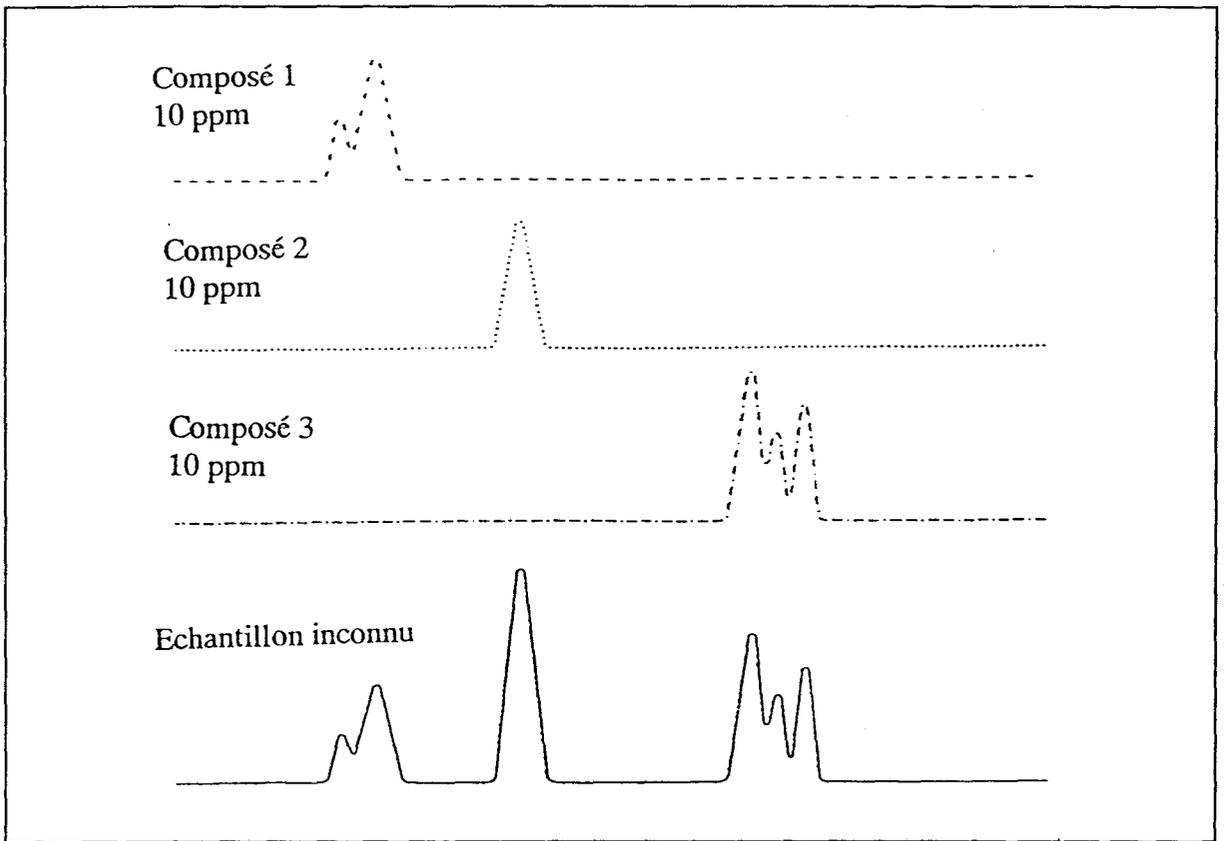
Le METHX calcule la concentration de chaque composé dans l'échantillon inconnu en "fittant" le spectre du composé pur au spectre de l'échantillon (cf. Figure 76). Ainsi, un facteur multiplicatif est affecté à chaque spectre de gaz pur présent dans le mélange inconnu.

Les facteurs sont alors multipliés par la concentration du gaz de référence pour évaluer la concentration dans le mélange (3) :

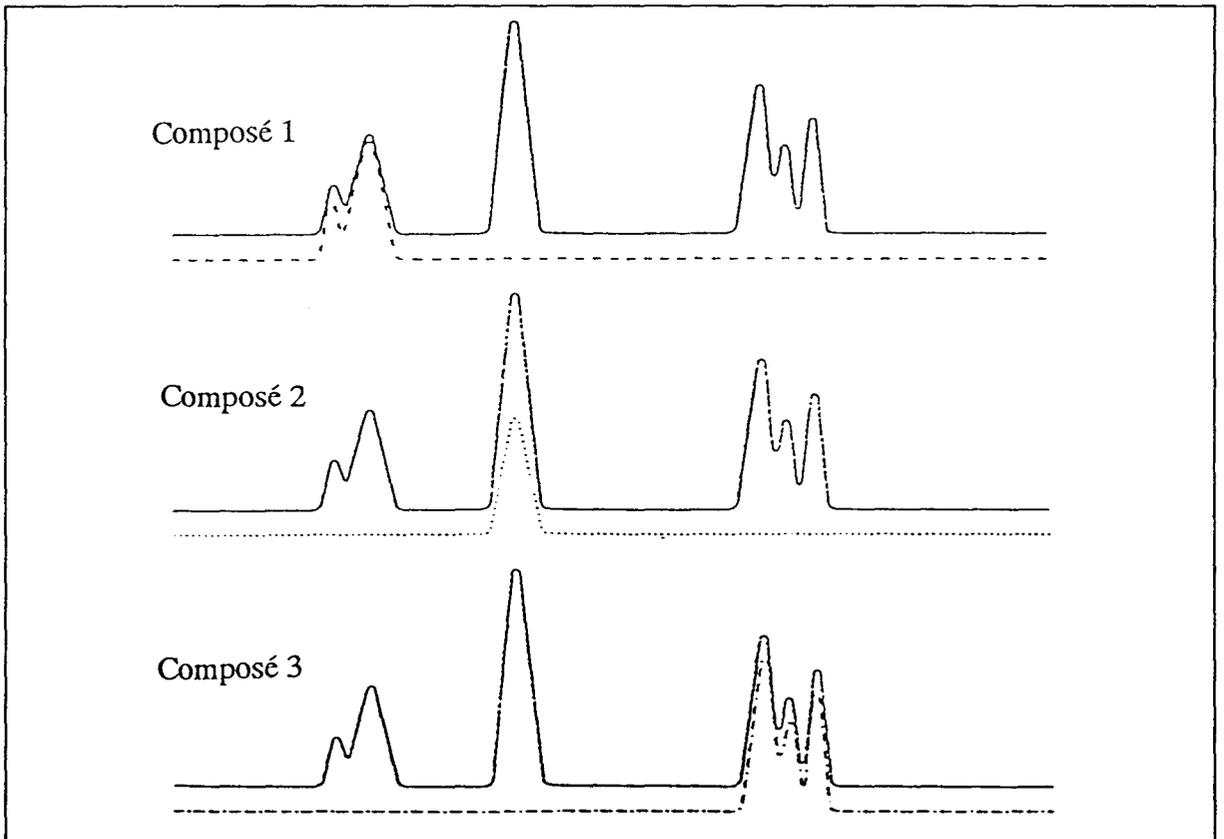
$$C_j = (\text{facteur}) \times (\text{concentration du composé } j \text{ pur}) \quad (3)$$

Il est donc possible de calculer un spectre synthétique à partir de la sommation des spectres des gaz purs affectés de leur facteur multiplicatif (cf. Figure 77).

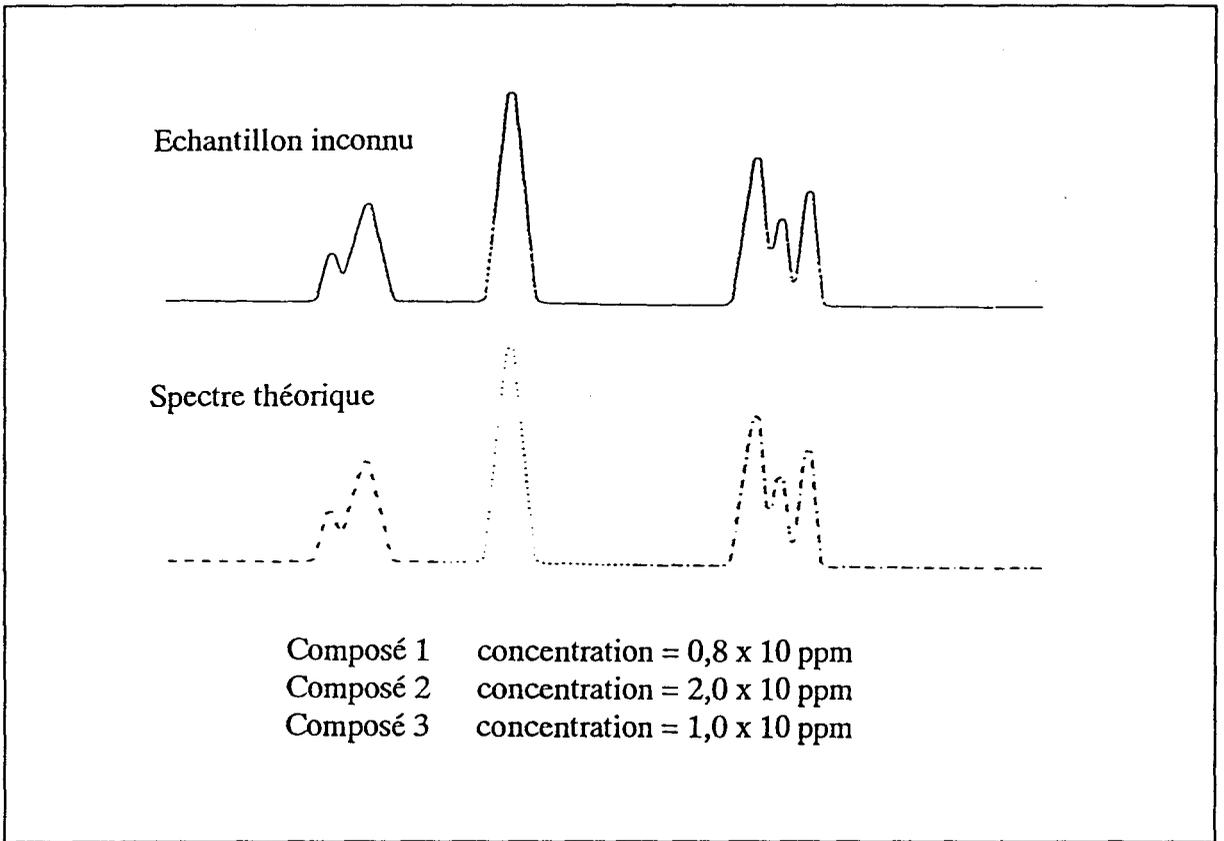
Dans le cas de l'existence d'un pic "non affecté" dans l'analyse qualitative, il résulte un spectre résiduel lorsque le spectre synthétique est soustrait. Toutefois, l'attribution de ce spectre résiduel est difficile, car il peut être représentatif d'un mélange gazeux dont les différents composants sont en faible concentration (cf. Figure 78).



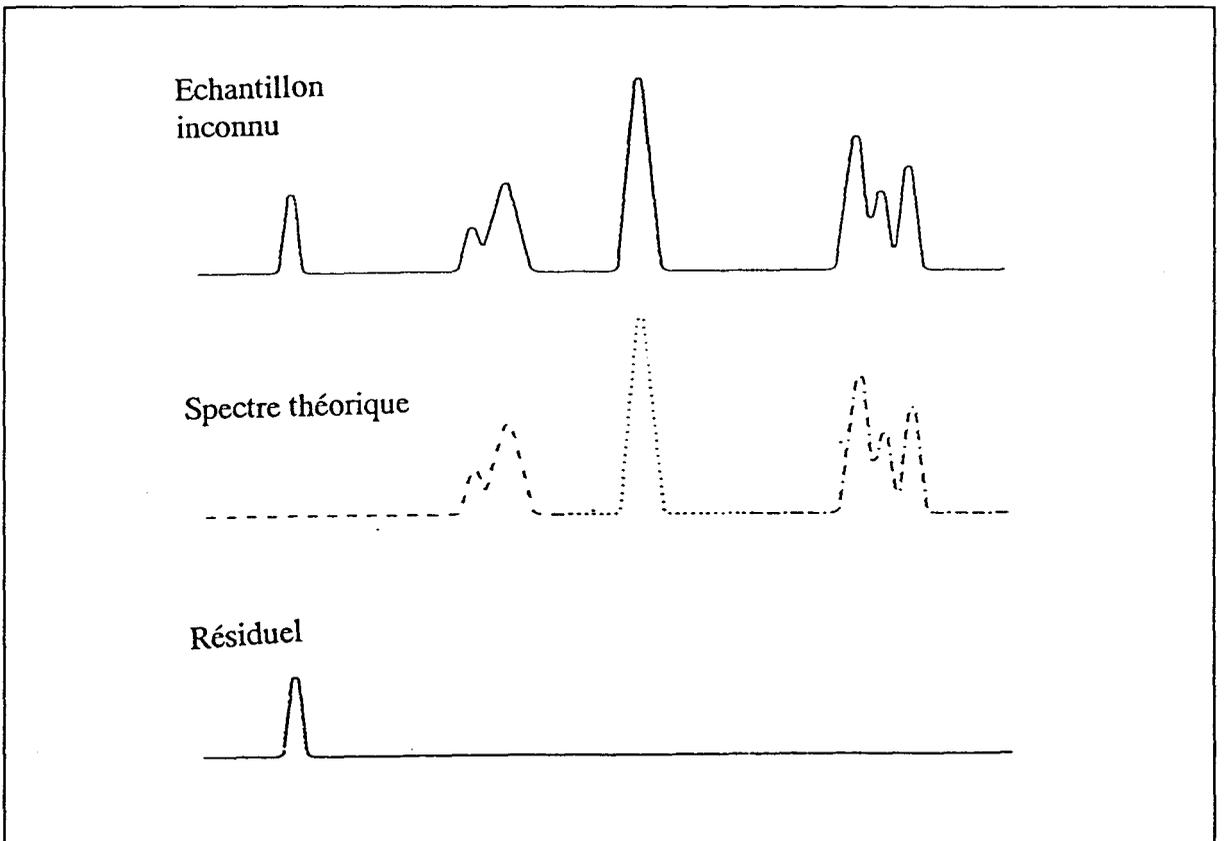
*Figure 75 : Analyse qualitative*



*Figure 76 : Analyse quantitative*



*Figure 77 : Analyse quantitative*



*Figure 78*

## II.3 – CONDITIONS OPERATOIRES.

### II.3.a – Le calorimètre à cône.

- Flux calorifique :  $25 \text{ kW/m}^2$ ,
- Orientation : horizontale,
- Flux d'extraction :  $0,024 \text{ m}^3/\text{s}$ ,
- Ignition : par électrode,
- Intervalle de mesure : 3 s.
- Fin de test : déterminée par le retour du pourcentage d'oxygène à 20,95 %.

### II.3.b – L'Infra Rouge à Transformée de Fourier (I.R.T.F.).

- Spectromètre : Nicolet 710,
- La ligne de transfert, la cellule de gaz et le filtre chaud de dépoussiérage sont maintenus à la température de  $183^\circ\text{C}$  afin d'éviter les problèmes de condensation,
- Pression dans le circuit : 650 torrs,
- Débit d'extraction : 20 l/mn,
- Longueur du trajet optique : 3,77 m,
- Volume de la cellule : 0,75 l,
- Résolution :  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,
- Intervalle de mesure : 10 s,
- Fin de test : déterminée par le retour du pourcentage d'oxygène à 20,95 % au calorimètre à cône.

### II.3.c – Les échantillons.

Les échantillons testés sont conditionnés à température de  $(23 \pm 3)^\circ\text{C}$  et dans une humidité relative de  $(50 \pm 5) \%$ .

Les dimensions des différents échantillons sont les suivantes :

- mousse :  $0,1 \times 0,1 \times 0,05 \text{ m}^3$ ,
- tissus :  $0,1 \times 0,1 \times 0,001 \text{ m}^3$ ,
- mousse / tissu :  $0,1 \times 0,1 \times 0,051 \text{ m}^3$ .

Avant d'exposer l'échantillon au four radiant du calorimètre, il faudra le placer sur une mince feuille d'aluminium, ceci afin d'éviter les risques de coulée hors du porte-échantillon lors de la combustion du matériau. Cette précaution est indispensable car toute coulée provoquerait une erreur non négligeable sur la mesure de la perte de masse.

#### **II.4 – REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.**

- [1] : V. Babrauskas, Fire and Mat., 8, 2, 1984, 81.
- [2] : J.F. Redfern, Information Technique, le calorimètre à cône, Stanton Redcroft.
- [3] : A. Marchal, R. Delobel, M. Le Bras, J.M. Leroy, Gordon Research Conference on Pyrolysis & Oxidative Degradation, Plymouth, NH, USA, 1993.
- [4] : A. Marchal, R. Delobel, M. Le Bras, Colloque National Matériaux : Science et Industrie, Paris, 1992.
- [5] : A. Marchal, R. Delobel, Réunion "Gis Ignifugation", 25 Janvier 1993.
- [6] : C. Huggett, Fire and Mat., 4, 1980, 6.

### III – ANALYSE THERMOGRAVIMETIQUE

#### III.1 – DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE.

- L'ensemble d'analyse thermogravimétrique (cf. Figure 79) est constitué de :
- une microbalance à four symétrique (Setaram MTB 10 – 8),
  - un régulateur de température (Setaram RT 300),
  - un interfaçage (K500 Keithley) relié à un ordinateur permettant d'enregistrer simultanément la perte de masse et la température de l'échantillon,
  - un ensemble de régulation des débits dans les deux tubes laboratoires permettant de s'affranchir de la poussée d'Archimède.

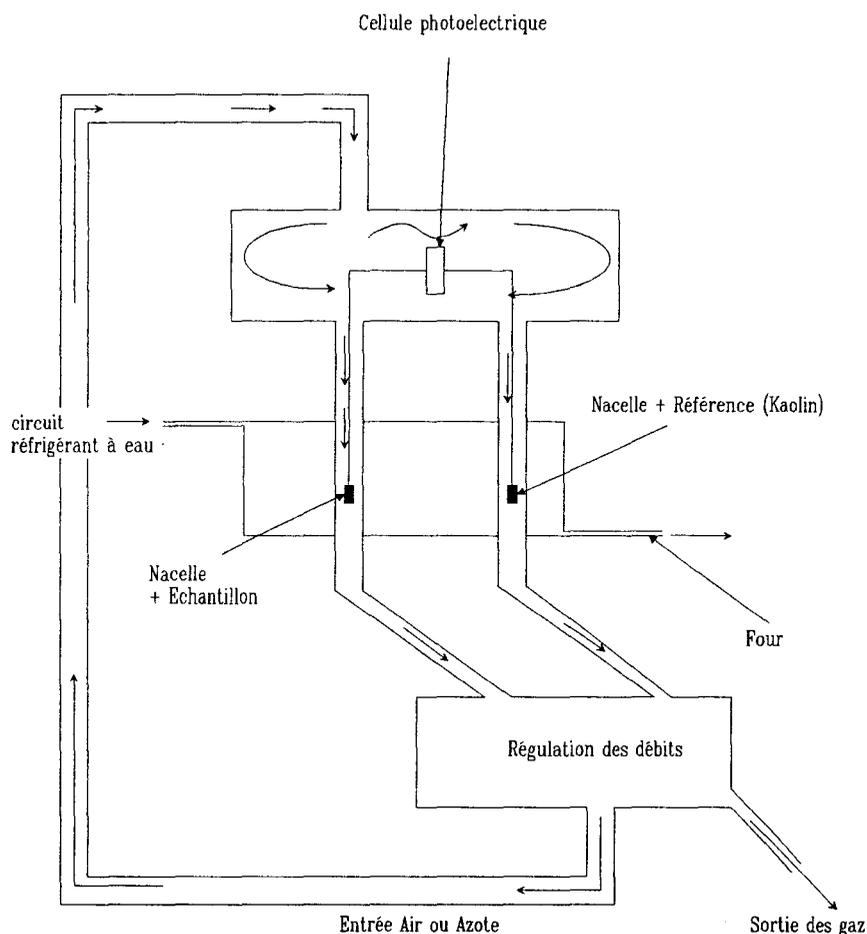


Figure 79 : Schéma simplifié de la thermobalance.

### III.2 – CONDITIONS D'ANALYSES.

Les analyses sont réalisées avec des vitesses de chauffe de 4, 5, 8, 10 et 13 °C/mn sous balayage d'air synthétique dont le débit est de  $5.10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s. Dans chaque cas, la masse de l'échantillon est de l'ordre de 15 mg et les échantillons sont déposés dans des nacelles en silice. Les vitesses de montée en température et la faible masse de l'échantillon ont été choisies pour que la température de l'échantillon puisse être considérée comme homogène dans tout son volume.

La précision sur les mesures de température est de  $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$  dans la zone  $20^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C}$  (zone dans laquelle la dégradation des formulations est étudiée). Les erreurs sur les mesures de températures sont estimées dans les conditions de l'analyse thermogravimétrique avec un thermocouple dans et hors de l'échantillon. Pour chaque vitesse de chauffe, la différence entre les thermocouples à l'intérieur et à l'extérieur de l'échantillon est  $\Delta T_{\text{moy}} = 1,25^{\circ}\text{C}$  avec un écart type de  $1^{\circ}\text{C}$ . Ces précautions sur l'exploitation des résultats expérimentaux sont impératives pour que ces derniers aient un sens et une réalité physique.

### III.3 – ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES.

L'acquisition des données s'effectue à l'aide d'un ordinateur interfacé à la thermobalance. Le système "Viewdac" (Keithley Instrument) pilote les conditions de l'analyse. Les fichiers des thermogrammes sont traités avec le tableur "Quattro Pro pour Windows" (Borland) pour la visualisation et la superposition des courbes. Les calculs cinétiques utilisant la méthode IKP sont réalisés à l'aide d'une application développée au laboratoire et écrite dans le langage de macrocommandes de "Quattro Pro pour Windows".

## IV- METHODE DES PARAMETRES CINETIQUES INVARIANTS

### IV.1 - CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION $E_{inv}$ ET DU FACTEUR PREEXPONENTIEL $A_{inv}$ .

Dans cette méthode, nous n'utilisons pas une seule loi cinétique mais un ensemble de fonctions données dans la littérature (cf. Tableau 19 page 90). Ceci présente l'avantage de ne pas faire d'hypothèse sur le type de dégradation du système. Nous supposons simplement que la vitesse de réaction  $d\alpha/dt$  dépend uniquement de  $\alpha$  (comme en conditions isothermes) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

avec  $k$  = constante de vitesse,

$$\alpha = \text{degré d'avancement de la réaction, défini par } \alpha = \frac{W_o - W_t}{W_o - W_f},$$

où  $W_o$  et  $W_f$  représentent respectivement les masses initiales et finales avant et après la dégradation du système.

Quand la dégradation du polymère a lieu dans les conditions de l'analyse thermogravimétrique,  $k$  ne reste pas constant et dépend de la température. Dans le but d'intégrer (1), on fait alors l'hypothèse que la loi d'Arrhenius est vérifiée :

$$k = A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (2)$$

où  $A_j$  et  $E_j$  représentent respectivement le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation.

Dans nos conditions d'analyse, la vitesse de chauffe est linéaire :

$$\beta_v = \frac{dT}{dt} = \text{constante} \quad (3)$$

La combinaison des équations (1), (2) et (3) donne l'équation différentielle suivante (4) :

$$\frac{d\alpha}{f_j(\alpha)} = \frac{A_j}{\beta_v} \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) dT \quad (4)$$

Différentes méthodes d'intégration de l'équation (4) peuvent être envisagées : la méthode d'Ozawa [1], la méthode d'Ozawa corrigée par l'algorithme de Flynn [2] et la méthode de Coats et Redfern [3]. Bourbigot et al. [4] ont montré que la méthode IKP est indépendante de la méthode intégrale utilisée pour calculer les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels. Mais cette méthode est sensible aux méthodes intégrales utilisées pour calculer les probabilités associées à chaque fonction cinétique. Et la méthode de Coats et Redfern permet de donner la meilleure discrimination du processus de dégradation.

La méthode d'intégration de (4) pour déterminer l'énergie d'activation apparente et le facteur préexponentiel apparent suit alors la méthode proposée par Coats et Redfern. Pour les  $i$ -ièmes points expérimentaux, les  $j$ -ièmes fonctions cinétiques  $f_j(\alpha)$  et les  $\nu$ -ièmes vitesses de chauffe  $\beta_\nu$ , nous obtenons (5) :

$$\log\left(\frac{g_j(\alpha_{iv})}{T_{iv}^2}\right) = \log\left(\frac{A_{j\nu}R}{\beta_\nu E_{j\nu}}\right) - \frac{E_{j\nu}}{2,3RT_{iv}} \quad (5)$$

$$\text{avec } g_j(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f_j(\alpha)}$$

En traçant la droite  $\log\left(\frac{g_i(\alpha_{iv})}{T_{iv}^2}\right)$  en fonction de  $1/T_{iv}$ , pour une vitesse de chauffe donnée  $\beta_\nu$  et une fonction de dégradation  $f_j(\alpha)$ , l'énergie d'activation apparent  $E_{j\nu}$  et le facteur pré-exponentiel  $A_{j\nu}$  peuvent être obtenus.

L'application de la méthode IKP repose sur l'étude de l'effet de compensation [5, 6]. La méthode de Coats & Redfern appliquée à plusieurs fonctions  $f_j(\alpha)$  implique des changements significatifs entre les énergies d'activation apparentes et les facteurs préexponentiels apparents. Pour chaque fonction  $f_j(\alpha)$ ,  $\log(A_{j\nu})$  est tracé en fonction de  $E_{j\nu}$ , et si un effet de compensation est observé, alors une relation linéaire définie par l'équation (6) est obtenue pour une vitesse de chauffe  $\beta_\nu$  donnée ( $1 < \nu < n$  où  $n$  est le nombre de vitesse de chauffe utilisé) :

$$\log(A_{j\nu}) = B_\nu + l_\nu E_{j\nu} \quad (6)$$

La signification de  $B_\nu$  et  $l_\nu$  a été discutée par Lesnikovich et al [7] et il a été démontré que :

$$B_\nu = \log(k_\nu) \quad (7)$$

$$l_\nu = \frac{1}{2,3 RT_\nu} \quad (8)$$

où  $k_\nu$  est la constante de vitesse invariante du système à la température  $T_\nu$ , les deux paramètres étant des caractéristiques des conditions expérimentales.

L'essence de la méthode est de trouver un faisceau de courbes (déterminé par l'effet de compensation) en faisant varier les conditions expérimentales (vitesses de chauffe  $\beta_\nu$ ) et de trouver les coordonnées du centre du faisceau, c'est-à-dire  $E_{inv}$  et  $A_{inv}$ . Ces coordonnées se trouvent dans un domaine ellipsoïdal que l'on déterminera à l'aide d'une droite [8] :

$$B_\nu = \log(A_{inv}) - E_{inv} l_\nu \quad (9)$$

En résumé, pour n vitesses de chauffe, n couples de valeurs ( $l_v$ ,  $B_v$ ) sont obtenus. En traçant  $B_v = f(l_v)$ , une droite d'équation  $B_v = \log(A_{inv}) - E_{inv} l_v$  est ainsi obtenue dont la pente, égale à  $-E_{inv}$ , donne l'énergie d'activation invariante et l'ordonnée à l'origine, égale à  $\log(A_{inv})$ , donne le facteur préexponentiel invariant du système.

#### IV.2 - CALCUL DES PROBABILITES ASSOCIEES A CHAQUE FONCTION DE DEGRADATION.

Les fonctions cinétiques  $f_j(\alpha)$  peuvent être discriminées en utilisant les valeurs des paramètres invariants obtenues ( $\log(A_{inv})$  et  $E_{inv}$ ). En ayant les n valeurs des i points expérimentaux de  $(\frac{d\alpha}{dT})_{iv}$ , la somme résiduelle des carrés de la dispersion pour chaque  $f_j(\alpha)$  et pour chaque vitesse de chauffe  $\beta_v$  peut être calculée par l'équation (10) [8, 9] :

$$(n-1)S_{jv}^2 = \sum_{i=1}^{i=n} \left| \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{iv} - \frac{A_{inv}}{\beta_v} \exp\left(-\frac{E_{inv}}{RT_{iv}}\right) f_j(\alpha_{iv}) \right|^2 \quad (10)$$

La fonction de dégradation la plus probable est choisie pour la valeur minimale de  $\bar{S}_j$ .

$\bar{S}_j$  est définie par l'équation (11) :

$$\bar{S}_j = \frac{1}{p} \sum_{v=1}^{v=p} S_{jv} \quad (11)$$

avec p le nombre de vitesses de chauffe utilisées.

La probabilité associée à chaque  $f_j(\alpha)$  peut être calculée en définissant le rapport suivant :

$$F_j = \frac{\bar{S}_j^2}{S_{\min}^2} \quad (12)$$

où  $\bar{S}_j^2 = \frac{1}{p} \sum_{v=1}^{v=p} S_{jv}^2$  et  $S_{\min}^2$  est la valeur moyenne de la dispersion résiduelle.

Le rapport  $F_j$  suit une distribution de Fisher F [10] :

$$q(F_j) = \frac{\Gamma(v)}{\Gamma^2(v/2)} \times \frac{F_j^{\frac{v}{2}-1}}{(1 + F_j)^v} \quad (13)$$

où  $v$  est le nombre de degrés de liberté pour chaque dispersion et  $\Gamma$  représente la fonction classique Gamma [10].

Il est intéressant de noter que la moyenne de la dispersion résiduelle et non la dispersion résiduelle simple a été choisie pour définir le rapport  $F_j$ , car la moyenne  $\bar{S}_j^2$  est un bon estimateur non biaisé de tous les  $S_{jv}^2$  [10]. Ce dernier donne donc une meilleure représentation statistique du processus.

Les probabilités de la  $j^{\text{ème}}$  fonction sont calculées dans l'hypothèse où les  $L$  fonctions cinétiques choisies sont décrites par un système d'évènements complets et indépendants :

$$\sum_{j=1}^{j=L} P_j = 1 \quad (14)$$

Nous obtenons donc :

$$P_j = \frac{Z_j}{\sum_{j=1}^{j=L} Z_j} \quad (15)$$

avec

$$Z_j = 1 - \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma^2\left(\frac{\nu}{2}\right)} \int_0^{F_j} x^{\frac{\nu}{2}-1} (1+x)^{-\nu} dx$$

### IV.3 – REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] : T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn, 38, 11, 1965, 188.
- [2] : J.H. Flynn, J. Therm. Anal., 27, 1983, 95.
- [3] : A.W. Coats & J.P. Redfern, Nature, 201, 1964, 68.
- [4] : S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras & D. Normand, J. Chim. Phys., 90, 1993, 1909.
- [5] : A.V. Nikoalev, V.A. Logvinenko & V.M. Gorbachev, J. Therm. Anal., 6, 1974, 473.
- [6] : J.M. Criado & M. Gonzales, Thermochim. Acta, 46, 1981, 201.
- [7] : A.I. Lesnikovich, S.V. Levchick & V.G. Guslev, Thermochim. Acta, 77, 1984, 357.
- [8] : A.I. Lesnikovich & S.V. Levchick, J. Therm. Anal., 27, 1983, 89.
- [9] : S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras Y. Schmidt & J.M. Leroy, Makromol. Chem., 74, 1993, 59.
- [10] : P.G. Hoel, Statistique Mathématique, Armand Colin, Paris, 1991.

