

N° d'ordre : 1499

50376  
1995  
25

juin 20103773

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE  
LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

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

par

**Nathalie ROSE**

**Ingénieur EUDIL Sciences des Matériaux**

ÉTUDE DE LA DÉGRADATION THERMIQUE ET DU  
COMPORTEMENT AU FEU DE RÉSINES ÉPOXYDES  
UTILISÉES DANS L'AÉRONAUTIQUE



D 030 063570 7

Soutenue le 14 Mars 1995, devant la Commission d'Examen

G. CAMINO	Président du jury et Rapporteur
J. M. JOUANY	Rapporteur
B. COSTES	Examineur
R. DELOBEL	Examineur
J. M. LEROY	Examineur
F. RIETSCH	Examineur



*A mon petit bout'chou Arthur*

*et à son papa*

*Je remercie Monsieur le Professeur J.M. LEROY, directeur du laboratoire Physicochimie des Solides à l'ENSCL de m'avoir accueillie dans son laboratoire ainsi que la Société AEROSPATIALE pour son soutien financier.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur G. CAMINO, Professeur à l'Université de Turin, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur et de présider ce jury.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur J.M. JOUANY, Professeur à l'Université de Rouen pour sa collaboration au cours de cette étude. Pour avoir accepté d'en être le rapporteur, je lui exprime ma grande reconnaissance.*

*J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur B. COSTES et Monsieur Y. HENRY, Ingénieurs à l'AEROSPATIALE (Centre Commun de Recherche Louis Blériot à Suresnes) et membres du jury pour avoir suivi ces travaux et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée.*

*Je remercie Monsieur F. RIETSCH, Professeur à l'Université de Lille d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire parti de ce jury.*

*Je suis tout particulièrement redevable envers Monsieur le Professeur R. DELOBEL, directeur du CREPIM (Centre de Recherche et d'Etude sur les Procédés d'Ignifugation des Matériaux), de l'aide qu'il m'a apportée au cours de l'élaboration de cette thèse.*

*Je remercie très chaleureusement Madame Y. LE TALLEC, Ingénieur au CREPIM, pour son aide précieuse et constante, ses conseils et sa sympathie, je l'assure de toute mon amitié.*

*J'associe également à ces remerciements, Monsieur M. LE BRAS, Ingénieur de Recherche et Monsieur S. BOURBIGOT, Maître de Conférence, pour l'expérience qu'ils m'ont transmise et pour leurs fructueuses discussions.*

*La toxicité des matériaux a été étudiée au Laboratoire de Toxicologie (Université de Médecine et Pharmacie de Rouen) par Monsieur M. GUERBET, Maître de conférence, je le remercie vivement pour son aide et sa contribution à la présente étude.*

*Les spectres RMN ont été réalisés avec l'aide de Monsieur B. REVEL, qu'il trouve ici témoignage de mes remerciements.*

*Je remercie enfin toute l'équipe du Laboratoire, notre secrétaire Isabelle SAMAIN, le personnel technique de l'ENSCL et tous ceux qui par leur bonne humeur et leur aide amicale ont facilité ces travaux, en particulier, Arnaud, Laurence, Xavier, Nathalie, Mireille, Christine, Véronique, Christelle et Muriel.*

## GLOSSAIRE

<b>TGMDA</b>	N,N,N',N' Tétraglycidyl-méthylène-dianiline
<b>DGEBA</b>	Diglycidyl-éther du bisphénol A
<b>DDS</b>	Diaminodiphénylsulfone
<b>DDA</b>	Dicyandiamide
<b>R01</b>	Résine industrielle
<b>R02</b>	Résine industrielle
<b>Py/GC</b>	Pyrolyse couplée à la chromatographie phase gaz
<b>IRTF</b>	Infrarouge à Transformée de Fourier
<b>MS</b>	Spectrométrie de masse
<b>HPLC</b>	Chromatographie liquide haute performance
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>TG</b>	Courbe thermogravimétrique
<b>DTG</b>	Courbe dérivée de TG
<b>DSC</b>	Analyse thermique différentielle
<b>IKP</b>	Méthode des paramètres cinétiques invariants
$\beta_v$	Vitesse de chauffe
$\alpha$	Degré de conversion
$f_j(\alpha)$	Fonction cinétique de dégradation
$E_{inv}$	Energie d'activation invariante
$A_{inv}$	Facteur pré-exponentiel invariant
$P_j$	Probabilité associée à une fonction $f_j(\alpha)$ donnée
<b>RPE</b>	Résonance Paramagnétique Electronique
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>IOL</b>	Indice d'Oxygène Limite à température ambiante
<b>r.h.r.</b>	Vitesse de dégagement de chaleur ("rate of heat release")
<b>t.h.e.</b>	Chaleur totale émise ("total heat evolved")
$t_{ig}$	Temps d'ignition ou temps d'inflammation
<b>V.S.P.</b>	VOLUME de production de fumées
<b>T<sub>éch.</sub></b>	Température mesurée sous l'échantillon lors d'un essai au calorimètre à cône
<b>T<sub>d</sub></b>	Température de front de dégradation
<b>X(t)</b>	Distance du front de dégradation au support
<b>CL50</b>	Concentration létale 50%
<b>TA</b>	Temps d'alerte
<b>TI</b>	Temps d'incapacitation
<b>Tr</b>	Temps de récupération

## **SOMMAIRE**

# SOMMAIRE

pages

INTRODUCTION GENERALE .....	1
-----------------------------	---

## CHAPITRE I.

### PRESENTATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX

I. LES RESINES EPOXYDES – GENERALITES .....	5
II. CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES THERMIQUES DES CONSTITUANTS ..	8
I.1. Caractérisation de la résine : TGMDA .....	8
II.2. Caractérisation du durcisseur : DDS .....	11
II.3. Caractérisation du durcisseur : la dicyandiamide DDA .....	14
III. POLYMERISATION DES RESINES EPOXYDES .....	19
III.1. Rappels bibliographiques des mécanismes de réticulation .....	19
III.2. Caractérisation des mélanges époxydes / durcisseur .....	25
III.2.1. Système TGMDA/DDS .....	25
III.2.2. Système TGMDA/DDA .....	33
III.2.3. Formulations industrielles .....	38
IV. CONCLUSION .....	38

## CHAPITRE II.

### ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DE RESINES EPOXYDES .....	40
II. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE .....	46
II.1. Comportement thermique des réticulats TGMDA/DDS et TGMDA/DDA .....	46
II.2. Influence de la composition et du cycle de cuisson du système TGMDA/DDS ....	47

II.3.	Etude des formulations industrielles .....	47
II.4.	Influence de l'oxygène .....	50
III.	ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES SYSTEMES EPOXYDES PAR LA METHODE DES PARAMETRES CINETIQUES INVARIANTS (IKP) .....	52
III.1.	Détermination des paramètres cinétiques invariants .....	54
III.2.	Distribution des probabilités associées aux fonctions cinétique .....	59
III.3.	Conclusion .....	61
IV.	CARACTERISATION DES RESIDUS SOLIDES ISSUS DU PROCESSUS DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES SYSTEMES EPOXYDES .....	62
IV.1.	Définition des températures caractéristiques .....	62
IV.2.	Caractérisation des résidus solides .....	63
IV.2.1.	Analyse élémentaire .....	63
IV.2.2.	Etude par spectroscopie I.R. ....	67
IV.2.3.	Etude par spectroscopie R.M.N. <sup>13</sup> C .....	73
IV.3.	Organisation des structures carbonées .....	79
IV.3.1.	Diffraction des R.X. ....	79
IV.3.2.	Etude par spectroscopie RAMAN .....	81
IV.3.3.	Etude par résonance paramagnétique électronique R.P.E. ....	83
IV.4.	Conclusion .....	87
IV.	CONCLUSION .....	88

**CHAPITRE III.**

**ETUDE DE LA DEGRADATION**

**DANS LES CONDITIONS "QUASI REELLES" DU FEU**

I.	INTRODUCTION .....	90
II.	EVALUATION DES PERFORMANCES RETARD AU FEU .....	94
III.	ETUDE AU CALORIMETRE A CONE .....	95
III.1.	Présentation et principe du test .....	95

III.2. Débit calorifique .....	97
III.3. Etude des profils de température $T_{éch}$ .....	107
III.4. Mesure de l'opacité des fumées .....	112
III.5. Perte de masse dans les conditions d'une combustion .....	114
III.6. Modélisation d'un front de dégradation .....	116
III.7. Conclusion .....	120
IV. ANALYSE ET TOXICITE DES EFFLUENTS GAZEUX ISSUS DE LA COMBUSTION DES SYSTEMES EPOXYDES .....	121
IV.1. Introduction .....	121
IV.2. Effets physiologiques de certains gaz dégagés lors des incendie .....	123
IV.3. Analyse des effluents gazeux par spectroscopie I.R.T.F. ....	126
IV.4. Etude toxicologique sur l'animal .....	132
IV.5. Conclusion .....	141
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	143
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	147
<b>ANNEXES</b> .....	157
A. METHODES DES PARAMETRES CINETIQUES INVARIANTS (IKP) ....	157
B. TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	161
<i>Bibliographie (Annexe)</i> .....	187

**INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

La recherche, sans cesse accrue, de l'allégement des structures et des performances techniques des matériaux utilisés en aéronautique a conduit à une augmentation particulièrement sensible de l'utilisation des polymères organiques sur appareils. Les matériaux organiques peuvent atteindre désormais jusqu'à plus de 20% en poids de certains avions comme l'AIRBUS A320 voire représenter la quasi intégralité des matériaux pour certains hélicoptères. Ils interviennent dans la plupart des parties structurales et d'aménagement. Si l'utilisation des matériaux organiques améliore certaines caractéristiques techniques (résistance en fatigue, à la corrosion), ils n'en constituent pas moins un facteur majorant de risque en cas d'incendie à bord.

Les accidents d'avions sont fort heureusement rares mais l'analyse des dernières catastrophes (Boeing 707 Saulx les Chartreux (1973); DC9 Cincinnati (1983); Boeing 737 Manchester (1985)) a montré l'implication des matériaux organiques dans la propagation du feu et dans le phénomène de flash-over (embrasement généralisé des gaz). Par ailleurs, la concentration des gaz et la fumée générée impliquent, sinon la mort, une partielle ou totale incapacité des passagers limitant sérieusement leur possibilité de survie par une rapide évacuation.

Par conséquent, la réglementation imposée par les autorités (FAA) a conduit à un considérable renforcement des exigences sécuritaires. Actuellement, les principaux objectifs visés, sont d'une part limiter la quantité de chaleur libérée par le processus de combustion (Heat Release) de façon à retarder le plus possible l'apparition du flash-over et d'autre part la réduction du niveau d'émissions de fumées, considérées comme un facteur de risque particulièrement aggravant.

Cette évolution vers une plus grande sécurité limite sérieusement l'utilisation de nombreux matériaux et impose une veille technologique et une recherche permanente. Cette veille conduit à entreprendre des études approfondies sur l'amélioration du comportement au feu de tous les matériaux utilisés dans les avions de transports. Ce qui nécessite en amont, une meilleure compréhension de leur processus de dégradation thermique dans la mesure où l'inflammabilité des polymères est la conséquence des phénomènes de dégradation thermique qui se produisent quand ces matériaux sont exposés à la chaleur.

Notre objectif est donc d'essayer d'établir des relations entre la structure/composition chimique des matériaux étudiés et leur comportement thermique. L'idée est de développer une méthodologie basée sur l'étude de systèmes modèles ( dont la chimie est connue) et d'étendre cette étude aux composites industriels. Le bénéfice attendu sera à terme de pouvoir sélectionner a priori, à partir d'outils analytiques classiques, le matériau qui aura le meilleur compromis global pour répondre à la réglementation et ceci en évitant les tests "screening" longs et coûteux.

Le présent travail est donc une approche physico-chimique à la compréhension de la dégradation thermique et au comportement au feu de résines époxydes thermodurcissables, à base du prépolymère TGMDA (tétraglycidyl-méthylène dianiline) et réticulées soit avec une diamine aromatique, le diaminodiphényl sulfone (DDS), soit avec la dicyandiamide (DDA). Ces résines époxydes sont très utilisées dans l'industrie aéronautique, elles constituent la matrice organique des matériaux composites hautes performances, à renforts fibreux (verre ou carbone), nécessaires à la fabrication de pièces structurales allégées.

Le mémoire comporte trois parties :

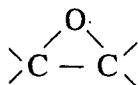
- une première partie est consacrée à la caractérisation des systèmes époxydes étudiés,
- la seconde partie aborde l'étude du comportement thermique des matériaux et la caractérisation des composés qui se forment au cours du processus de dégradation,
- en dernière partie, la dégradation dans les conditions "quasi réelle" du feu est étudiée.

**CHAPITRE I.**

**PRESENTATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX**

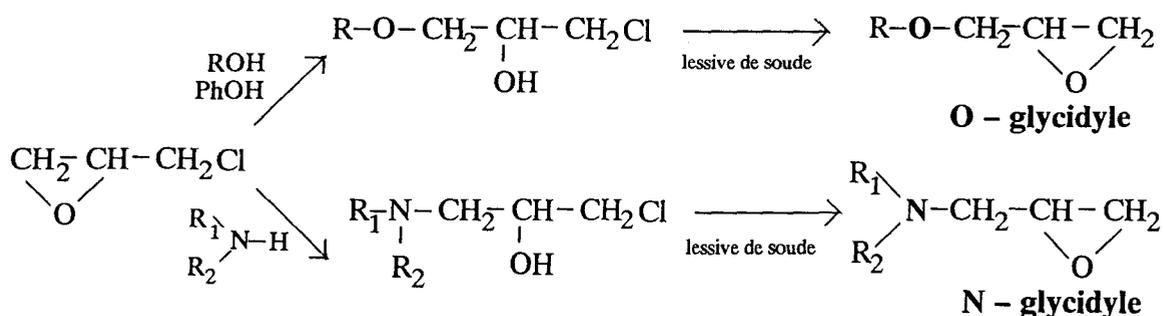
## I. LES RESINES EPOXYDES – GENERALITES

On appelle résine époxyde toute substance polymère contenant un ou plusieurs groupements époxydes (ou oxiranes) :



Le développement des résines époxydes commença juste avant la seconde guerre mondiale. En 1934, Schlack de l'IG-FARBEN INDUSTRIE déposa un brevet portant sur la préparation de dérivés à haut poids moléculaire à partir d'amines et d'époxydes polyfonctionnels [1]. Suivirent différents travaux dont ceux de Castan [2] sur la préparation de dérivés thermodurcissables pour la prothèse dentaire. Dès lors, les applications se multiplièrent et ce n'est qu'après la guerre, que les industries chimiques et pétrolières commencèrent la fourniture en grandes quantités de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène, de l'épichlorhydrine et d'autres époxydes à plus haute valeur ajoutée tels DGEBA (diglycidyl-éther de bisphénol A) puis beaucoup plus tard TGMDA (tétraglycidyl-méthylène dianiline). Depuis, leur production et leur développement n'ont cessé de croître. Aujourd'hui, elles constituent la base de nombreux adhésifs, peintures, et surtout des matrices de matériaux composites hautes performances nécessaires aux constructions aéronautiques et spatiales.

Le mode de synthèse le plus couramment employé pour la préparation des résines époxydes, consiste en une condensation de l'épichlorhydrine avec un dérivé hydroxylé de structure adaptée (par exemple le bisphénol A pour la synthèse de dérivés O-glycidylés type DGEBA) ou avec une amine primaire ou secondaire pour la synthèse de dérivés N-glycidylés tels TGMDA [3]. Cette étape est suivie d'une déshalohydrogénation en milieu sodé selon le schéma suivant:



La polymérisation des époxydes peut être effectuée par ouverture du cycle oxirane sous l'action de divers réactifs choisis selon le type de pièces à réaliser, la nature de l'application et les propriétés thermo-mécaniques souhaitées. Le *tableau 1* regroupe les principaux durcisseurs et quelques caractéristiques motivant les choix.

Durcisseurs	Caractéristiques
Amines aliphatiques	Polymérisation à température ambiante Faible viscosité initiale Réseau lâche - bas Tg
Amides aliphatiques	Réaction plus lente - Faible toxicité Augmentation de la durée de vie en pot
Amines aromatiques	Température de cuisson 120-180°C Densité de réticulation élevée - Toxique
Mercaptan	Réaction accélérée en présence d'amines
Phénols, Acides de Bronsted	Catalyse l'éthérification Bonne stabilité thermique Utilisation limitée
Anhydrides, Acides carboxyliques	Durée de "vie en pot" assez longue Exothermicité faible Température de cuisson 120-180°C Application aux matériaux de grands volumes
Cyanoguanidine et dérivés	Tg élevé Grande utilisation aéronautique Cinétique de polymérisation rapide

*Tableau 1 : Principaux agents de durcissement des résines époxydes.*

En pratique, les formulations industrielles ne sont que rarement réduites au seul couple binaire [résine–durcisseur]. Différents additifs sont généralement incorporés afin de faciliter la mise en oeuvre ou apporter certaines propriétés (catalyseurs, diluants, plastifiants, charges minérales, colorants, ignifugeants,...). De ces combinaisons judicieuses, d'un empirisme jalousement préservé, résultent le plus souvent des produits complexes désignés par des codes hermétiques, exemple : V108, 914, SX260, ...

La multiplicité des constituants compliquant considérablement une approche fondamentale, cette étude s'est portée sur deux systèmes constitutifs de nombreuses formulations de matrices de matériaux composites hautes performances: il s'agit des couples résine–durcisseur TGMDA/DDS (N-glycidyle / amine aromatique) et TGMDA/DDA (N-glycidyle / dicyandiamide).

## II. CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES THERMIQUES DES CONSTITUANTS.

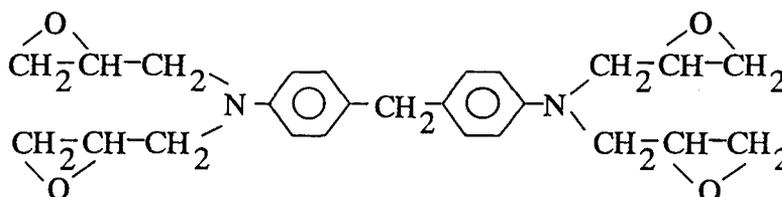
### II.1. CARACTERISATION DE LA RESINE : TGMDA

#### II.1.a. Propriétés :

La résine bis [ bis-(époxy 2,3-propyl)-amino-4 phényl ]-méthane est plus connue sous les appellations suivantes :

- TGMDA (appellation française) : N,N,N',N' tétraglycidyl-méthylène-dianiline
- TGDDM (appellation anglo-saxonne): N,N,N',N' tetraglycidyl-4,4' diaminodiphenyl methane

Elle correspond à la formule suivante :



Masse molaire = 422 g.mol<sup>-1</sup>

La résine TGMDA est un liquide visqueux jaune, elle est très soluble dans la plupart des solvants tels que le chlorure de méthylène, l'acétonitrile, le THF, faiblement soluble dans les alcools et insoluble dans l'eau. Plusieurs formes industrielles de ce produit sont disponibles (MY720, Lopox B 3302); elles se différencient par leur degré de pureté.

#### II.1.b. Caractérisation spectroscopique par I.R. :

La *figure 1* présente le spectre I.R. de la résine TGMDA.

La zone 3200–2800 cm<sup>-1</sup> fait apparaître un massif mal résolu caractéristique des vibrations de valence des groupements CH, CH<sub>2</sub>. Les vibrations de valence  $\nu_{C=C}$  des liaisons carbone-

carbone aromatiques absorbent fortement respectivement à 1612, 1586 et 1517  $\text{cm}^{-1}$ . La zone spectrale 1480–1000  $\text{cm}^{-1}$  présente de fortes absorptions attribuables aux vibrations de valence symétriques et antisymétriques de la liaison C–N à 1389 et 1234  $\text{cm}^{-1}$ ; et à des vibrations du groupe époxyde à 1359 et 1258  $\text{cm}^{-1}$ . Le cycle oxirane possède deux absorptions caractéristiques (vibrations de valence symétrique et antisymétrique de la liaison C–O) respectivement à 847 et 908  $\text{cm}^{-1}$ .

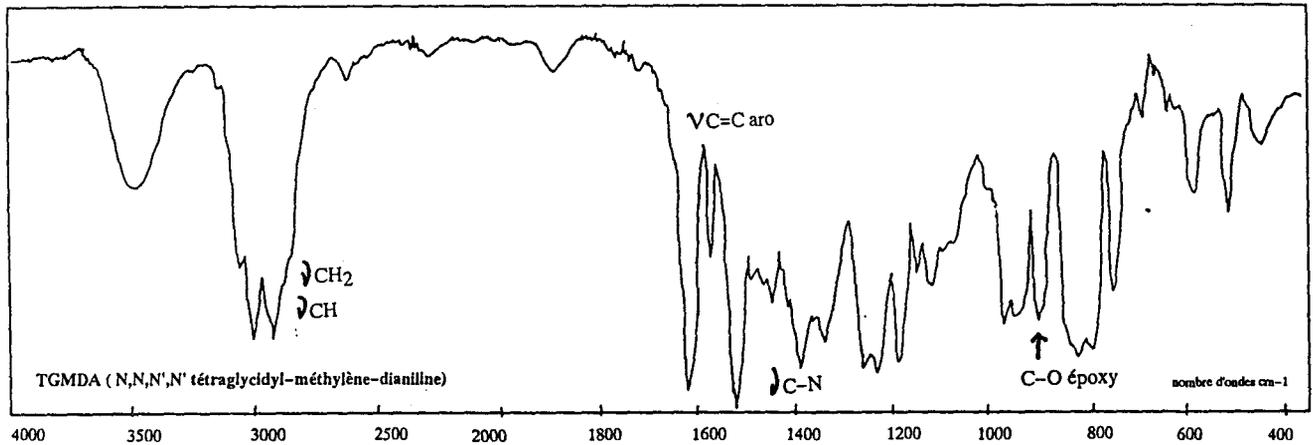


Figure 1 : Spectre I.R. de la résine TGMDA (Lopox B3002)

### II.1.c. Analyse thermique :

Les figures 2 et 3 présentent les courbes des analyses thermiques DSC et ATG de la résine époxyde TGMDA.

– L'analyse enthalpique différentielle (DSC) montre un pic exothermique entre 240°C et 300°C avec un maximum à 270°C. Cette exothermicité caractérise l'homopolymérisation de la résine. Anderson [4] a été le premier à montrer qu'une oxydation ne pouvait pas être la seule cause de l'exothermicité, en effet, une analyse DSC sous azote présente également un pic exothermique, et l'intensité de ce pic augmente avec le nombre de groupements époxydes terminaux. Plus récemment, l'étude par spectroscopie F.T.I.R. réalisée par Morgan et Mones [5] montre que la résine TGMDA subit une homopolymérisation entre 175°C et 250°C. Elle débute par une isomérisation des groupements époxydes et/ou une oxydation impliquant la formation de fonctions hydroxyles. Ces dernières réagissent avec les époxydes provoquant

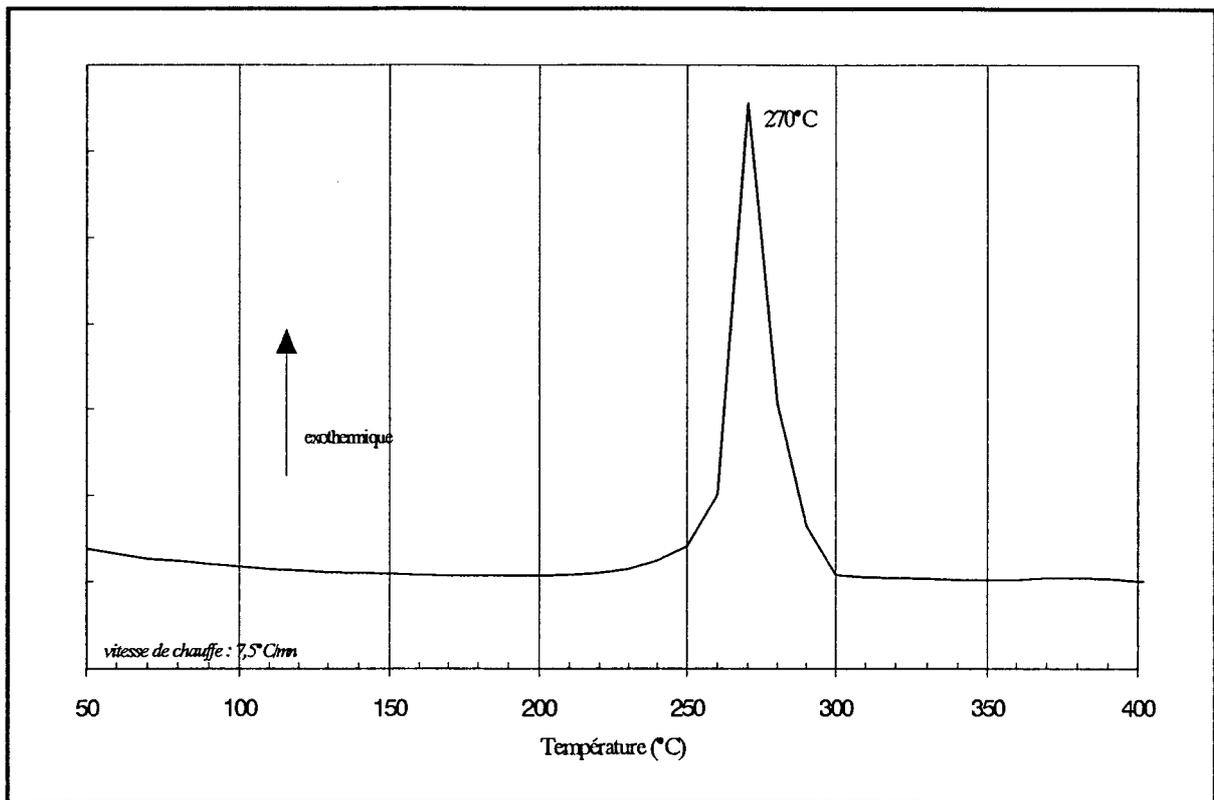


Figure 2 : Courbe DSC de la résine TGMDA

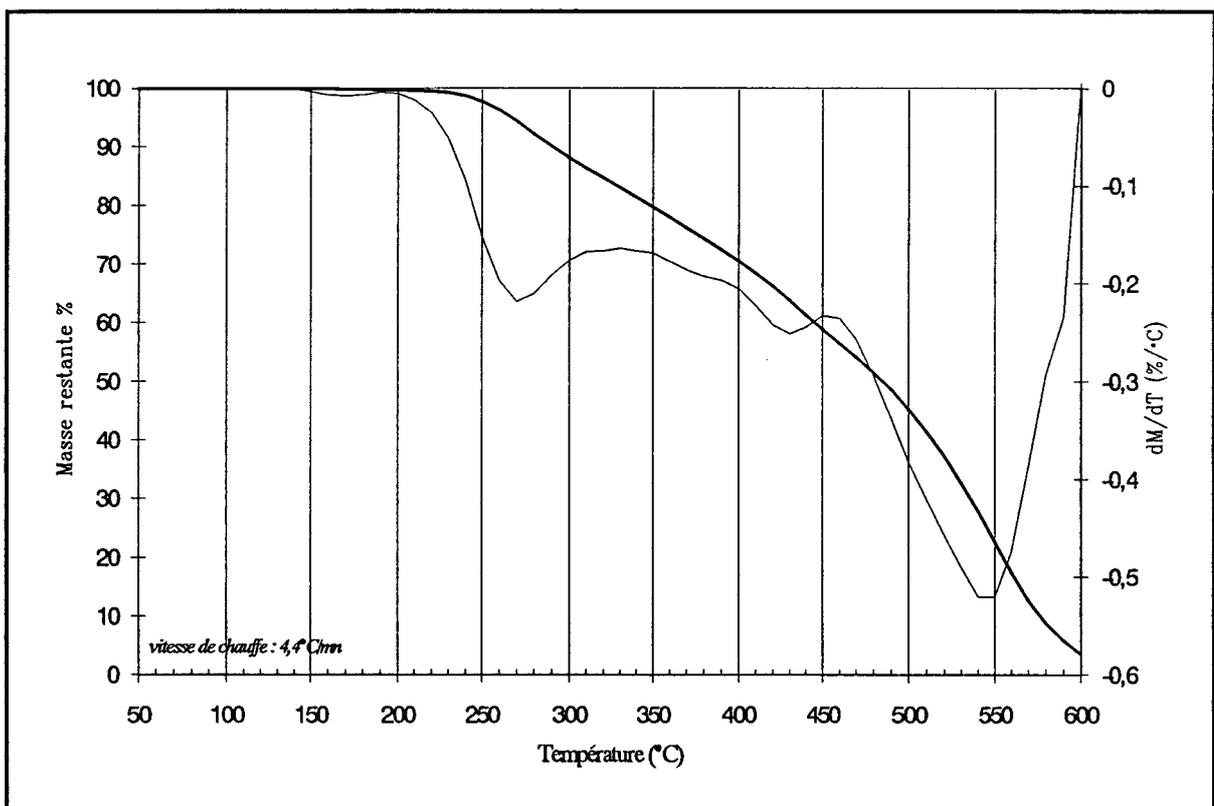


Figure 3 : Courbe ATG de la résine TGMDA

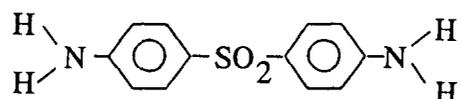
ainsi des réactions d'extension des chaînes par l'intermédiaire de liens éthers. La résine ainsi polymérisée se déshydrate vers 300°C. Ces travaux montrent également que la présence d'impuretés  $\alpha$ -glycols dans la résine commerciale et/ou la présence d'un catalyseur accélère l'homopolymérisation de la résine.

– L'analyse thermogravimétrique montre que la résine commence à se dégrader vers 240°C, température correspondant au début de la réaction d'homopolymérisation. L'exothermicité de cette réaction contribuerait à initier la dégradation de la résine, mais on observe une vitesse de perte de masse relativement lente.

## II.2. CARACTERISATION DU DURCISSEUR : DDS

### II.2.a. Propriétés :

Le durcisseur diamino 4,4' diphenylsulfone DDS est une diamine aromatique de formule :



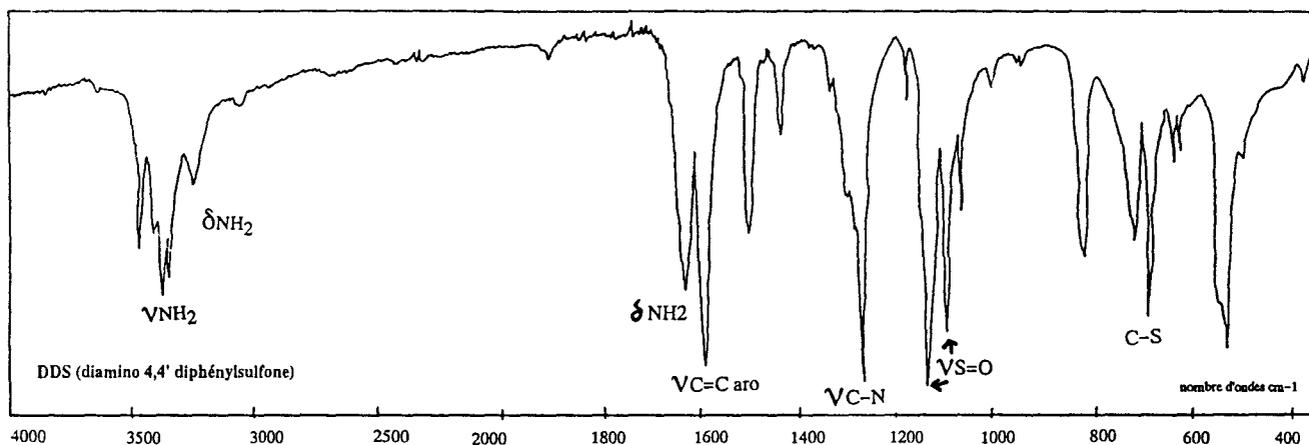
Masse molaire = 248 g.mol<sup>-1</sup>

DDS est un produit solide blanc, cristallisé, pratiquement insoluble dans l'eau, il se solubilise dans l'acétone, le chlorure de méthylène ou les alcools.

### II.2.b. Caractérisation spectroscopique par I.R. :

La *figure 4* présente le spectre I.R. de la DDS. Les absorptions dans la zone 3500–3000 cm<sup>-1</sup> sont relatives aux vibrations de valence  $\nu_{\text{NH}_2}$  de la molécule (3450 et 3375 cm<sup>-1</sup>). La bande à 3235 cm<sup>-1</sup> correspond plutôt à une harmonique de la bande de déformation (dans le plan)  $\delta_{\text{NH}_2}$  à 1617 cm<sup>-1</sup>. Les absorptions relatives à la liaison C–N se limitent à la seule bande de valence  $\nu_{\text{C-NH}_2}$  (à 1278 cm<sup>-1</sup>). La présence de groupes sulfones dans la molécule entraîne l'existence de deux absorptions fortes caractéristiques vers 1150 et 1100 cm<sup>-1</sup>

correspondant respectivement aux vibrations de valence  $\nu\text{S}=\text{O}$  symétriques et antisymétriques. La liaison C-S vibre vers  $693\text{ cm}^{-1}$ .



*Figure 4 : Spectre I.R. du durcisseur DDS*

### II.2.c. Analyse thermique :

Les figures 5 et 6 présentent les courbes d'analyses thermiques DSC et ATG de la DDS.

L'analyse enthalpique différentielle montre un premier pic endothermique à  $175^\circ\text{C}$  caractérisant la fusion du produit, suivi d'un deuxième pic endothermique à  $330^\circ\text{C}$ .

L'analyse thermogravimétrique caractérise principalement deux étapes dans le processus de dégradation. On observe en particulier, une perte de masse importante entre  $280^\circ\text{C}$  et  $330^\circ\text{C}$ . Les produits formés se dégradent ensuite avec une vitesse plus faible. La contribution de la réaction endothermique observée à  $330^\circ\text{C}$  semble limiter la dégradation qui est totale à  $600^\circ\text{C}$ .

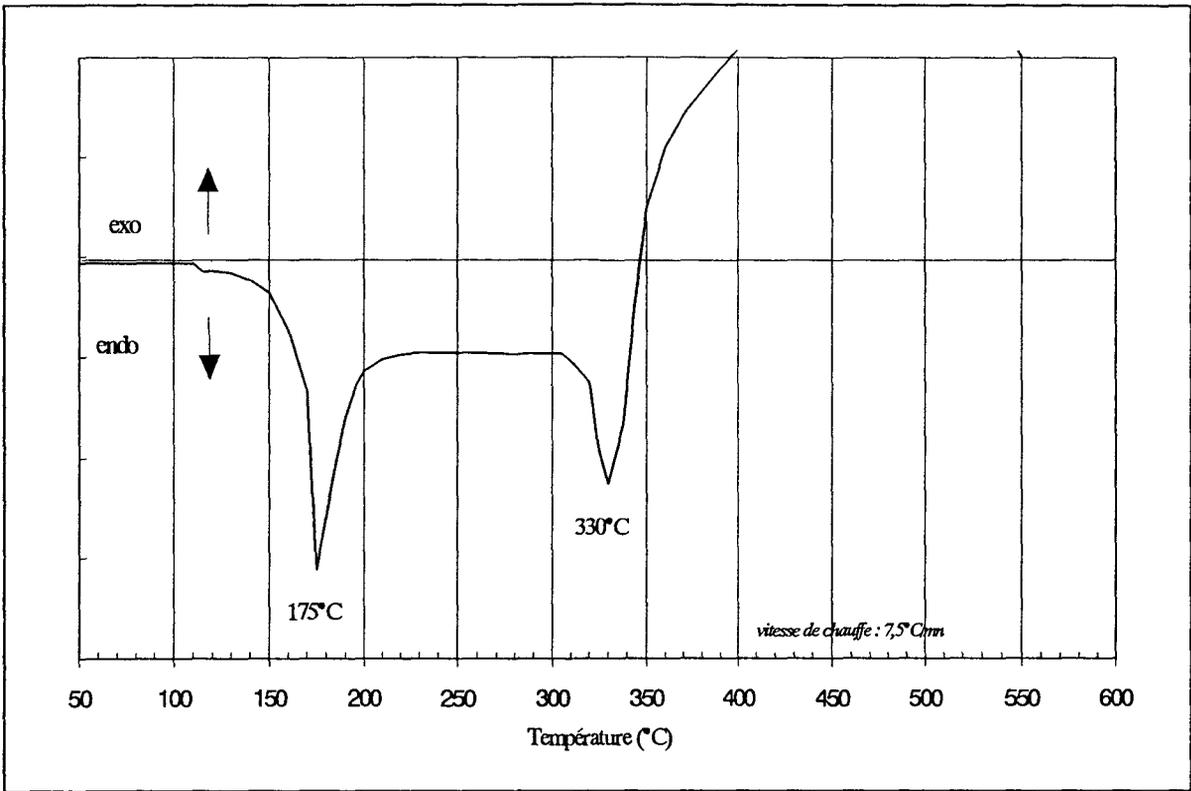


Figure 5 : Courbe DSC du durcisseur DDS

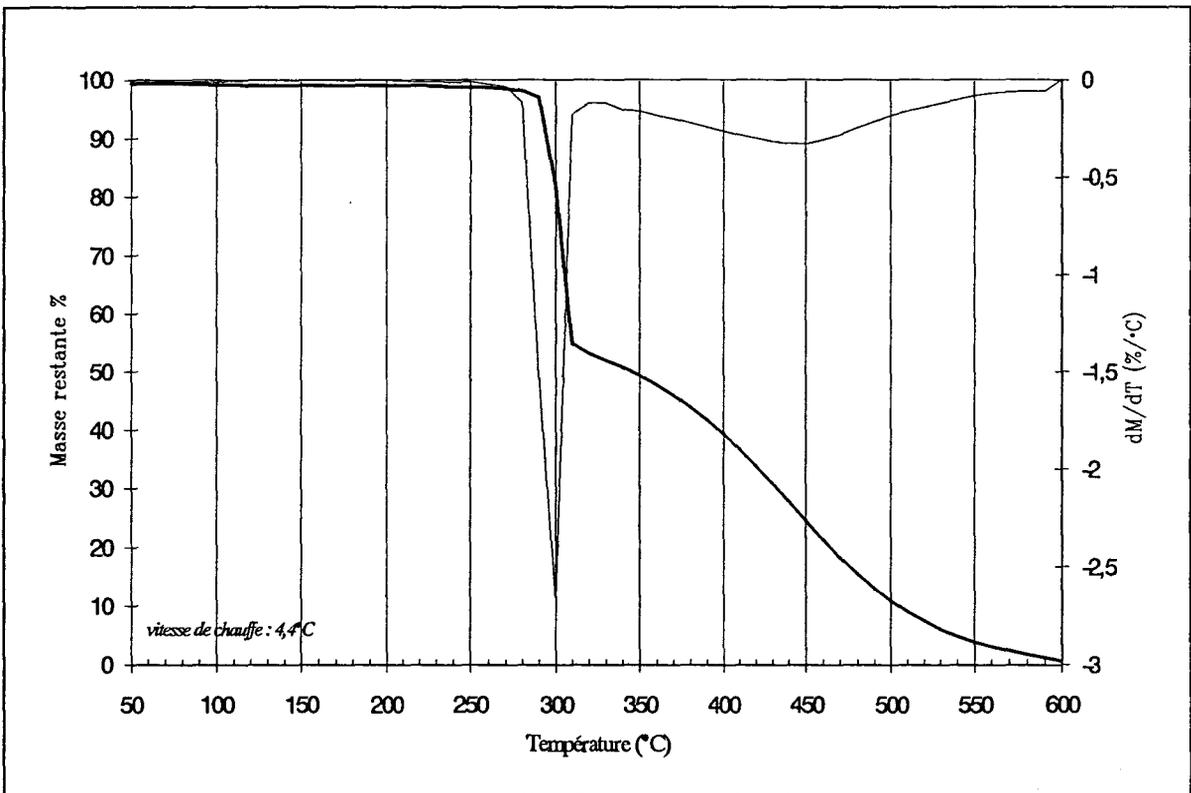


Figure 6 : Courbe ATG du durcisseur DDS

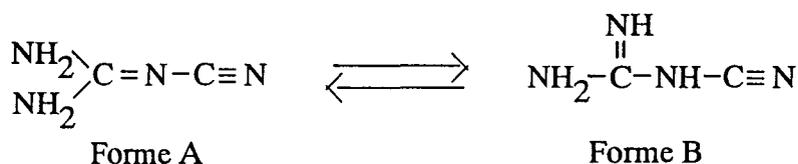
### II.3. CARACTERISATION DU DURCISSEUR : LA DICYANDIAMIDE DDA

#### II.3.a. Propriétés :

La cyanoguanidine est plus connue sous le nom de dicyandiamide, elle est utilisée comme agent réticulant ou durcisseur de la polymérisation haute température des résines époxydes.

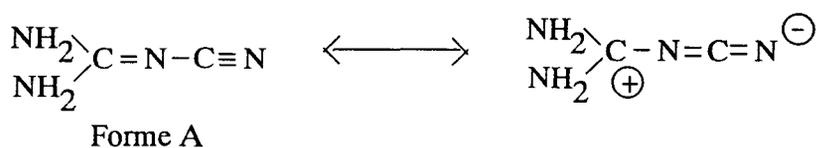
Abrégée communément en DDA ou DICY, la dicyandiamide a pour formule brute  $C_2H_4N_4$  correspondant à une masse molaire de  $84,08 \text{ g.mol}^{-1}$ . C'est un produit blanc cristallisé dont le point de fusion est compris entre  $208\text{--}218^\circ\text{C}$ . Sa solubilité est faible dans l'eau ou les alcools et nulle dans le benzène.

Selon les données de la littérature [6], ce composé peut exister sous différentes formes tautomères



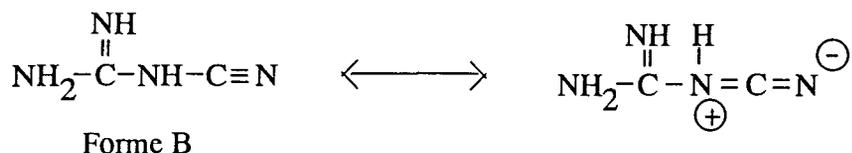
#### II.3.b. Caractérisation spectroscopique par I.R. :

Le spectre I.R. de la dicyandiamide est présenté *Figure 7*. Nous retrouvons les bandes de vibration attribuables aux principales fonctions chimiques de la DDA. On peut remarquer la présence des bandes de vibration des amines primaires ( $\nu\text{NH}_2$ ) vers  $3440\text{--}3160 \text{ cm}^{-1}$  et de déformation ( $\delta\text{NH}_2$ ) vers  $1640 \text{ cm}^{-1}$ . La bande vers  $1260 \text{ cm}^{-1}$  correspondrait à la vibration  $\nu\text{C-N}$ . Nous observons également vers  $2210\text{--}2160 \text{ cm}^{-1}$  un doublet caractéristique du groupement nitrile ( $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ), alors que normalement cette fonction nitrile se caractérise par une bande unique à  $2200 \text{ cm}^{-1}$ . Un tel doublet pourrait être dû à l'existence de liaisons conjuguées dans la molécule de DDA [7,8,9].



Le carbocation ainsi créé est relativement stable puisque voisin de groupes amino donneurs.

Avec la forme B de la DDA, la conjugaison est également possible mais elle fait cette fois intervenir directement le doublet de l'atome d'azote central.



Or, ce même type de conjugaison existe dans la cyanamide de formule  $\text{NH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$  dont le spectre infrarouge présente une bande unique caractérisant la liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  à  $2200 \text{ cm}^{-1}$ .

Cela nous conduit donc à émettre l'hypothèse que la DDA serait sous la forme B préférentiellement à température ordinaire et à l'état solide.

Une modification structurale de la DDA a été montrée par suivi FTIR in situ [8]. Une évolution du doublet à  $2200 \text{ cm}^{-1}$  vers un pseudo-singulet a été mise en évidence lorsque la température dépasse  $175^\circ\text{C}$ . Nous pouvons donc considérer que la dicyandiamide se trouve préférentiellement à température ambiante sous la forme B et au cours d'un chauffage progressif, passerait à la forme A à partir de  $175^\circ\text{C}$ .

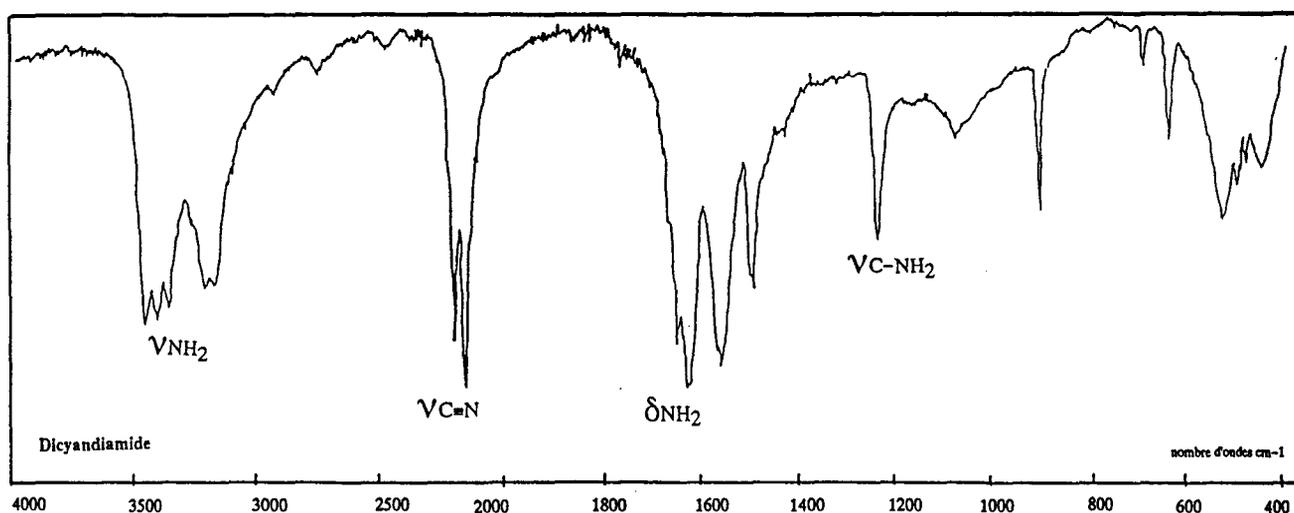


Figure 7 : Spectre I.R. du durcisseur DDA.



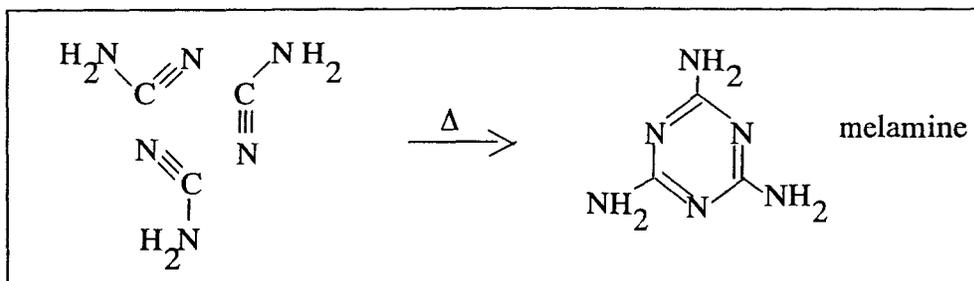


Schéma 2

Aux températures supérieures, il y a dégagement d'ammoniac et formation d'azines cycliques (schéma 3) [10].

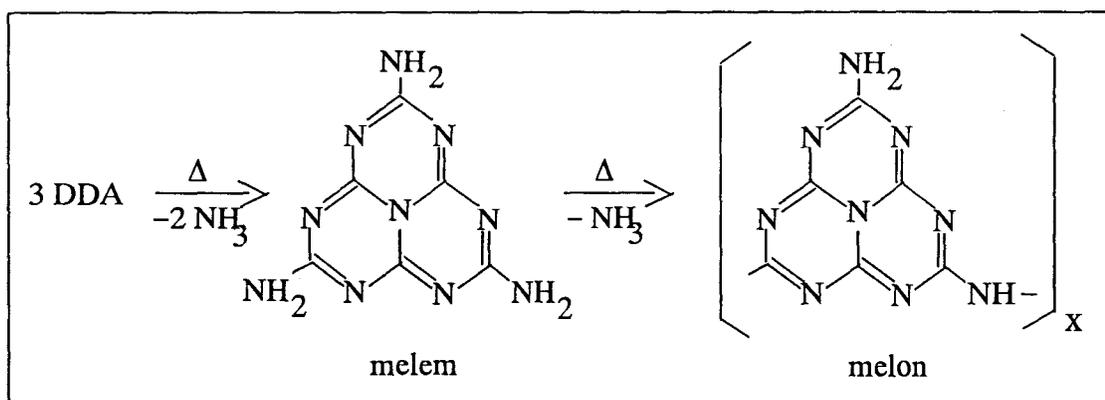


Schéma 3. [10]

Etant donné leur bonne stabilité thermique, la mélamine et le melon ont été proposés comme agent retardant de flamme [11,12]. En effet, le dégagement de  $\text{NH}_3$  peut permettre de réduire la combustion par dilution des gaz de combustion [10].

L'étude de la dicyandiamide nous a permis de montrer la complexité chimique de ce produit qui présente des fonctionnalités différentes selon la température.

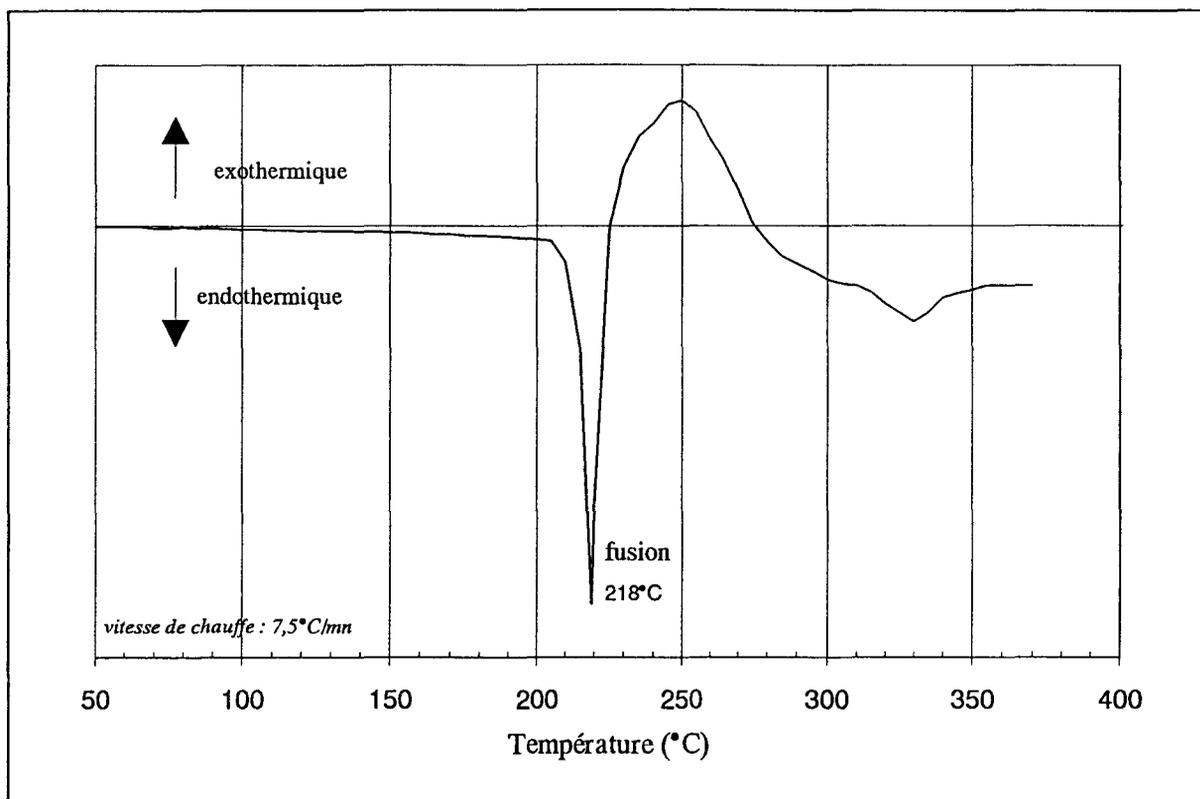


Figure 8 : DSC de la dicyandiamide

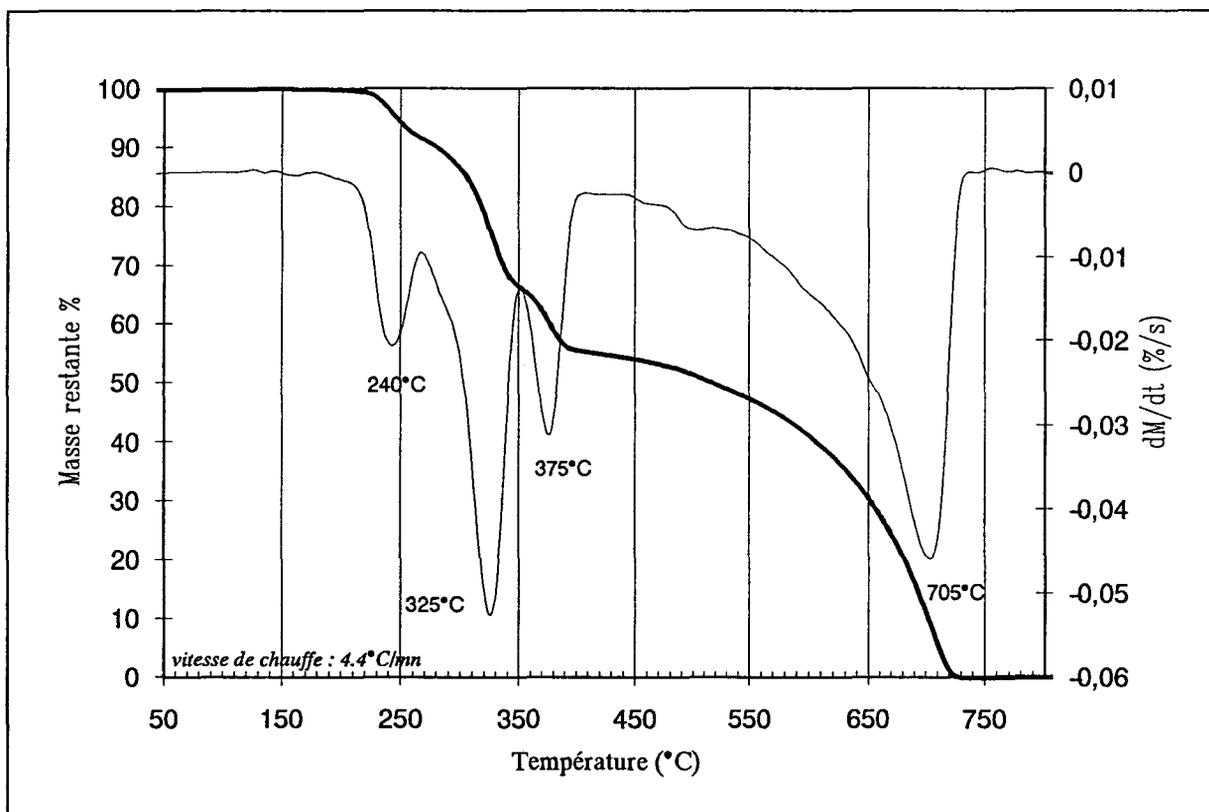


Figure 9 : ATG sous air de la dicyandiamide.

### III. POLYMERISATION DES RESINES EPOXYDES

#### III.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES DES MECANISMES DE RETICULATION

##### III.1.1. Système TGMDA/DDS

L'étude de la polymérisation du système TGMDA/DDS a été abordée par de nombreux auteurs [5,13,14]. Nous rappellerons brièvement le mécanisme réactionnel.

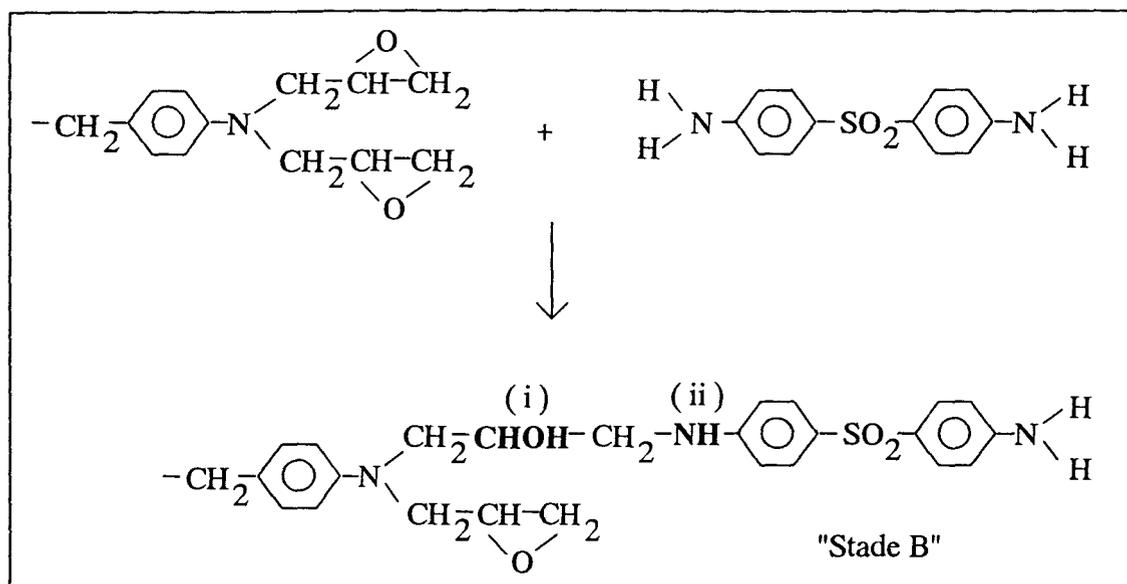
La première phase de construction du réseau est principalement dominée par la réaction hétéromoléculaire amine primaire-époxyde (PA-E) classiquement décrite. Cette réaction à forte exothermicité conduit à des allongements de chaînes (et/ou ramification) par polyadditions successives. L'addition d'une fonction amine primaire du DDS sur un groupe époxyde de TGMDA conduit donc en premier lieu à la formation d'un produit de mono-réaction communément désigné sous le terme de "stade B" (*schéma 4*).

Dans les derniers stades de cuisson, deux réactions secondaires se produisent, des réactions hydroxyles-époxydes (OH-E) et des réactions amines secondaires-époxydes (SA-E).

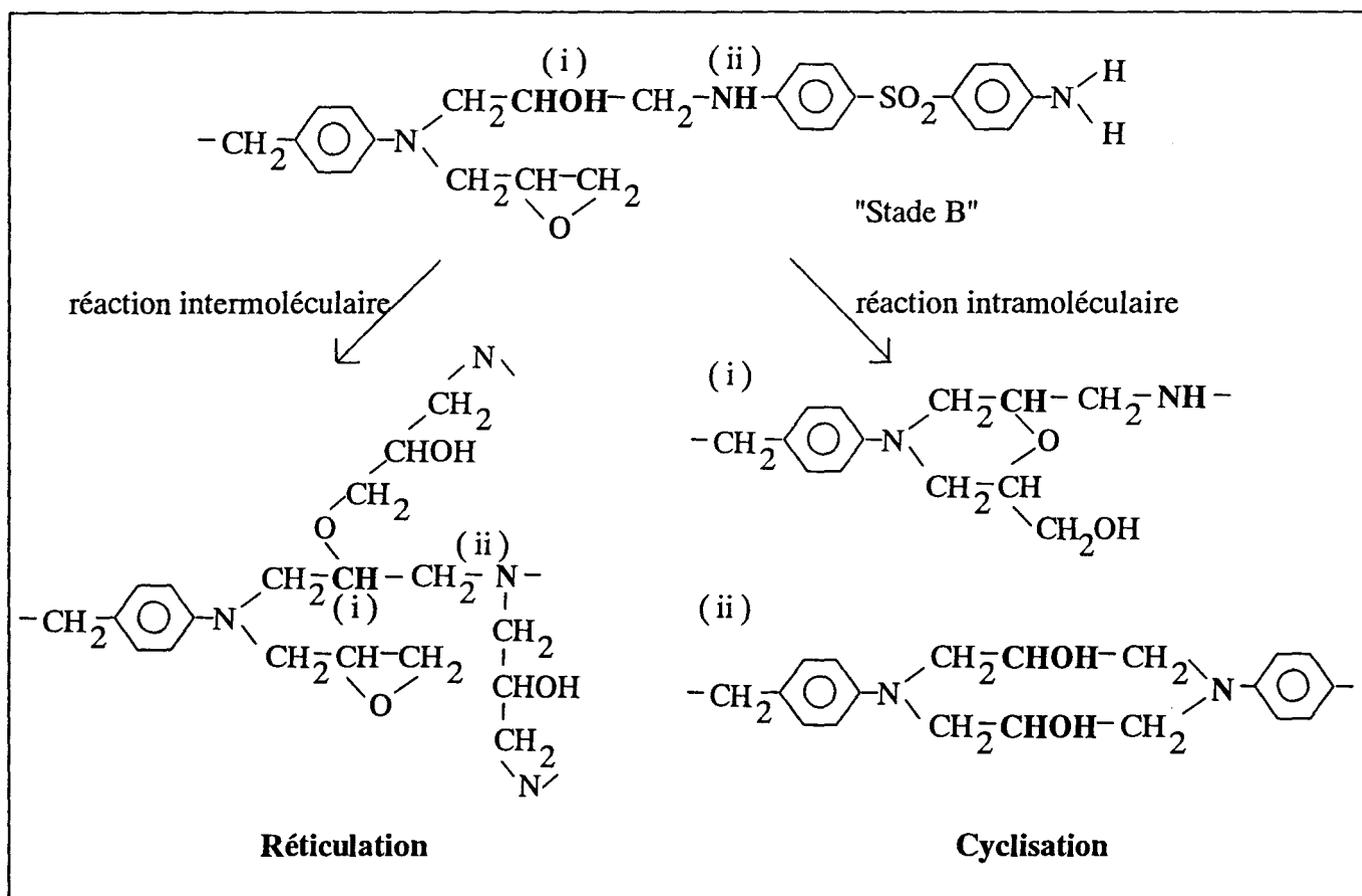
Un dénombrement des sites réactifs potentiels (époxydes) conduit à estimer non seulement les possibilités de réactions intermoléculaires entre sites (voie 1) mais également les réactions intramoléculaires éventuelles (voie 2) comme l'illustre le *schéma 5*.

Cette seconde possibilité ne contribuerait quasiment pas à la réticulation, mais impliquerait un pseudo-allongement par cyclisation. Les molécules "amines tertiaires" ainsi générées seraient, dans ce cas, considérées comme inefficaces dans le développement tridimensionnel du réseau.

L'influence de l'amine aromatique tertiaire sur les mécanismes réactionnels a été largement étudiée par B. Costes [13].



*Schéma 4 : Réaction amine primaire - époxyde (PA-E) [5,13]*



*Schéma 5 : Réactions secondaires [5]*

(i) site de réaction époxyde-hydroxyle (E-OH)

(ii) site de réaction amine secondaire-époxyde (SA-E)

### III.1.2. Système TGMDA/DDA

Le mécanisme de réticulation du système TGMDA/DDA est complexe. Une approche précise du mécanisme réactionnel s'avère très délicat à cause des réactions secondaires et de la formation de produits insolubles conduisant au réseau tridimensionnel final. Ces difficultés ont amené certains auteurs à s'intéresser à la réaction entre un monoépoxyde et la dicyandiamide. Plusieurs chemins de réaction ont été proposés [9,15–23].

Au départ, les réactions d'ouverture des cycles époxydes, en présence des amines primaires et secondaires de la dicyandiamide, sont favorisées. Cependant, étant donné l'existence des deux formes tautomères de la dicyandiamide, on doit prévoir plusieurs réactions simultanées (*schéma 6*) :

- a) à partir de la forme A (un seul type de groupement réactif  $\text{NH}_2$ ) : voie 1
- b) à partir de la forme B (trois groupements réactifs possibles) : voie 1, voie 2 et voie 3

Dans tous les cas, on observe la formation d'un amino-alcool.

Dans une seconde phase, les sites réactifs formés (alcool,..) ou qui n'ont pas réagi (amines secondaires, ...) sont susceptibles de réagir avec les groupes époxydes restants (éthérification) et/ou avec les groupements nitriles.

Saunders [16] a décrit, pour des températures de réactions supérieures à  $100^\circ\text{C}$ , la réaction du groupement nitrile de la dicyandiamide avec les groupements hydroxyles des produits de réaction conduisant à des iminoéthers. Les espèces formées instables peuvent se réarranger en cétoimines (*schéma 7*). La consommation du groupement nitrile peut se produire de manière intermoléculaire, entraînant la formation d'urées linéaires substituées, mais également de manière intramoléculaire avec formation de dérivées cycliques. La formation de cycles a été suggérée par Zahir [17] et Gilbert [18].

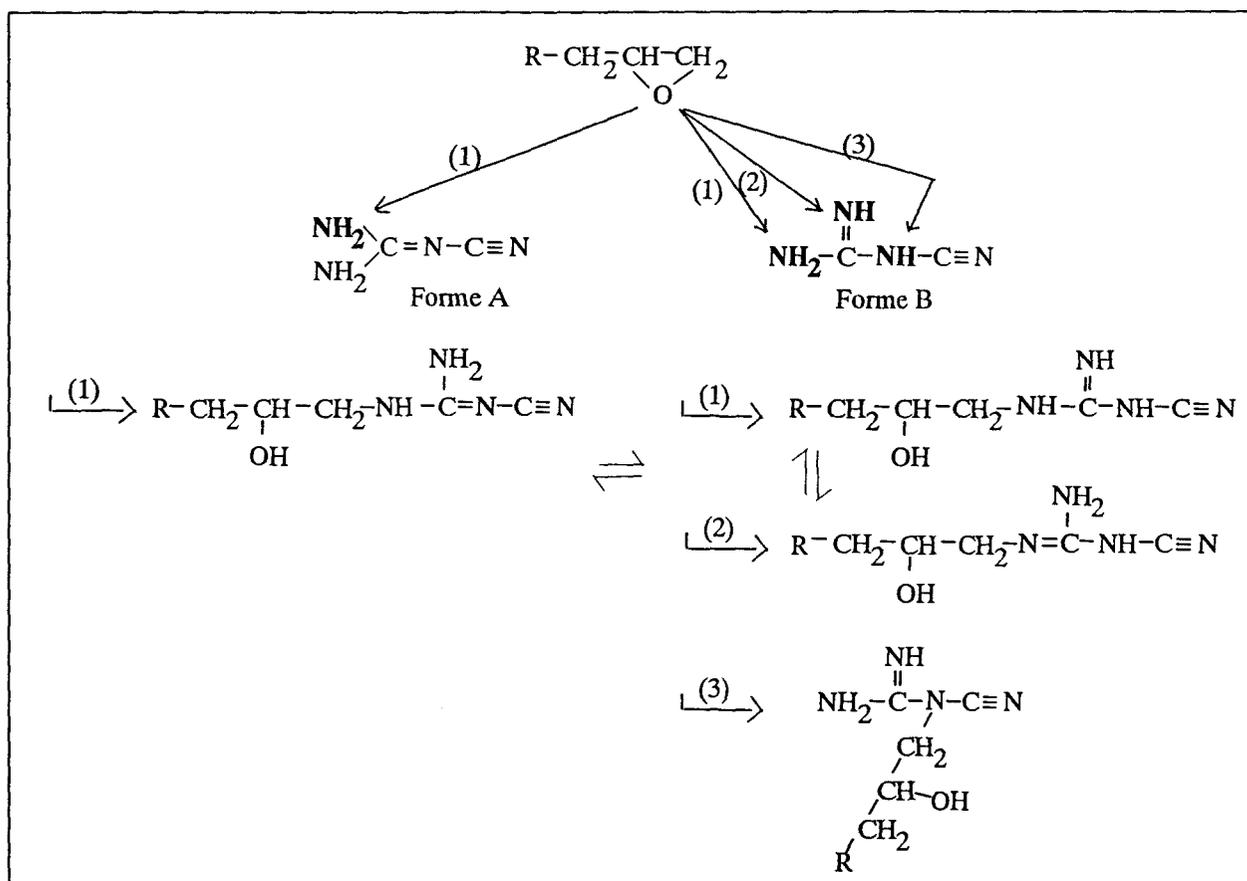
Zahir propose la formation d'un cycle à cinq chaînons avec libération de cyanamide (*schéma 8*). La structure obtenue se dissocie rapidement pour donner formation à une fonction

carbonyle (réarrangement de Ritter). La cyanamide peut quant à elle, réagir avec des époxydes et former des dialkylcyanamides.

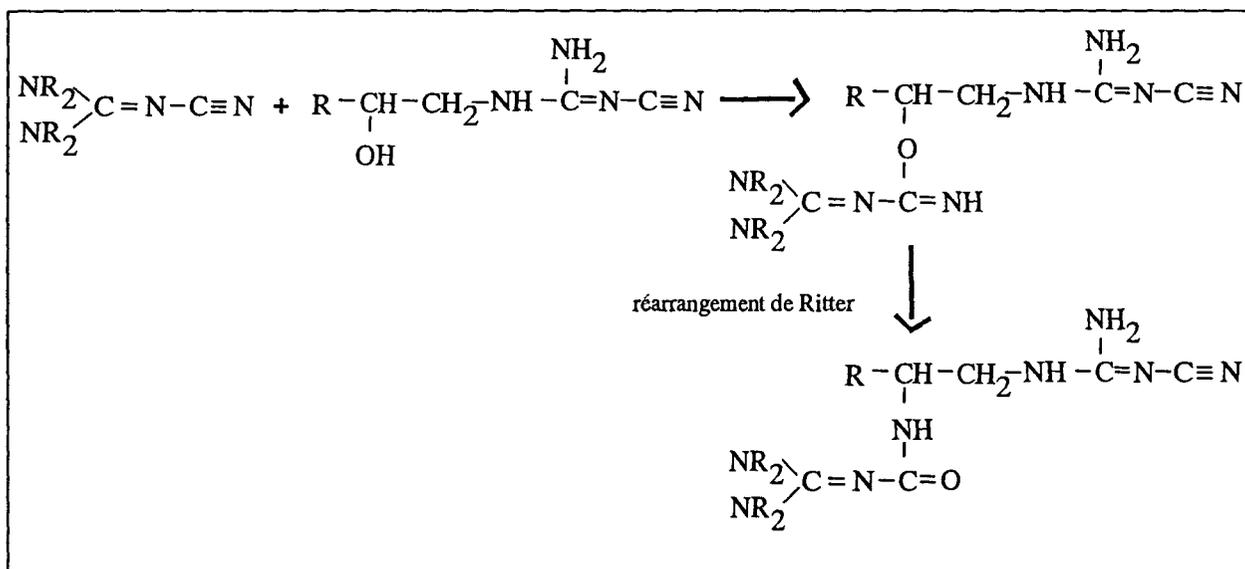
Plus récemment, Gilbert et al. [18] ont décrit la cyclisation avec dégagement d'ammoniac selon le *schéma 9*. Dans ce cas, la formation de groupements carbonyles peut s'expliquer par un processus d'hydrolyse des liaisons imides.

Par ailleurs, la formation de polyéthers par réaction des époxydes avec les groupements hydroxyles des produits d'additions a été décrite par de nombreux auteurs (*schéma 10*) [15,19,20,21]. Cette réaction de polyéthérification conduit à une résine plus fortement réticulée.

**En résumé**, les données bibliographiques indiquent que les mécanismes de réaction époxyde/DDA sont complexes. Ils dépendent fortement de la température, du rapport stoechiométrique, de la présence d'un catalyseur et du solvant. Ils montrent l'existence d'espèces chimiques plus ou moins stables qui peuvent apparaître et se transformer (en particulier par des réactions de cyclisation intramoléculaires faisant intervenir le groupement nitrile). On peut donc, étant donnée l'hétérogénéité du milieu, favoriser l'un ou l'autre des mécanismes.



*schéma 6 : Réactions d'ouverture du cycle oxiranne  
en présence des amines de la dicyandiamide [9,15]*



*Schéma 7 : Réactions intermoléculaires hydroxyle - nitrile [15,16]*

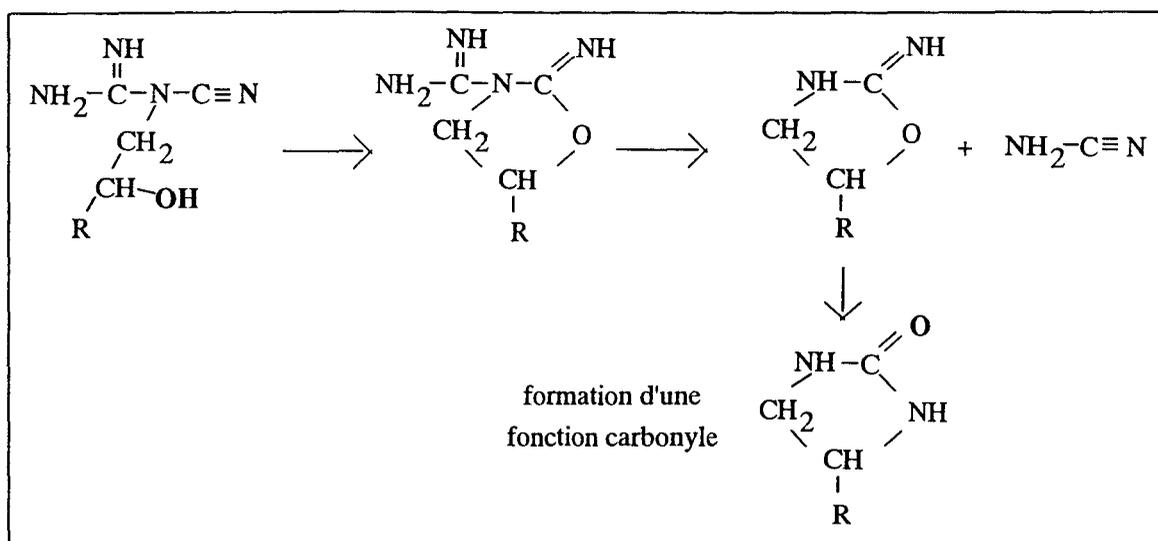


Schéma 8 : Mécanisme de Zahir [17]

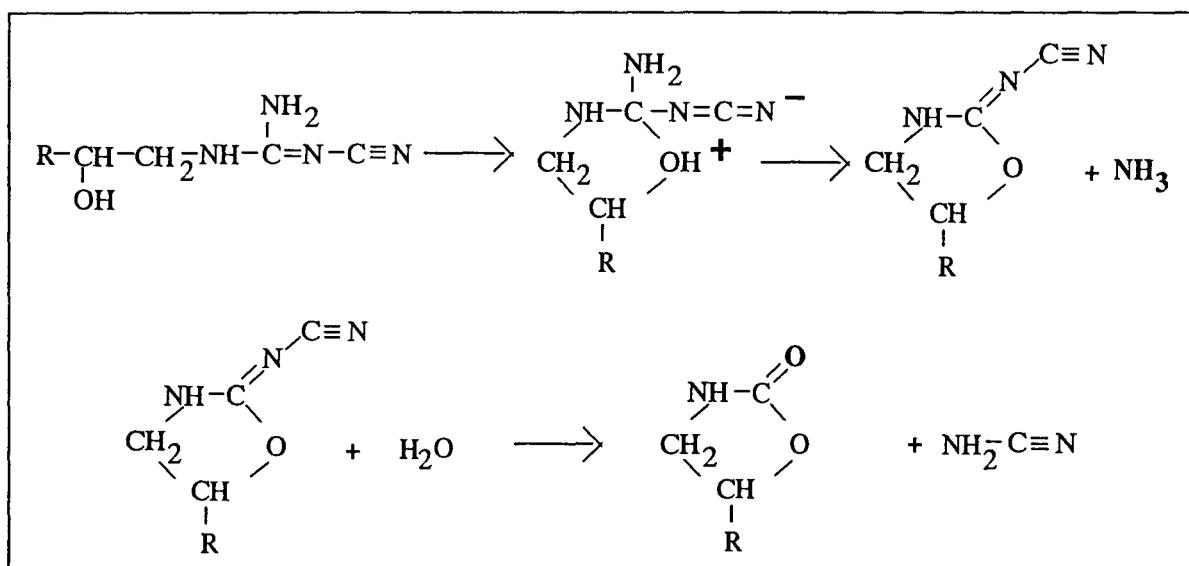


Schéma 9 : Mécanisme de cyclisation proposé par Gilbert [18]

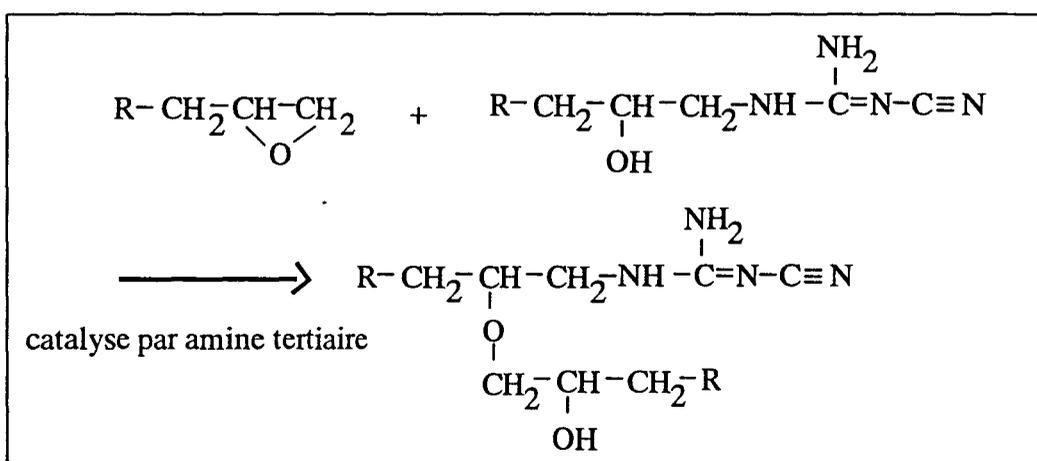


Schéma 10 : Polyéthérification [15,19]

## III.2. CARACTERISATION DES MELANGES EPOXYDES / DURCISSEUR

### III.2.1. Système TGMDA/DDS

#### *III.2.1.a. Réalisation et polymérisation des mélanges TGMDA/DDS*

La réalisation des mélanges a été effectuée par la société Structil suivant la méthodologie suivante :

L'agent réticulant DDS (*HT976*) est dissous dans la résine TGMDA (*Lopox B3302*) préchauffée à 100°C. Le mélange ainsi réalisé est refroidi à température ambiante et est stocké à -20°C jusqu'à son utilisation afin de minimiser le degré d'avancement des réactions.

Un chauffage prolongé ( $T > 100^{\circ}\text{C}$ ) du mélange TGMDA/DDS conduit à la formation de produits de viscosité croissante dont la solubilité dans les solvants organiques diminue progressivement avec le temps de "cuisson". Au bout d'un temps d'autant plus faible que la température est élevée, le système prend en masse (gélification) puis évolue vers un produit final insoluble (vitrification). Cette évolution du matériau témoigne des modifications structurales qui se produisent lors de la polymérisation.

Gillham et al. [24,25] ont étudié le processus de polymérisation de systèmes époxydes/diamine aromatique à l'aide de diagrammes temps-température-transformation (TTT). Ces derniers définissent les temps de gélification, de vitrification et de dégradation thermique en fonction de la température de réticulation. Ces courbes (*Figure 10*) divisent ce diagramme en zones caractéristiques des différents changements d'états rencontrés par le matériau lors de la polymérisation. Leurs travaux ont montré que pour des températures de polymérisation élevées, il y a compétition entre réticulation et dégradation thermique. Les auteurs stipulent que le processus de dégradation se caractérise par deux phénomènes consécutifs correspondant respectivement à une dévitrification caractérisée par une diminution de la température de transition vitreuse du matériau suivi d'une revitrification conduisant à la formation d'une structure carbonée de type "char".

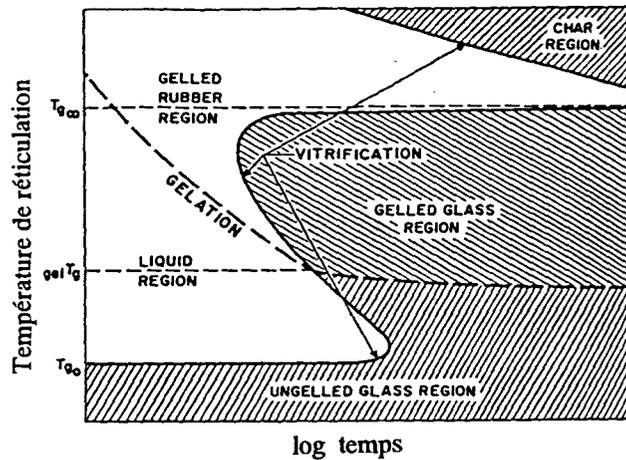


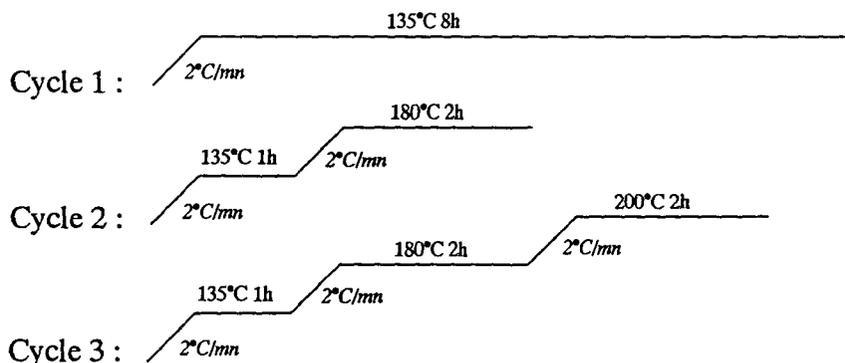
Figure 10: Diagramme temps température transformation (TTT) [24].

Les caractéristiques du matériau thermodurcissable dépendent donc du mode de "cuisson" employé.

#### - Cycles de polymérisation utilisés :

Avant toute "cuisson", un dégazage préliminaire à 100°C pendant 4 h permet l'élimination des solvants et évite la formation de bulles au sein des plaques. Un thermocouple de type K plongé dans l'échantillon permet de suivre et d'ajuster précisément la programmation en température.

Trois modes de cuisson ont été envisagés :



Les cycles 2 et 3 correspondent à des cycles industriels courts avec une ou des post cuissons à températures élevées.

– **Compositions des mélanges étudiés :**

Les travaux de B. Costes sur le processus de réticulation ont montré que la contribution de plusieurs réactions secondaires à la croissance du réseau diffère selon la composition du mélange. En effet, les amines secondaires générées lors de la réaction prédominante amine primaire-époxyde, participe davantage à la consommation d'époxydes pour le mélange (1/1) dit "stoechiométrique" que pour le mélange (1,6/1). De plus, le taux d'éthers formés est supérieur pour les mélanges (1,6/1) que pour les mélanges (1/1).

Il est apparu intéressant de modifier les proportions relatives du durcisseur de manière à favoriser les différentes réactions secondaires et d'étudier ainsi leur influence sur le comportement thermique du matériau obtenu.

Trois compositions ont été étudiées correspondant respectivement à :

– 1 proton amine pour une fonction époxyde disponible (correction faite de la fonctionnalité moyenne de départ de la résine commerciale (*Lopox B3002*) = 3.6 [13]).

Cette composition est qualifiée de "stoechiométrique" et est notée **TGMDA/DDS 1/1** dans la suite du travail. Elle correspond à 100 parties de prépolymère époxyde (*Lopox B3002*) pour 52,9 parties de DDS (soit respectivement 65,4 % et 34,6 % en poids)

– 0,5 proton amine pour une fonction époxyde disponible.

Cette composition est qualifiée de non "stoechiométrique" et est notée **TGMDA/DDS 1,5/1**.

Elle correspond à 100 parties de prépolymère époxyde (*Lopox B3002*) pour 105,8 parties de DDS (soit respectivement 73,9 % et 26,1 % en poids)

– 1,5 proton amine pour une fonction époxyde disponible.

Cette composition est qualifiée de non "stoechiométrique" et est notée **TGMDA/DDS 0,5/1**.

Elle correspond à 100 parties de prépolymère époxyde (*Lopox B3002*) pour 26,4 parties de DDS (soit respectivement 48,6 % et 51,4 % en poids)

### III.2.1.b. Caractérisation des mélanges TGMDA/DDS avant et après réticulation :

La préparation des mélanges et leurs stockages ultérieurs ( $-18^{\circ}\text{C}$ ) peuvent induire un vieillissement prématuré des systèmes par polymérisation (amine primaire-époxyde). Le degré d'avancement réactionnel des mélanges TGMDA/DDS a donc été estimé par HPLC.

Les chromatogrammes des solutions échantillons et références sont présentés *figure 11*.

Cette technique a été utilisée dans les conditions opératoires présentées en Annexe. Elle permet de mesurer :

- l'indice de "stade-B" (rapport de l'aire du pic correspondant au premier produit de réaction (stade-B) à l'aire du pic du monomère TGMDA)

$$i_{\text{stade - B}} = \frac{A_{\text{stade - B}}}{A_{\text{TGMDA}(\text{monomère})}}$$

- et le pourcentage de DDS résiduel dans le mélange par la méthode de l'étalon interne [13]

L'aire du pic étant proportionnel à la masse de produit correspondant, à l'aide d'une solution de référence et d'un étalon interne E.I., la masse du durcisseur présent dans les échantillons a été calculée selon la formule suivante:

$$x_{\text{DDS}} = \frac{A_{\text{DDS}}}{A_{\text{EI}}} \cdot \frac{x_{\text{EI}}}{\alpha}$$

avec  $\alpha_{\text{DDS}}$  = coefficient de réponse du DDS par rapport à l'étalon interne déterminée pour la solution référence ( $\alpha = \frac{A_{\text{DDS}}}{A_{\text{EI}}} \cdot \frac{x_{\text{EI}}}{x_{\text{DDS}}}$ )

$A_{\text{DDS}}$  = aire du pic de DDS

$A_{\text{EI}}$  = aire de l'étalon interne

$x_{\text{DDS}}$  = poids de DDS

$x_{\text{EI}}$  = poids de l'étalon interne

TGMDA/DDS	$i^{\text{"stade-B"}}$	$x_{\text{DDS}}$ (mg)
1/1 (66 / 34 mg)	0,2	27,7
1,5/1 (74 / 26 mg)	0,14	32,5
0,5/1 (49 / 61 mg)	0,07	48,8

**Tableau 2 : Indice "stade-B" et pourcentage de DDS résiduel des mélanges TGMDA/DDS**

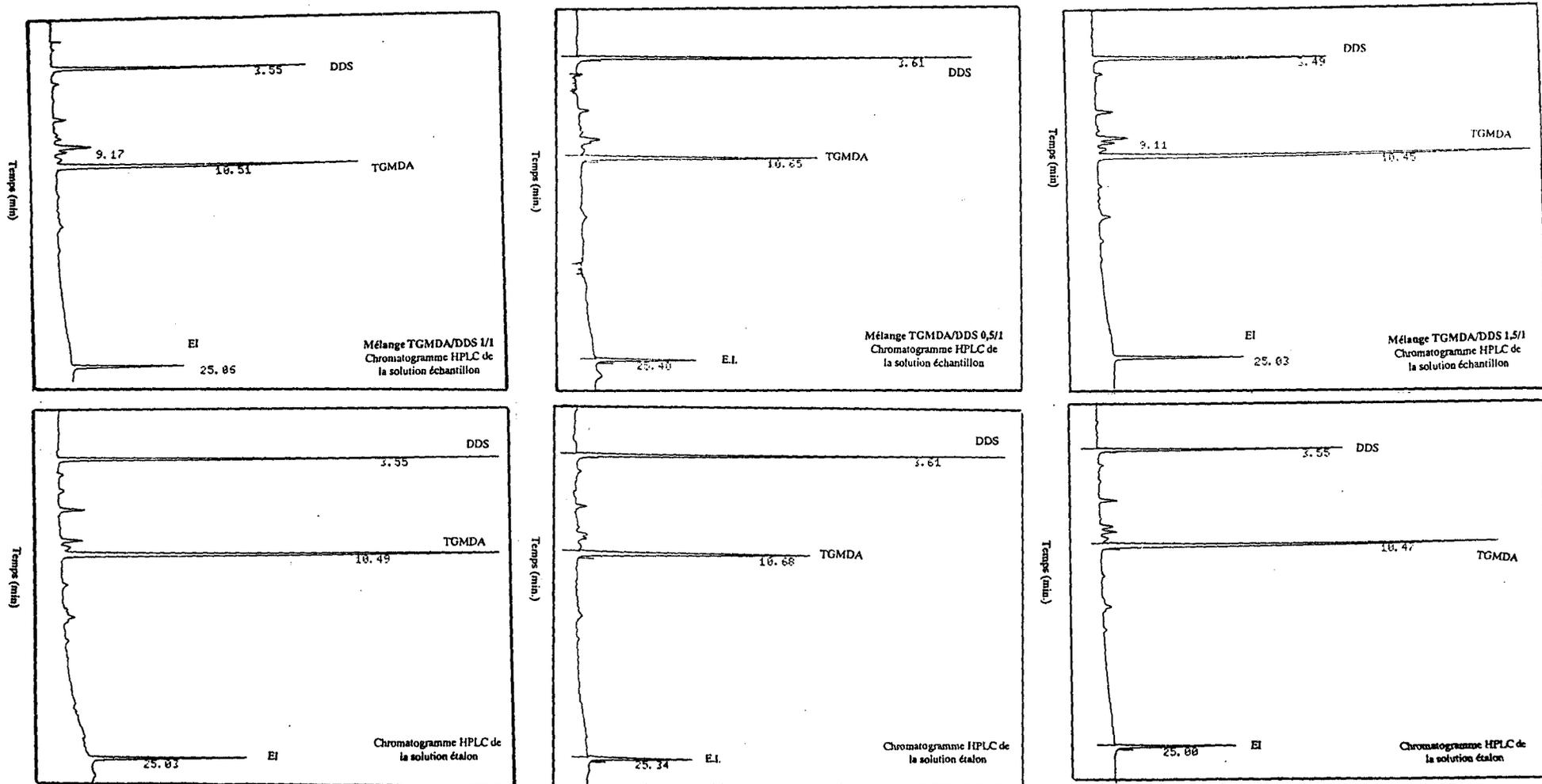


Figure 11 : Chromatogrammes HPLC des solutions références et échantillons des mélanges TGMDA/DDS.

On remarque que le mélange TGMDA/DDS 1,5/1 présente une proportion de DDS supérieure au 26 mg (quantité théorique calculée pour avoir 1,5 fonction époxyde pour un proton amine libre). Par contre, les deux autres mélanges contiennent une masse inférieure de DDS par rapport à la stoechiométrie affichée, ceci indique l'existence d'un début de réaction.

Les valeurs d'indice "stade-B" montrent que les mélanges fournis par la société Structil possèdent un degré d'avancement relativement faible.

Le suivi de la polymérisation a été réalisé par I.R. et DSC.

- Les spectres I.R. des mélanges TGMDA/DDS avant réticulation correspondent à la superposition des spectres de la TGMDA et du DDS (préalablement présentés).

Les spectres des réticulats montrent une diminution des bandes caractéristiques des fonctions époxydes à  $908\text{ cm}^{-1}$  et des amines primaires. En effet, la bande de déformation à  $1620\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{ NH}_2$ ) visible avant la cuisson, disparaît pour se fondre dans le "pied" de la bande de valence des liaisons carbone-carbone aromatique ( $\text{C}=\text{C}$ ) à  $1600\text{ cm}^{-1}$ . A titre d'exemple, la *figure 12* présente les spectres I.R. du mélange TGMDA/DDS 1/1 avant et après réticulation suivant le cycle 2.

- L'analyse enthalpique différentielle DSC d'un mélange TGMDA/DDS avant cuisson met en évidence le caractère exothermique de la réaction de polymérisation. Cette exothermicité apparaît dans un intervalle de température d'autant plus élevé que la quantité en TGMDA dans le mélange est élevée. En effet, les systèmes 0,5/1 ; 1/1 et 1,5/1 présente respectivement un pic exothermique entre  $150\text{--}240^\circ\text{C}$ ;  $170\text{--}250^\circ\text{C}$  et  $200\text{--}270^\circ\text{C}$  (*figure 13*).. Cette évolution confirme bien que la stoechiométrie initiale du mélange implique des chemins réactionnels différents dans les mécanismes de polymérisation.

Cette technique DSC peut être utilisée pour estimer l'avancement de la réaction [26,27]. En effet, les thermogrammes des réticulats montrent une enthalpie résiduelle  $\Delta H_r$ . Un degré de conversion  $x$  peut donc être calculé (*Tableau 3*).

$$x = 1 - \Delta H_{r \text{ réticulat}} / \Delta H_{\text{mélange initial}} \quad (0 < x < 1)$$

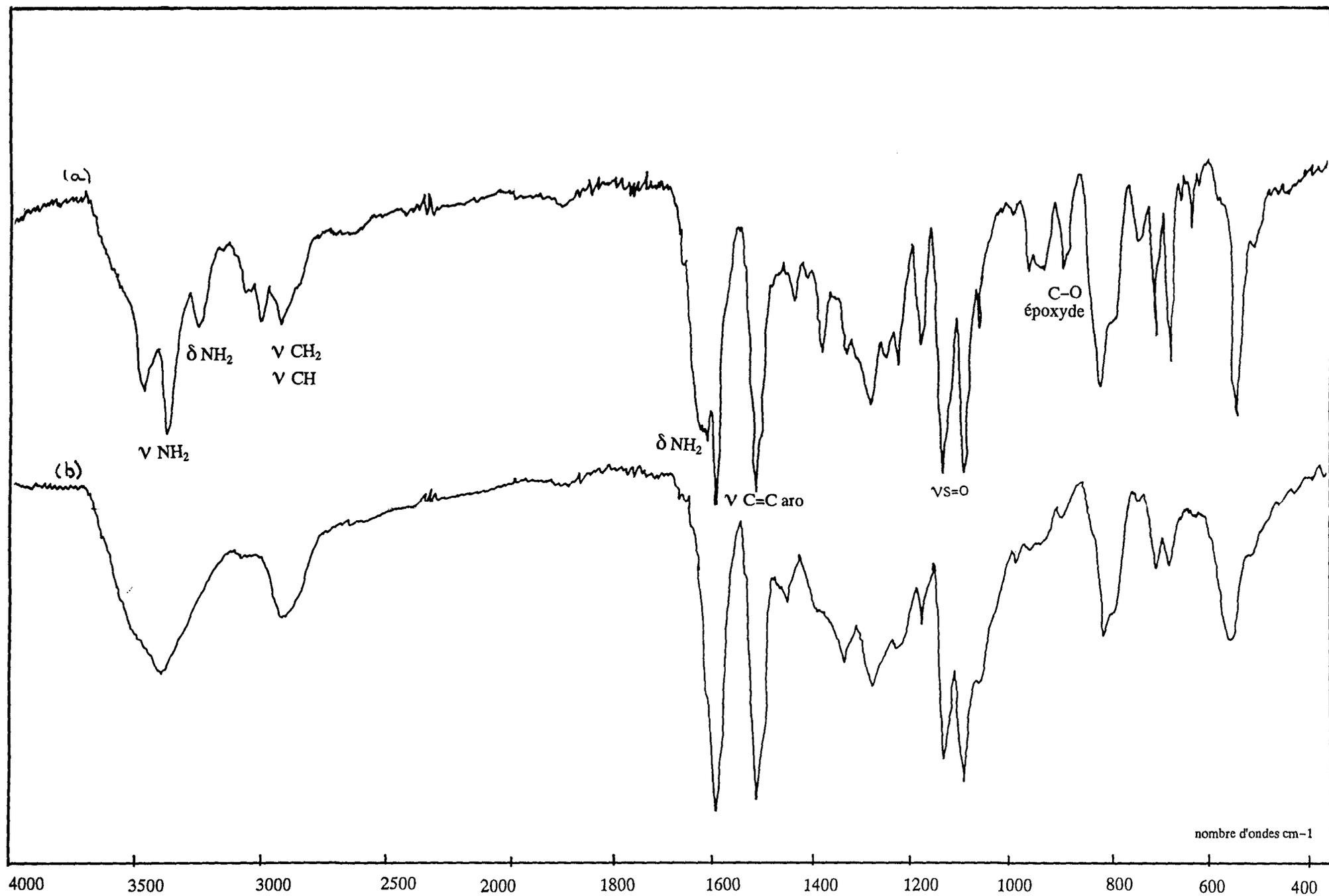


Figure 12 : Spectres I.R. du mélange TGMDA/DDS 1/1 avant (a) et après réticulation suivant le cycle 2 (b).

TGMDA/DDS	1/1	1,5/1	0,5/1
x	0,85	0,89	0,97

Tableau 3 : Degré de conversion  $x$  calculé par DSC  
des réticulats TGMDA/DDS

On remarque que le degré de conversion est le plus élevé pour le système 0,5/1 présentant la plus grande quantité de DDS dans le mélange. Pour les trois systèmes, le degré de conversion n'atteint jamais 1, probablement dû à un éloignement des sites réactionnels et une vitrification de la structure.

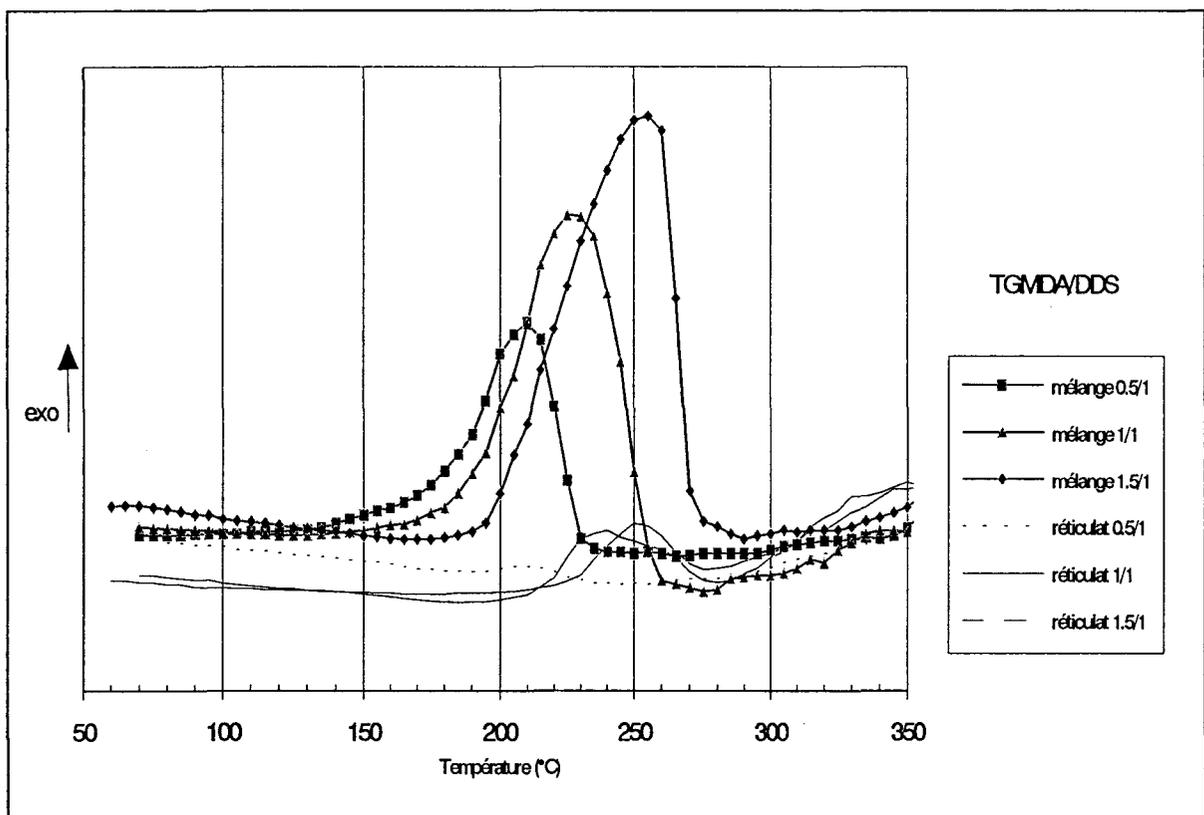


Figure 13 : Courbes DSC des mélanges TGMDA/DDS avant et après réticulation suivant le cycle 2.

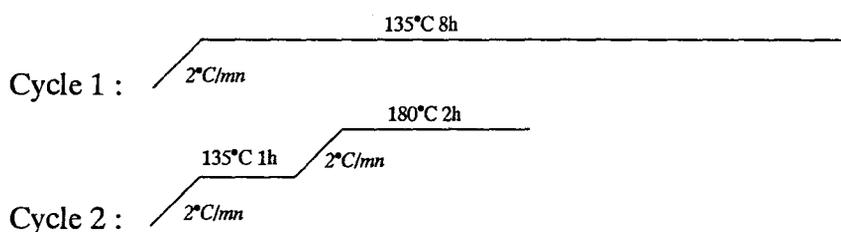
### III.2.2. Système TGMDA/DDA

#### III.2.2.a. Réalisation et polymérisation des mélanges TGMDA/DDA :

Pour obtenir des mélanges homogènes, compte tenu de la non solubilité de la DDA dans les époxydes, une procédure d'"empâtage" de la DDA au tricylindre a été réalisée par la société Structil.

Le système étudié correspond à un mélange dit stoechiométrique comprenant 89,3 % de résine TGMDA (*Lopox B3002*) et 10,7 % de DDA (% en poids) [23].

Plusieurs cycles de cuisson ont été envisagés :



Des problèmes d'inhomogénéité ont été rencontrés lors de la réalisation de plaques (100 x 100 x 6 mm<sup>3</sup>). En effet, après réticulation suivant le cycle 1, la résine thermodurcie présente deux phases: une partie majoritaire blanchâtre recouverte d'un film superficiel de couleur jaune. Cette inhomogénéité doit également être à l'origine du fait que le cycle 2 n'a pu être réalisé sur le mélange TGMDA/DDA. En effet, lors d'un essai de post cuisson à 180°C, une réaction très exothermique est observée conduisant à la dégradation du matériau. Un essai de régularisation de la température, suivie à l'aide du thermocouple plongé dans le mélange, a été tenté en faisant passer un courant d'azote autour du moule. Mais ce procédé ne nous a pas permis d'éviter la carbonisation du matériau, en effet après une cuisson de 1h et même 3h à 135°C (utilisée dans un autre cycle industriel), quand l'échantillon atteint 170°C lors de la post cuisson, on observe toujours une montée très brutale de la température qui atteint rapidement 400°C. La réaction est donc trop exothermique pour pouvoir être contrôlée. Cette exothermicité est illustrée par la présence d'un pic entre 150°C et 200°C, sur la courbe DSC,

d'un mélange réticulé 3h à 135°C (*figure 15(b)*). En conséquence, le cycle 2 n'a pu être retenu pour le système TGMDA/DDA.

### *III.2.2.b. Caractérisation du mélange TGMDA/DDA avant et après réticulation :*

Une caractérisation par analyse élémentaire, des deux phases obtenues après réticulation selon le cycle 1 a été réalisée. Les pourcentages massiques en hydrogène, azote et oxygène du mélange initial et des deux phases du réticulat sont présentés dans le tableau 4.

Rapport des pourcentages massiques	H/C	N/C	O/C
mélange initial non réticulé	0,10	<b>0,19</b>	0,21
réticulat : partie inférieure	0,12	<b>0,3</b>	0,23
	partie supérieure	0,10	<b>0,12</b>

*Tableau 4 : Rapport des pourcentages massiques H/C, N/C et O/C de la partie inférieure et supérieure de la plaque*

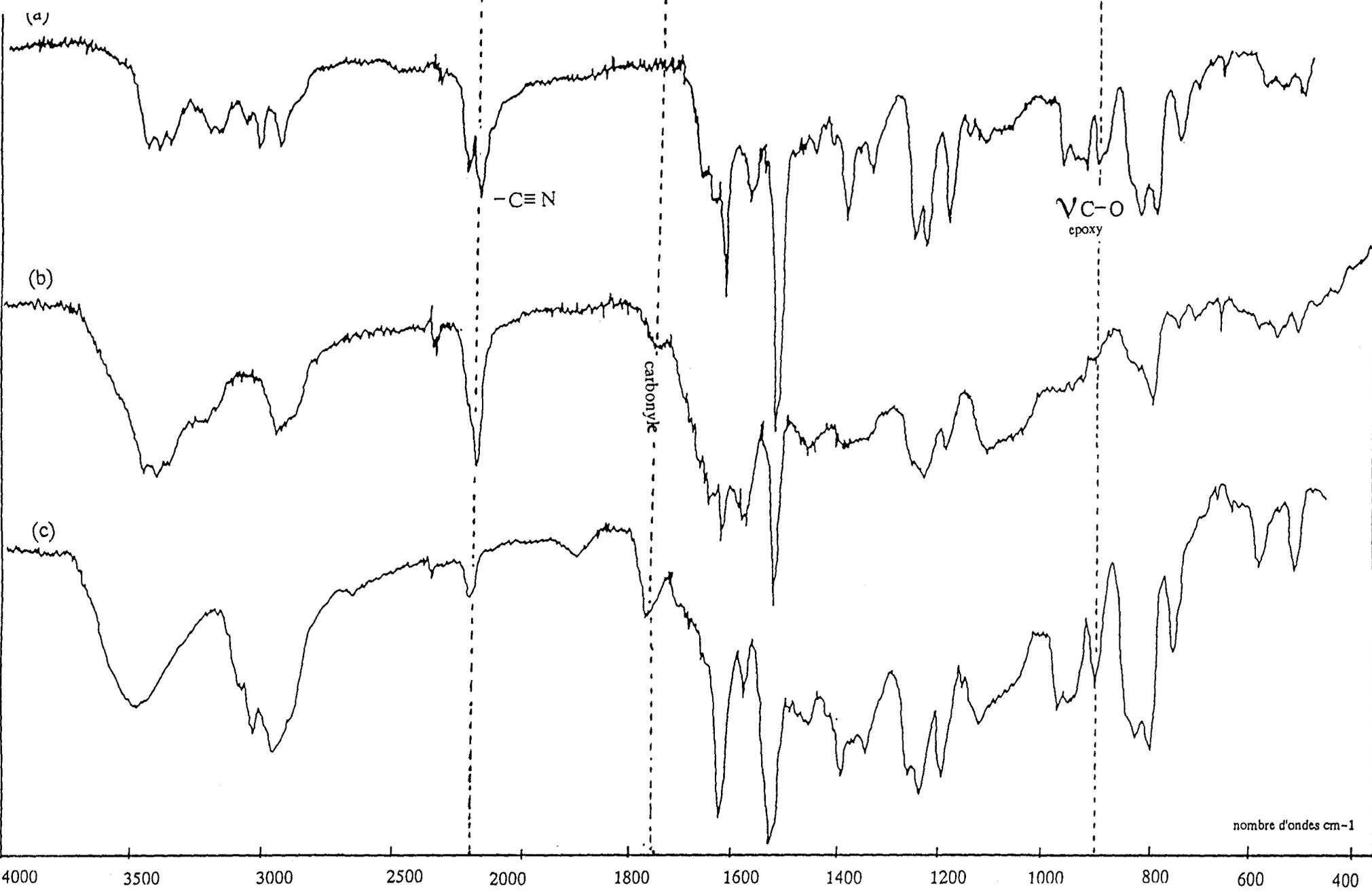
Dans l'hypothèse où le pourcentage massique en carbone reste constant, la comparaison des rapports H/C, N/C et O/C montre que les proportions en hydrogène et oxygène ne sont pas modifiées. Par contre celle d'azote est supérieure dans la phase superficielle.

Ce résultat suppose donc un phénomène de migration de l'agent réticulant. La dicyandiamide décante au fond du moule et les proportions stoechiométriques ne sont plus homogènes dans la plaque.

La *figure 14* présente les spectres I.R. du mélange époxyde initial TGMDA/DDA (a) et respectivement de la phase majoritaire et du film superficiel du réticulat obtenu (b) et (c).

Le spectre (a) correspond à la superposition des spectres de la TGMDA et du DDA (préalablement présentés).

L'étude du spectre (b) nous permet de constater la quasi disparition de la bande caractéristique des groupements époxydes à 908 cm<sup>-1</sup>. Par ailleurs, la bande à 2200 cm<sup>-1</sup>, attribuée à la



*Figure 14 : Spectres I.R. du mélange TGMDA/DDA initial (a) et respectivement de la phase majoritaire et du film superficiel du réticulat obtenu suivant le cycle 1 (b) et (c).*

vibration du groupement nitrile est modifiée : il y a passage d'un doublet à un singulet correspondant à la modification de la molécule de dicyandiamide observée précédemment.

On observe également l'apparition d'une nouvelle bande à  $1750\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la formation de groupements carbonyles qui peut se faire selon les réactions décrites dans le paragraphe précédent.

Ces évolutions révèlent donc que la quasi totalité des époxydes est consommée dans la partie inférieure du réticulat par addition sur les fonctions amines primaires ou secondaires de la DDA. La non évolution de l'intensité de la bande de vibration du groupement nitrile traduit l'excès de dicyandiamide, en effet, la consommation du groupement nitrile par addition sur les hydroxyles ne peut être totale dans ces conditions.

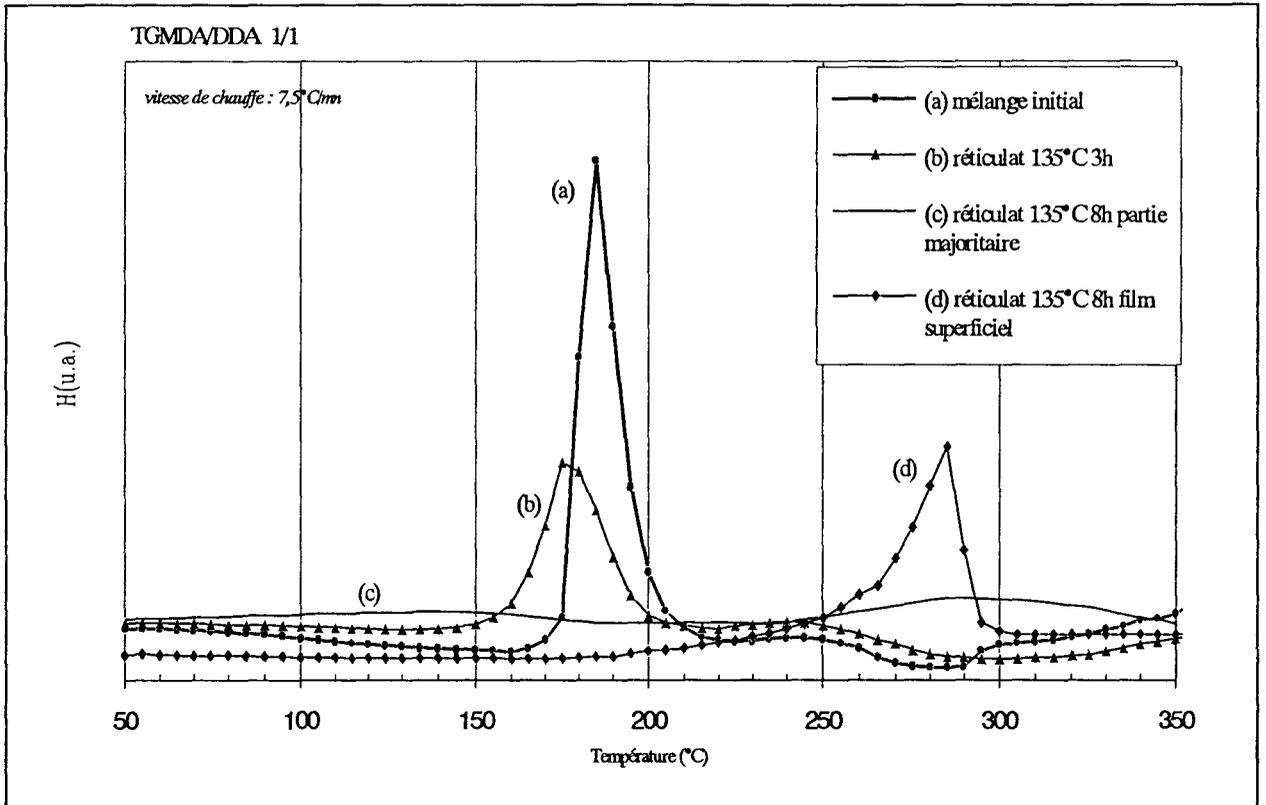
Par contre le spectre (c) du film superficiel garde une bande intense à  $908\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la présence de groupements époxydes. Et l'intensité de la bande de vibration du groupement nitrile à  $2200\text{ cm}^{-1}$  est plus faible. Ces résultats sont en accord avec le fait qu'en surface l'agent de réticulation n'est pas en quantité suffisante pour permettre la consommation totale des groupements époxydes.

Par ailleurs, l'intensité de la bande à  $1750\text{ cm}^{-1}$  est beaucoup plus importante, cela suppose la formation majoritaire de groupements carbonyles soit par oxydation soit par addition du groupement nitrile sur les hydroxyles. Ces données montrent que les mécanismes réactionnels mis en jeu sont différents à la surface du réticulat.

L'analyse thermique différentielle DSC confirme ces résultats. En effet, la résine initiale met en évidence *figure 15 (a)* un pic exothermique intense entre  $170^{\circ}\text{C}$  et  $210^{\circ}\text{C}$  caractérisant l'exothermicité de la réaction de polymérisation.

Le thermogramme de la partie inférieure (*figure 15 (c)*) ne présente plus de pic exothermique, les réactions mises en jeu lors de la cuisson sont donc complètes.

Par contre la phase superficielle présente une exothermicité entre  $210^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$  (*figure 15 (d)*), cette dernière est caractéristique de l'homopolymérisation des groupements époxydes (phénomène préalablement observé pour la résine TGMDA seule).



*Figure 15 : Courbes DSC du mélange TGMDA/DDA initial (a), du système réticulé à 135°C pendant 3h (b) et respectivement de la phase majoritaire et du film superficiel du réticulat obtenu suivant le cycle 1 (c) et (d).*

**En résumé,** un problème d'inhomogénéité est rencontré lors de la mise en oeuvre de plaques de TGMDA/DDA. Ce problème est lié au fait que la DDA décante au fond du moule, les conditions stoechiométriques sont modifiées et les réactions mises en jeu sont différentes. Pour le reste de l'étude, nous étudierons uniquement la partie inférieure où la consommation des groupements époxydes est complète.

### III.2.3. Formulations industrielles :

Deux formulations industrielles, fournies par l'Aérospatiale, ont été étudiées :

- la R01 résine époxyde de type N-glycidylés / DDS
- la R02 résine époxyde de type N et O-glycidylés / DDA

Pour des raisons de confidentialité, ces formulations ne peuvent être précisées.

Les cycles de cuisson utilisés sont identiques à ceux utilisés pour les systèmes modèles.

pour la R01 :            135°C 1h + 180°C 2h (2°C/mn)

pour la R02 :            135°C 8h (2°C/mn)

## IV. CONCLUSION

Les mécanismes de polymérisation des systèmes époxydes sont complexes, ils font intervenir des réactions primaires et secondaires dont la contribution varie selon la stoechiométrie du mélange résine/durcisseur et le cycle de cuisson utilisée.

Par ailleurs, pour des températures de polymérisation élevées, il y a compétition entre réticulation et dégradation thermique.

Une caractérisation des matériaux après polymérisation a permis de mettre en évidence que le taux d'avancement réactionnel, mesuré par le pourcentage d'époxydes consommés, est équivalent pour tous les réticulats qui seront étudiés.

**CHAPITRE II.**

**ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE**

# I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DE RESINES EPOXYDES

La dégradation thermique des résines époxydes a été étudiée par de nombreux auteurs. Plusieurs hypothèses sur leur mécanisme de dégradation ont été proposées. Cependant leur intérêt s'est davantage porté sur les résines époxydes à base de dérivés O-glycidylés (type DGEBA). L'étude de cette résine réticulée avec une diamine aromatique (DGEBA/DDM) a servi de référence aux quelques auteurs s'intéressant à la dégradation des systèmes de type TGMDA/DDS. Par contre, aucune donnée sur la dégradation du système TGMDA/DDA n'a été trouvée dans la littérature.

## I.1. Résines type DGEBA / durcisseur

Les premiers travaux sur la dégradation thermique des résines époxydes ont débuté vers 1960 [28] et les premiers résultats [29,30,31], basés sur l'évolution de la perte de masse et l'observation des changements dimensionnels causés par la dégradation aux basses températures, indiquent que l'utilisation d'anhydride comme durcisseur permet d'obtenir des réticulats présentant une meilleure stabilité thermique que ceux réticulés avec des diamines. Neiman et al [32] ont étudié le mécanisme de dégradation, de résines époxydes réticulées, à l'aide des techniques d'analyse thermogravimétrique et résonance paramagnétique électronique. Ils proposent la formation d'aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine) comme produits majoritaires au cours du processus de dégradation. Ces résultats sont différents de ceux obtenus par Lee [33] et Stuart [34] qui ont montré par spectrométrie de masse que les produits volatils formés au cours de la pyrolyse des mêmes résines époxydes réticulées, soit avec une amine, soit avec un anhydride, sont majoritairement des composés phénoliques.

La dégradation thermique du réticulat DGEBA / DDM (diglycidyl-éther de bisphénolA / diaminodiphénylméthane) a été étudiée par plusieurs auteurs [35-40].

- Smith et al. [35,36] utilisent la pyrolyse couplée à la chromatographie phase gaz et proposent, aux basses températures  $T < 400^{\circ}\text{C}$ , des réactions compétitives de déshydratation et de déshydrogénation; et aux températures de pyrolyse plus élevées  $400^{\circ}\text{C} < T < 700^{\circ}\text{C}$ , des ruptures des segments aliphatiques. Cette étude renseigne également sur l'influence de l'agent de réticulation, elle montre que les réactions de déshydratation et de déshydrogénation ont lieu à une température inférieure pour les résines réticulées avec une amine par rapport à celles réticulées avec un anhydride.

- Patterson Jones et Smith [37,38] complètent cette étude en mettant en évidence en particulier la formation d'anilines N-substituées.

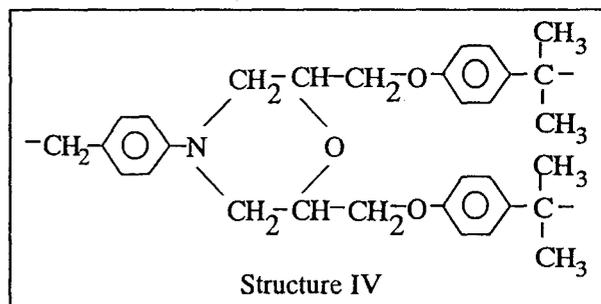
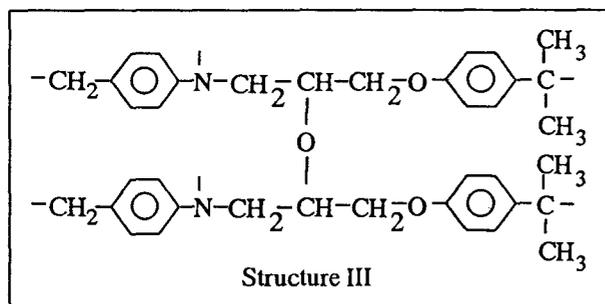
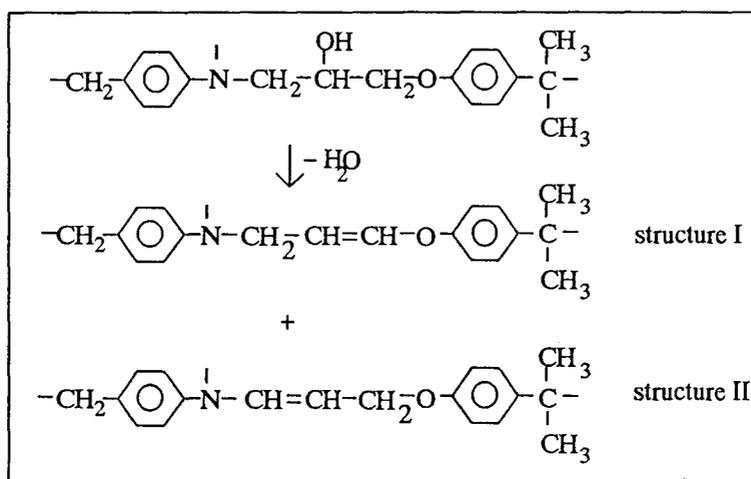
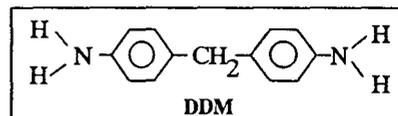
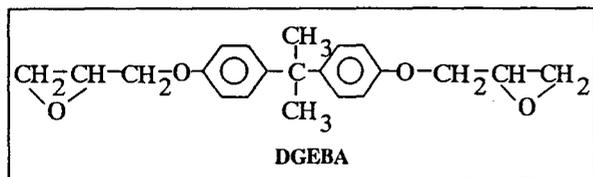
- Leisegang et al. [40] ont étudié la dégradation thermique du système DGEBA/DDM dans un four tubulaire à  $300^{\circ}\text{C}$ . Les produits de dégradation identifiés permettent aux auteurs de proposer des schémas réactionnels.

\* Le schéma 11 présente la première étape qui correspond à la réaction de déshydratation qui se fait à partir des groupements hydroxyles formés lors de la réticulation: elle conduit aux structures isomères I et II. L'élimination d'eau, par réaction intermoléculaire entre deux hydroxyles voisins peut également conduire à un lien éther (structure III) et/ou par une réaction intramoléculaire, à une structure du type morpholine (structure IV). Ces deux composés (III et IV) ne sont pas trouvés en grande quantité, en effet, compte tenu de la structure aléatoire du réseau, le nombre de groupements hydroxyles suffisamment proches pour réagir est faible, et par conséquent la réaction de déshydratation conduit principalement aux structures I et II.

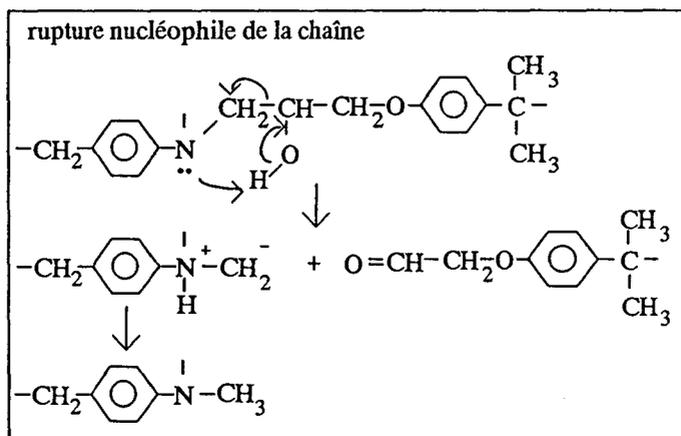
\* Parallèlement à cette réaction de déshydratation, les auteurs proposent une rupture de la chaîne dans laquelle l'atome d'azote joue le rôle d'agent nucléophile. Cette réaction est favorisée aux hautes températures de dégradation (Schéma 12).

\* Le schéma 13 présente les réactions qui suivent la déshydratation; elles impliquent une scission de la chaîne au niveau des différentes liaisons chimiques: scission allyl-azote, scission allyl-oxygène, scission aryl-isopropyl, scission aryl-méthylène.

- Par ailleurs, Keenan et Smith [35] complètent ces schémas; ils émettent l'hypothèse que la dégradation de la structure II conduit à la formation d'une structure quinoline (Schéma 14). Ils proposent également un schéma de dégradation thermo-oxydante qui conduit à la formation d'amines primaires et d'aldéhydes insaturés (Schéma 15).



*Schéma 11 : Réaction de déshydratation [40]*



*Schéma 12 : Rupture nucléophile de la chaîne [40]*

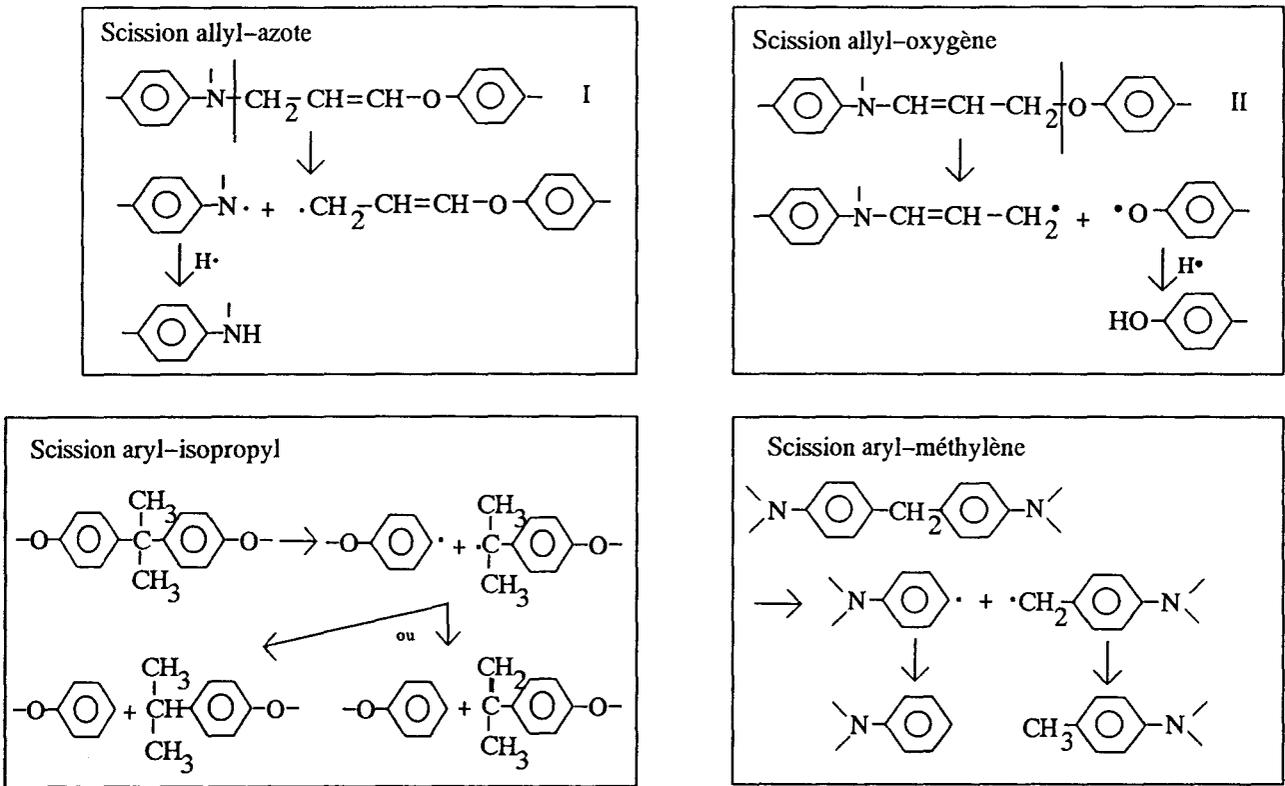


Schéma 13 : Scissions de la chaîne [40]

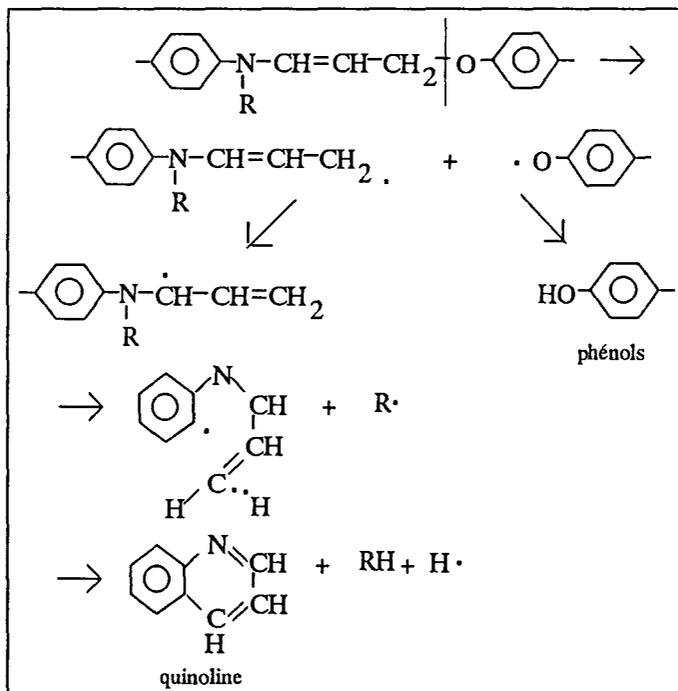
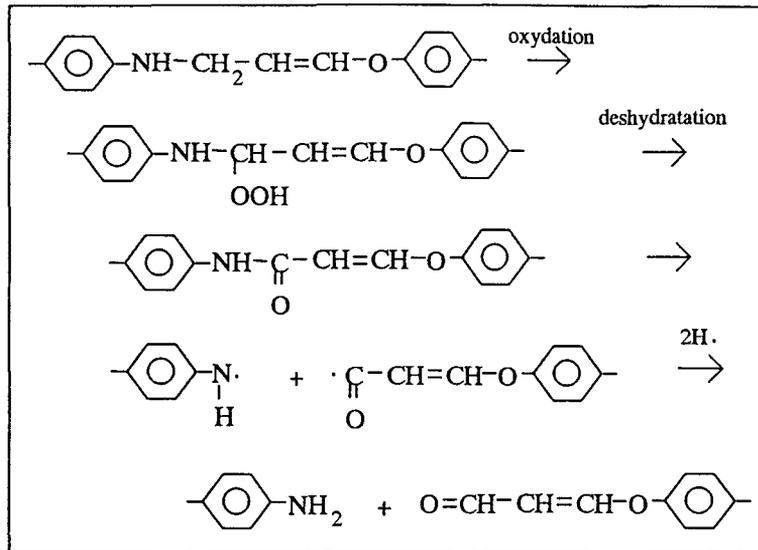


Schéma 14 [35]



*Schéma 15 : Oxydation de la structure I [35]*

La dégradation thermo-oxydante de résines époxydes entre 160°C et 250°C a également été abordée par Neiman [32], Lin [41], Park et Blount [42] ainsi que Conley [43]. Leurs analyses spectroscopiques ont révélé une diminution des groupements hydroxyles et le développement de groupements carbonyles. Conley ajoute que l'utilisation d'amines aromatiques permet d'obtenir une meilleure résistance à l'oxydation que l'utilisation d'amines aliphatiques. Lin [41] propose que la dégradation thermo-oxydante des résines réticulées se produit selon un mécanisme radicalaire autocatalytique.

La pyrolyse du système DGEBA/DDS réalisée par Sugita [44], met en évidence la formation d'aniline et de SO<sub>2</sub>, parmi les pyrolysats majoritaires identifiés par chromatographie phase gaz couplée à un spectromètre de masse.

## **I.2. Résines type TGMDA / durcisseur**

L'intérêt de la résine TGMDA n'est apparu que vers 1984 [45,46]. Grayson et Wolf [45] ont étudié la dégradation thermique du système TGMDA/DDS entre 125 et 215°C par chromatographie phase gaz/ spectrométrie de masse (GC/MS). L'analyse met en évidence l'acroléine comme produit principal de décomposition. D'autres aldéhydes (butenal, propanal,

éthanal) sont observés. Cependant, ils sont formés pendant la réticulation et ne peuvent donc être considérés comme des produits de dégradation.

De nombreux auteurs ont utilisé la technique de pyrolyse/chromatographie phase gaz couplée soit à un spectromètre I.R.T.F., soit à un spectromètre de masse [47–52]. Ces études ne conduisent pas à une identification complète des produits de pyrolyse mais cette technique s'avère intéressante comme méthode de contrôle de réticulation. Noël et al. [51] ont étudié en particulier la pyrolyse du système TGMDA/DDS. Quelques pyrolysats ont pu être identifiés par GC/IRTF (aniline et phénol). Les auteurs montrent essentiellement que le rapport des surfaces des pics caractérisant respectivement l'aniline et le phénol peut être relié au pourcentage de DDS dans le milieu.

### **Conclusion :**

Cette étude bibliographique sur la dégradation des résines époxydes montre la complexité des phénomènes. Diverses techniques d'analyses ont été utilisées afin d'appréhender les mécanismes de dégradation.

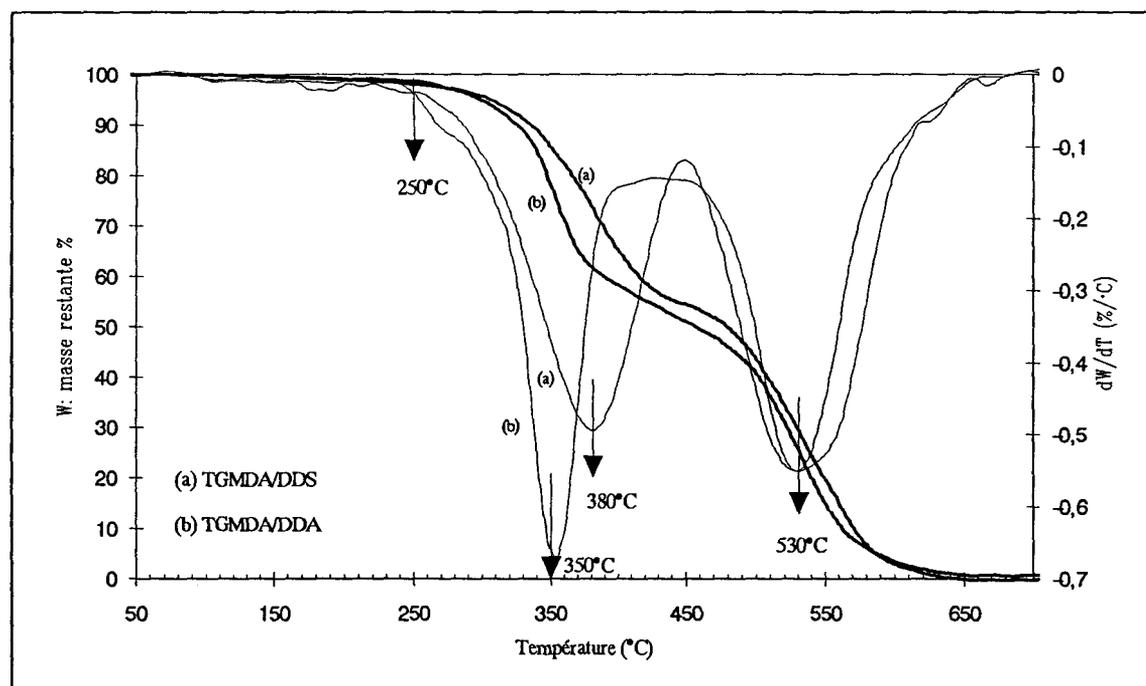
Les auteurs s'accordent pour dire que la déshydratation est la réaction principale intervenant dans le processus de dégradation thermique d'une résine époxyde réticulée. Au delà, les schémas proposés divergent et restent spéculatifs.

## II. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE :

### II.1. Comportement thermique des réticulats TGMDA/DDS et TGMDA/DDA :

La stabilité thermique des résines époxydes réticulées a été évaluée par analyse thermogravimétrique sous air. Les thermogrammes (TG) et les courbes dérivées premières (DTG) des systèmes TGMDA/DDS et TGMDA/DDA sont présentés *Figure 16*.

Pour les deux systèmes, l'allure des courbes est proche, la dégradation s'effectue en deux étapes. Elle commence à partir de 250°C et les vitesses de perte de masse sont maximales à 380°C et 530°C pour le système TGMDA/DDS et à 350°C et 530°C pour le système TGMDA/DDA. Dans les deux cas, la dernière étape conduit à la dégradation totale du matériau. On note cependant, que pour le système TGMDA/DDA, la vitesse de la première étape de la dégradation est maximale à une température inférieure par rapport au système TGMDA/DDS.



*Figure 16 : Courbes TG et DTG des réticulats TGMDA/DDS et TGMDA/DDA.*

## **II.2. Influence de la composition et du cycle de cuisson du système TGMDA/DDS:**

Les thermogrammes obtenus pour différentes compositions (*Figure 17*) et pour différents cycles de cuisson (*Figure 18*) ne montrent pas de différences significatives. La dégradation s'effectue, dans tous les cas, en deux étapes.

Or, il a été montré que les chemins réactionnels de la polymérisation du système TGMDA/DDS diffèrent selon la composition et le mode de cuisson impliquant des différences de structure dans le réseau. Ces différences ne semblent donc pas influencer le comportement thermique des réticulats.

## **II.3. Etude des formulations industrielles :**

Les thermogrammes des résines industrielles (R01 et R02) sont présentés respectivement *figures 19 et 20* en comparaison avec les systèmes modèles correspondants respectivement TGMDA/DDS et TGMDA/DDA. Ces courbes montrent que la dégradation thermique est légèrement moins rapide pour les résines industrielles.

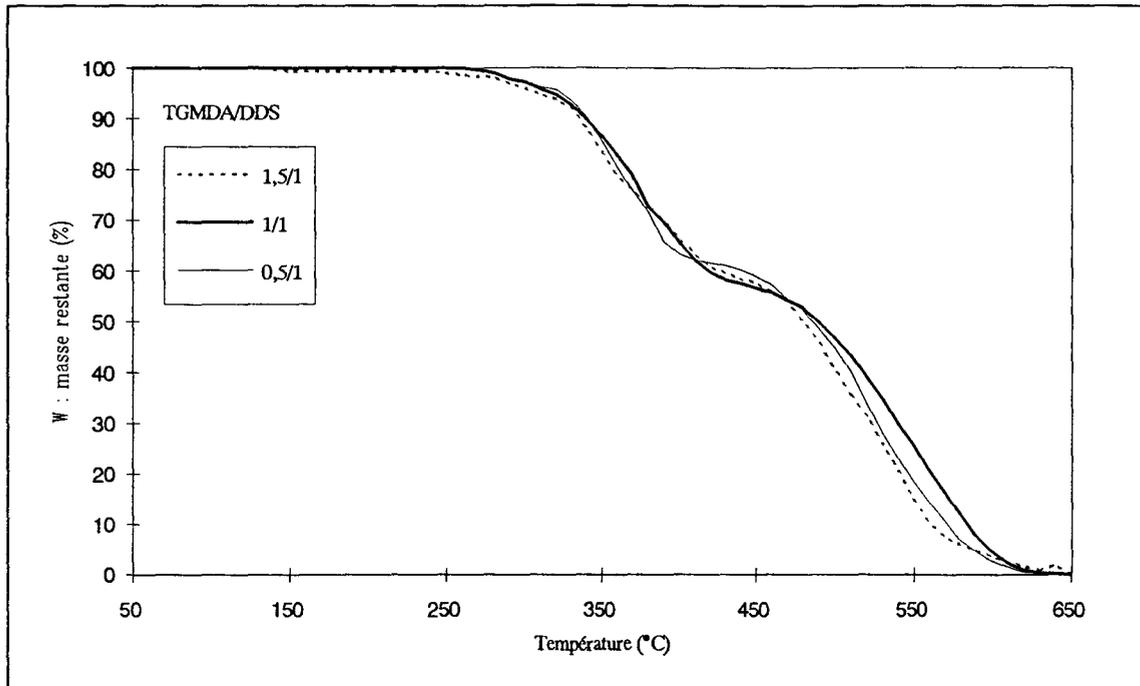


Figure 17: Courbes TG des réticulats TGMDA/DDS de compositions différentes (cycle2).

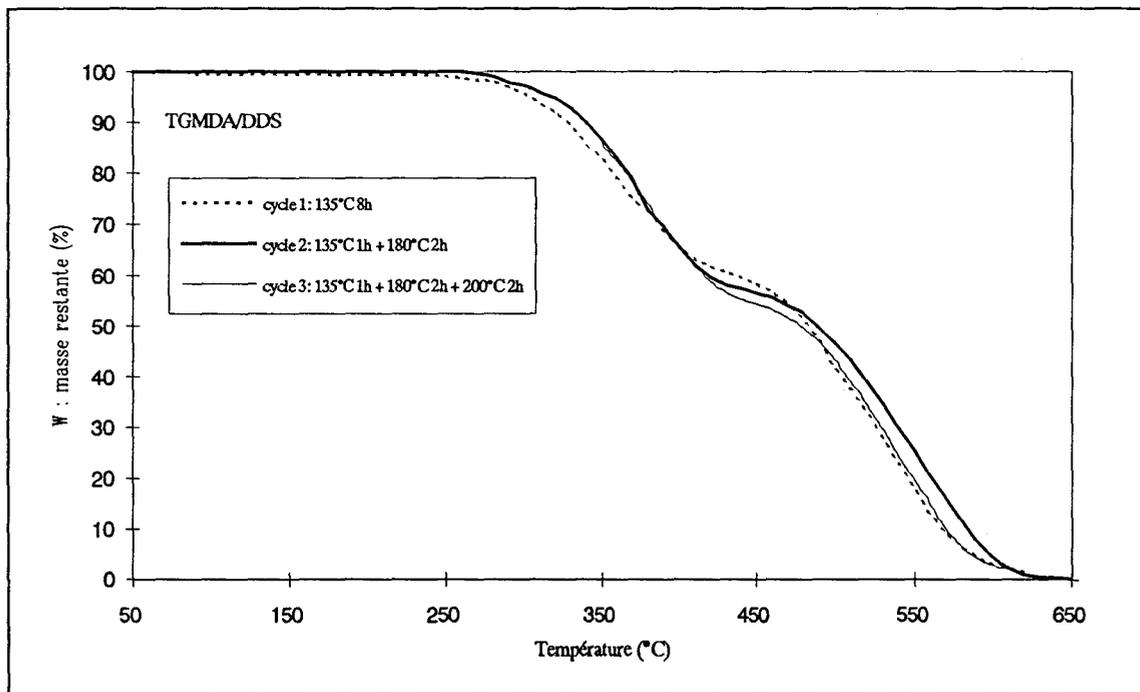
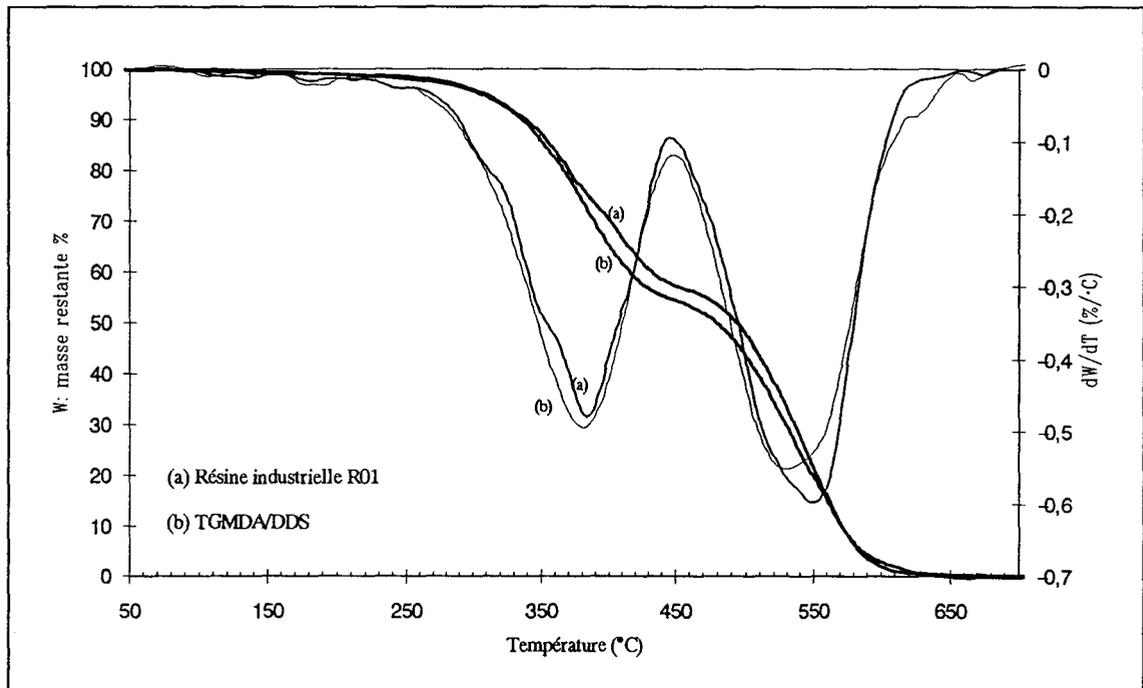
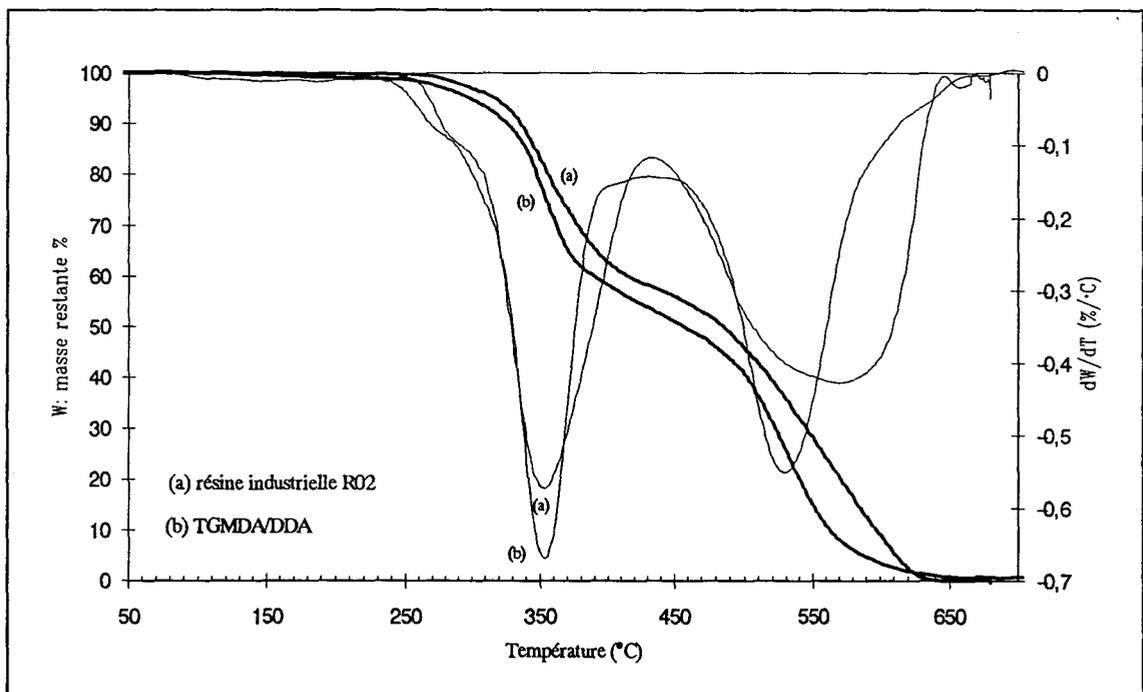


Figure 18 : Courbes TG des réticulats TGMDA/DDS pour les cycles de cuisson 1,2 et 3.



**Figure 19 : Courbes TG et DTG des réticulats R01 et TGMDA/DDS**



**Figure 20 : Courbes TG et DTG des réticulats R02 et TGMDA/DDA.**

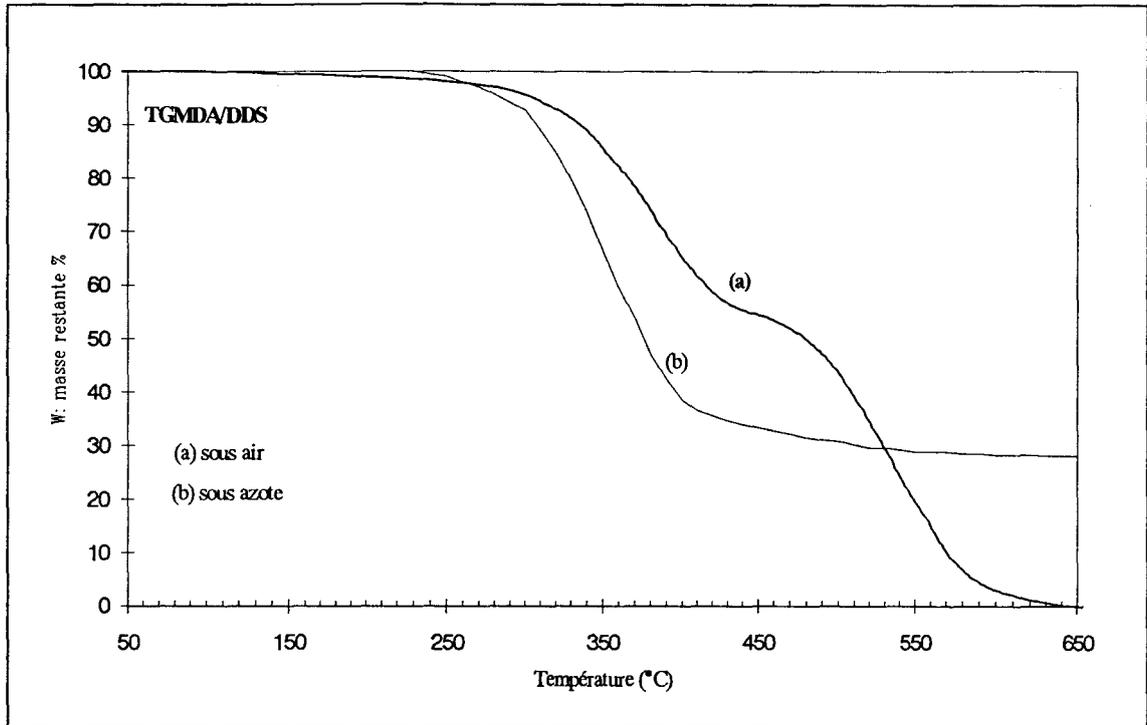
#### II.4. Influence de l'oxygène :

Dans cette partie, nous examinons l'influence de l'oxygène sur le comportement thermique des systèmes époxydes modèles. Les *figures 21 et 22* comparent les courbes thermogravimétriques réalisées sous air et sous azote respectivement pour le système TGMDA/DDS et TGMDA/DDA.

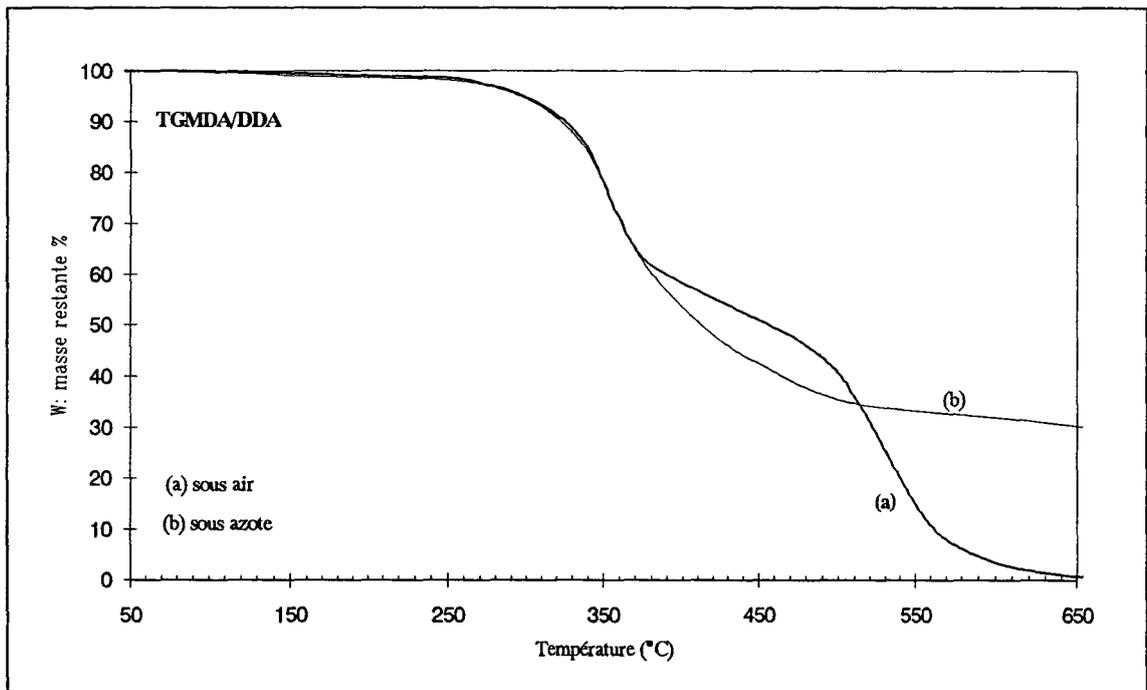
On observe un intervalle de température où le pourcentage de résidu obtenu dans des conditions thermo-oxydantes est supérieur à celui obtenu sous gaz inerte ( $N_2$ ). Cet intervalle de température est compris entre  $250^\circ\text{C}$  et  $530^\circ\text{C}$  pour le système TGMDA/DDS et entre  $370^\circ\text{C}$  et  $530^\circ\text{C}$  pour le système TGMDA/DDA. Cependant aux plus hautes températures ( $T > 530^\circ\text{C}$ ) on observe une dégradation complète du matériau sous air, alors que sous azote le pourcentage de résidu reste constant (environ 30% pour les deux systèmes).

Par conséquent, il semble que l'oxygène intervient dans le processus de dégradation thermique; dans une première étape il améliore la stabilité des résidus obtenus; mais au delà de  $460^\circ\text{C}$ , la vitesse de perte de masse augmente et la dégradation devient complète.

Ces comparaisons nous permettent donc de mettre en évidence la participation et l'importance de l'oxygène dans la formation d'une structure carbonée possédant des propriétés thermiques intéressantes.



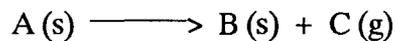
*Figure 21 : Courbes thermogravimétriques du système TGMDA/DDS sous air (a) et sous azote (b).*



*Figure 22 : Courbes thermogravimétriques du système TGMDA/DDA sous air (a) et sous azote (b).*

### III. ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES SYSTEMES EPOXYDES PAR LA METHODE DES PARAMETRES CINETIQUES INVARIANTS (IKP)

La décomposition thermique des solides est un processus complexe qui peut s'exprimer par l'équation suivante :



Ce processus de dégradation hétérogène peut être décrit à travers différents mécanismes (nucléation, diffusion uni-, bi- ou tridimensionnelle) et par conséquent, par des formes différentes de fonction  $f(\alpha)$  qui caractérise la dégradation.

Tenant compte de la complexité du processus, il existe peu de chance de trouver une équation générale valable pour décrire les cinétiques de tous les types de décomposition thermique, spécialement dans le cas où les cinétiques varient durant le processus [53]. Beaucoup d'essais ont déjà été tentés pour obtenir des équations cinétiques et à partir de celles-ci de nombreux traitements mathématiques ont été développés pour obtenir les paramètres cinétiques [54–55].

Les méthodes d'analyses thermogravimétriques sont souvent utilisées pour l'étude cinétique de la dégradation des polymères, mais les méthodes classiques (telles que Horovitz et Metzger [56], Friedman [57]) impliquent le choix d'une fonction cinétique et d'une vitesse de chauffe. Par conséquent, les résultats obtenus ne sont qu'apparents, ils dépendent des conditions expérimentales et sont donc très différents. L'exemple typique est celui de l'énergie d'activation d'un polymère de type diglycidyl-éther de bisphénol A (DGEBA) réticulé avec une polyamine, la littérature donne des valeurs qui se situent entre 43 et 138 kJ/mol [58–61].

Ces quelques données montrent l'intérêt de développer une méthode qui conduit aux paramètres cinétiques invariants. La méthode retenue (méthode IKP) a été initialement

proposée par Lesnikovitch et al [62–63] et développée au laboratoire [64].

Elle a l'avantage de ne pas faire l'hypothèse a priori d'une fonction cinétique de dégradation plutôt qu'une autre. Elle utilise 18 fonctions  $f(\alpha)$  répertoriées dans la littérature [65] et indexées dans le *tableau 5*. Elle permet également de s'affranchir des conditions expérimentales en travaillant à plusieurs vitesses de chauffe  $\beta_v$ .

Les résultats obtenus ne seront plus apparents mais représenteront des caractéristiques effectives du système. De plus, cette méthode nous permettra de calculer la distribution des probabilités associées aux fonctions cinétiques et de préciser ainsi le mode de dégradation du matériau. La méthode IKP est présentée en Annexe.

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	$(1-\alpha)^{1-n}$	$1 - (1-\alpha)$ $2 [1 - (1-\alpha)^{1/2}]$ $3 [1 - (1-\alpha)^{1/3}]$	S6 : Symétrie plane S7 : Symétrie cylindrique S8 : Symétrie sphérique
Diffusion	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$ $(-\ln(1-\alpha))^{-1}$ $\frac{3}{2}[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$ $\frac{3}{2}(1-\alpha)^{1/3}[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$\alpha^2$ $(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$ $-\frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$ $[(1-\alpha)^{1/3} - 1]^2$	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 5 : Modèles cinétiques utilisés [65].*

### III.1. Détermination des paramètres cinétiques invariants:

La méthode a été menée sur les deux systèmes époxydes (TGMDA/DDS et TGMDA/DDA) en exploitant les courbes d'analyse thermogravimétrique dans un domaine de température situé entre 200–400°C. Cet intervalle correspond à la première étape de la dégradation des matériaux. Les thermogrammes, obtenus pour quatre vitesses de chauffe (4,4 °C/mn; 7,7 °C/mn; 10,4 °C/mn et 12,9 °C/mn), sont présentés *figures 23 et 24*.

Pour chaque système époxyde, 18 couples ( $A_{jv}$ : facteur pré-exponentiel,  $E_{jv}$ : énergie d'activation) par vitesse de chauffe  $\beta_v$  sont obtenus et dépendent des fonctions cinétiques  $f_j(\alpha)$  utilisées dans le calcul. Ce sont des paramètres cinétiques apparents dépendants du processus de dégradation (*Tableaux 6 et 7*).

On montre en traçant  $\log A_j$  en fonction de  $E_j$  que l'effet de compensation [66] est observé pour chaque vitesse de chauffe (*figures 25 et 26*). En effet, la relation (1) est toujours vérifiée.

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

avec  $B_v = \log(k_v)$  et  $l_v = \frac{1}{2.3RT_v}$

où  $k_v$  représente une constante de vitesse invariante du système à la température  $T_v$ .

Les valeurs de  $B_v$  et  $l_v$  sont alors calculées à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des droites obtenues. Les données sont présentées dans le *tableau 8*.

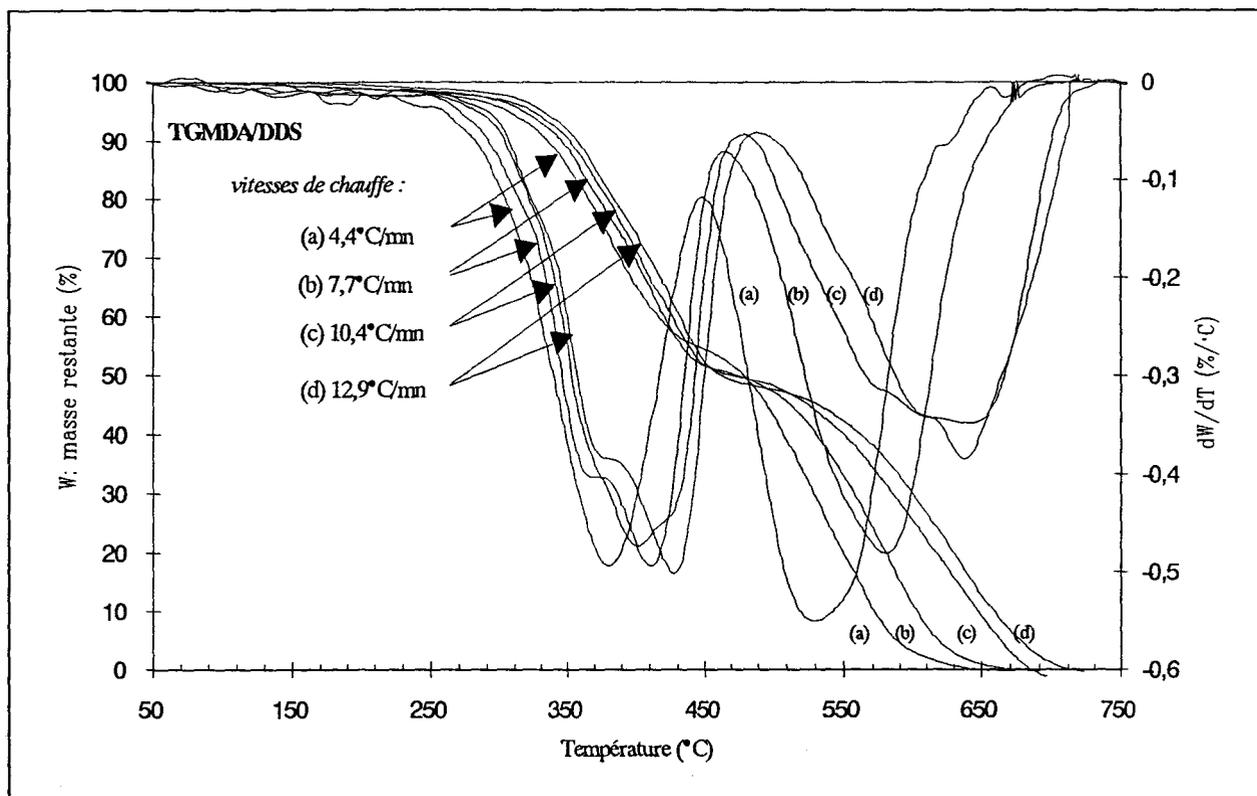


Figure 23 : Courbes TG et DTG du système TGMDA/DDS en fonction des vitesses de chauffe

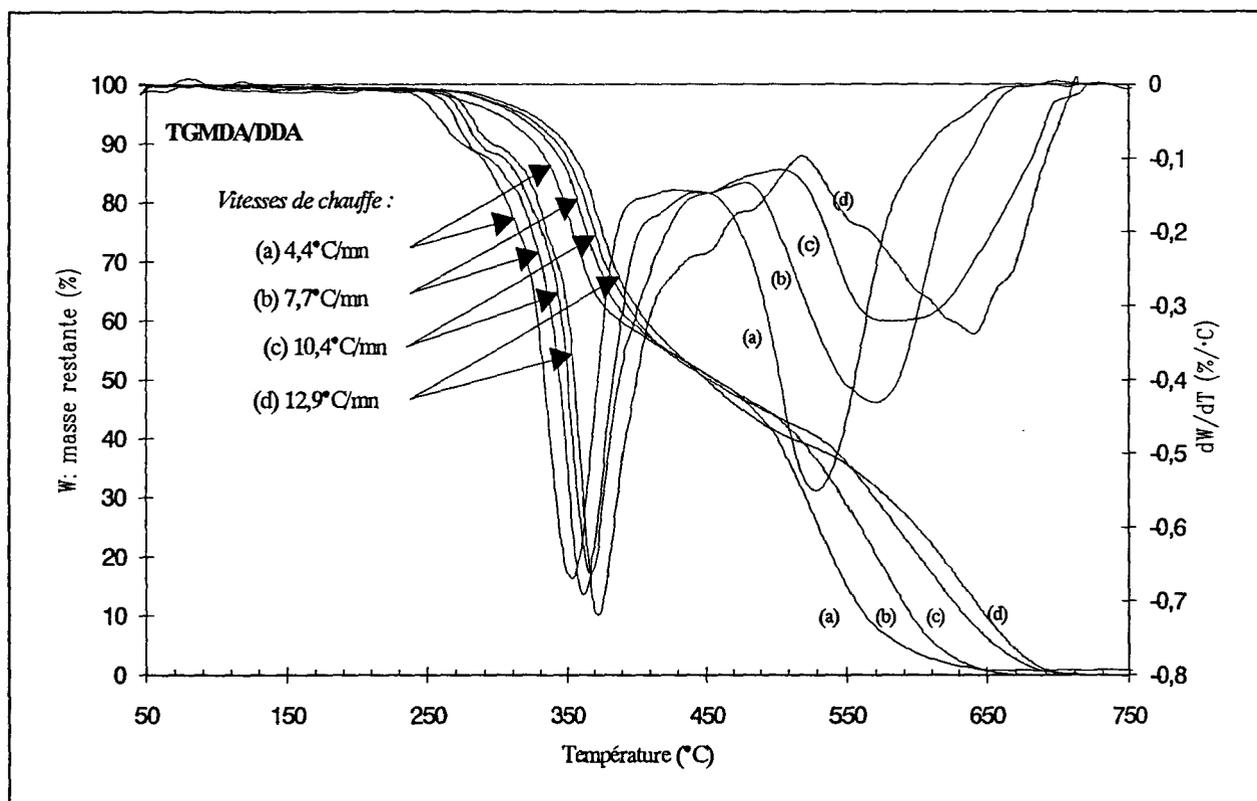


Figure 24: Courbes TG et DTG du système TGMDA/DDA en fonction des vitesses de chauffe

vitesse de chauffe	4,4°C/mn		7,7°C/mn		10,4°C/mn		12,9°C/mn	
	logA (A:s <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)						
S1	-1,74	20,38	-1,66	19,20	-1,52	19,63	-1,50	19,11
S2	-0,76	30,39	-0,73	28,85	-0,58	29,47	-0,58	28,78
S3	1,07	50,43	1,01	48,16	1,17	49,14	1,13	48,11
S4	2,82	70,46	2,68	67,46	2,84	68,81	2,76	67,45
S5	6,23	110,53	5,91	106,08	6,09	108,15	5,93	106,12
S6	5,75	105,68	5,48	101,72	5,65	103,58	5,55	102,14
S7	1,12	48,00	1,09	45,98	1,24	46,85	1,23	46,12
S8	-0,46	28,78	-0,41	27,40	-0,26	27,94	-0,24	27,45
S9	15,25	221,04	14,49	213,20	14,71	217,04	14,41	214,17
S10	15,25	224,20	14,46	216,04	14,69	220,02	14,36	216,78
S11	14,70	225,29	13,90	217,02	14,13	221,04	13,79	217,67
S12	-1,88	19,16	-1,79	18,11	-1,65	18,49	-1,61	18,11
S13	-0,94	28,78	-0,88	27,40	-0,74	27,94	-0,72	27,45
S14	0,82	48,00	0,79	45,98	0,94	46,85	0,93	46,12
S15	5,68	108,08	5,39	103,87	5,57	105,84	5,44	104,11
S16	5,59	108,89	5,29	104,60	5,47	106,61	5,33	104,78
S17	10,53	163,36	10,01	157,46	10,21	160,31	10,01	158,15
S18	14,91	227,46	14,09	218,97	14,32	223,09	13,96	219,45

Tableau 6 : Paramètres cinétiques invariants du système TGMDA/DDS obtenus pour chaque fonction cinétique et chaque vitesse de chauffe.

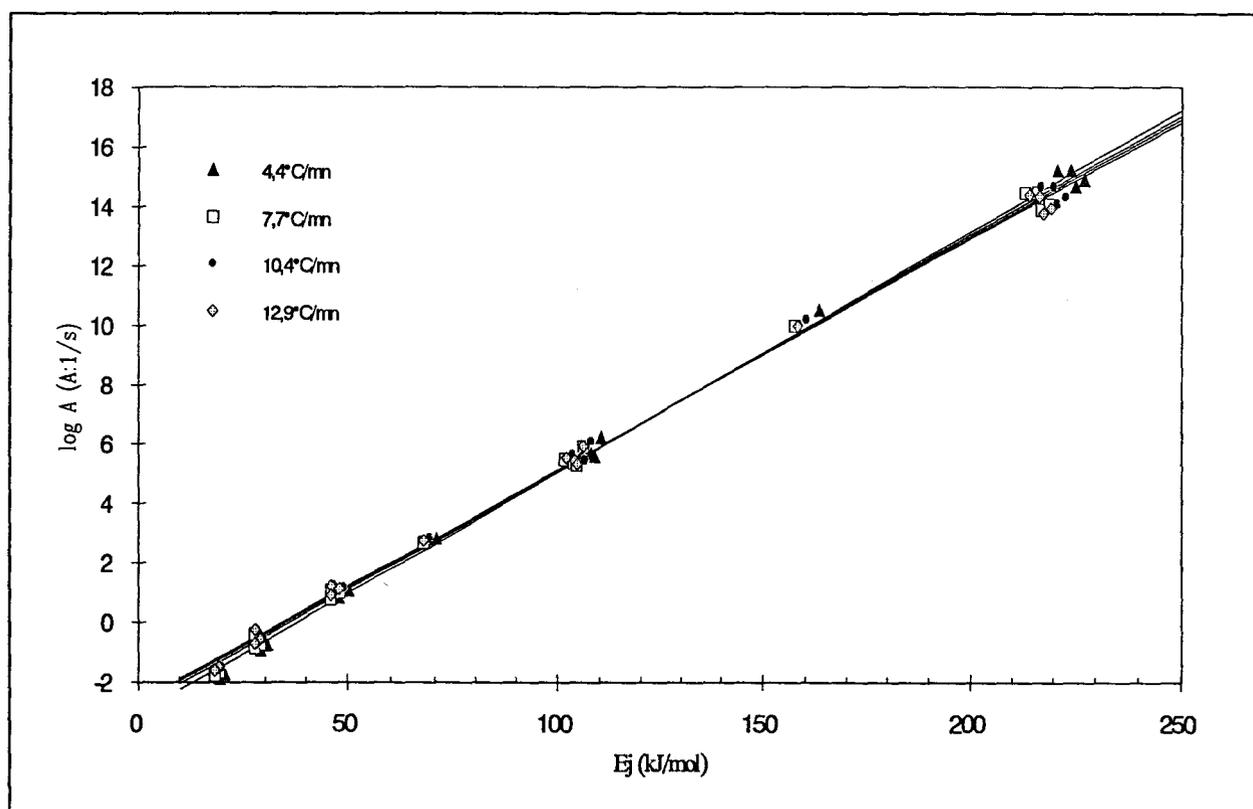


Figure 25 : Effet de compensation du système TGMDA/DDS en fonction des vitesses de chauffe

vitesse de chauffe	4,4°C/mn		7,7°C/mn		10,4°C/mn		12,9°C/mn	
	Fonction	logA (A:s <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)	logA (A:s <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)	logA (A:s <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)	logA (A:s <sup>-1</sup> )
S1	-1,76	19,50	-1,62	19,03	-1,52	19,08	-1,35	19,99
S2	-0,79	29,17	-0,67	28,63	-0,57	28,69	-0,39	29,96
S3	1,02	48,50	1,10	47,82	1,18	47,93	1,40	49,88
S4	2,76	67,83	2,79	67,00	2,85	67,16	3,11	69,81
S5	6,14	106,49	6,08	105,38	6,11	105,63	6,45	109,66
S6	5,47	99,82	5,35	97,95	5,52	99,61	5,86	103,53
S7	0,97	45,16	1,02	44,10	1,17	44,92	1,39	46,82
S8	-0,56	26,94	-0,46	26,15	-0,32	26,69	-0,13	27,91
S9	14,70	209,14	14,25	205,66	14,45	209,00	15,03	216,97
S10	14,82	213,41	14,40	210,41	14,52	212,88	15,10	220,93
S11	14,31	214,91	13,91	212,08	13,99	214,24	14,58	222,31
S12	-1,96	17,83	-1,84	17,18	-1,69	17,57	-1,53	18,46
S13	-1,04	26,94	-0,94	26,15	-0,79	26,69	-0,61	27,91
S14	0,67	45,16	0,71	44,10	0,87	44,92	1,09	46,82
S15	5,50	103,09	5,41	101,59	5,51	102,57	5,85	106,55
S16	5,43	104,21	5,35	102,84	5,43	103,58	5,77	107,58
S17	10,11	154,48	9,83	151,80	10,01	154,31	10,47	160,25
S18	14,61	217,91	14,23	215,43	14,25	216,94	14,84	225,06

Tableau 7 : Paramètres cinétiques invariants du système TGMDA/DDA obtenus pour chaque fonction cinétique et chaque vitesse de chauffe.

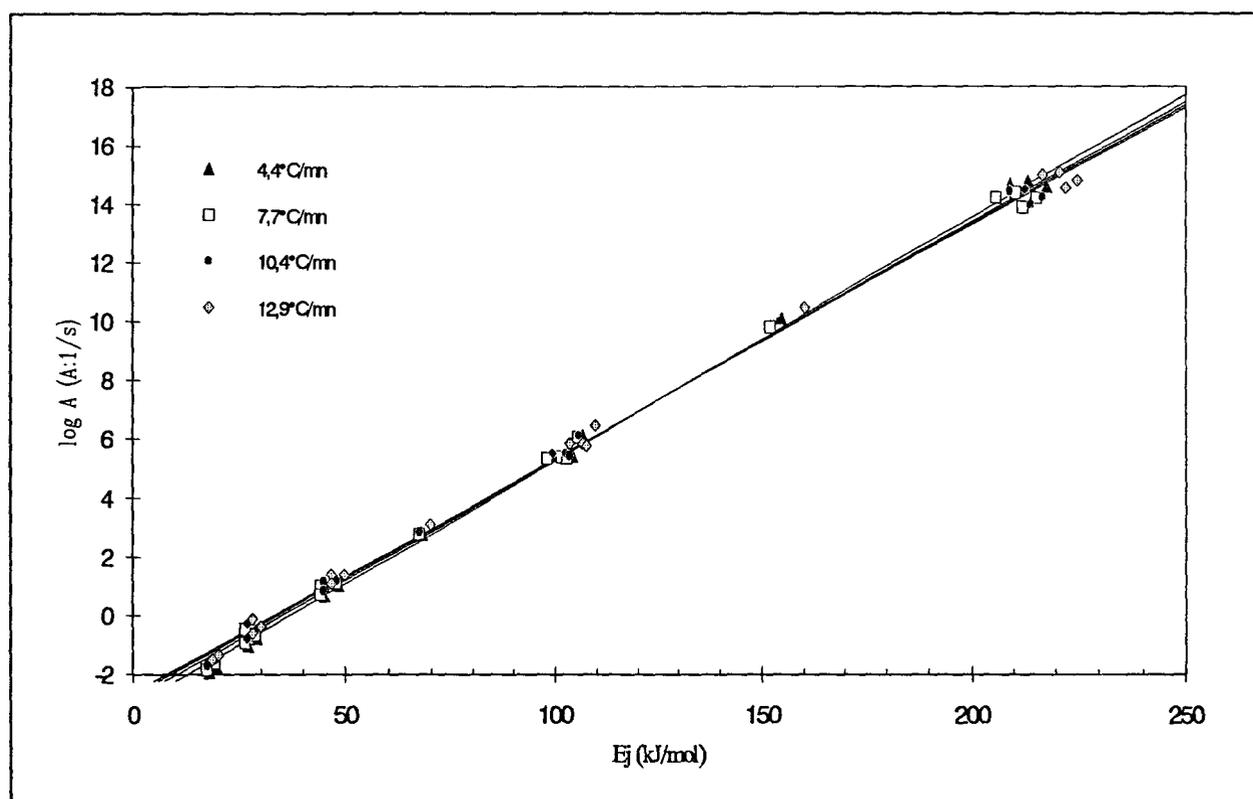


Figure 26 : Effet de compensation du système TGMDA/DDA en fonction des vitesses de chauffe

$\beta_V$ (°C/mn)	TGMDA/DDS			TGMDA/DDA		
	$B_V = \log k_V$ ( $k_V : s^{-1}$ )	$l_V (x 10^{-5})$ (mol/J)	$1/T_V$ ( $x 10^{-5} K^{-1}$ )	$B_V = \log k_V$ ( $k_V : s^{-1}$ )	$l_V (x 10^{-5})$ (mol/J)	$1/T_V$ ( $x 10^{-5} K^{-1}$ )
4,4	-3,07	8,12	155,21	-3,07	8,32	159,15
7,7	-2,86	7,96	152,29	-2,85	8,14	155,7
10,4	-2,73	7,86	150,36	-2,73	8,04	153,8
12,9	-2,66	7,79	149,04	-2,63	7,96	152,4

Tableau 8: Valeurs de  $B_V$  et  $l_V$  pour les deux systèmes époxydes étudiés

Les courbes  $\log k_V = f(1/T_V)$  présentées figure 27 sont des droites. Par conséquent, les paramètres cinétiques invariants (énergie d'activation invariant  $E_{inv}$  et facteur pré-exponentiel invariant  $A_{inv}$ ) peuvent être obtenus (tableau 9).

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

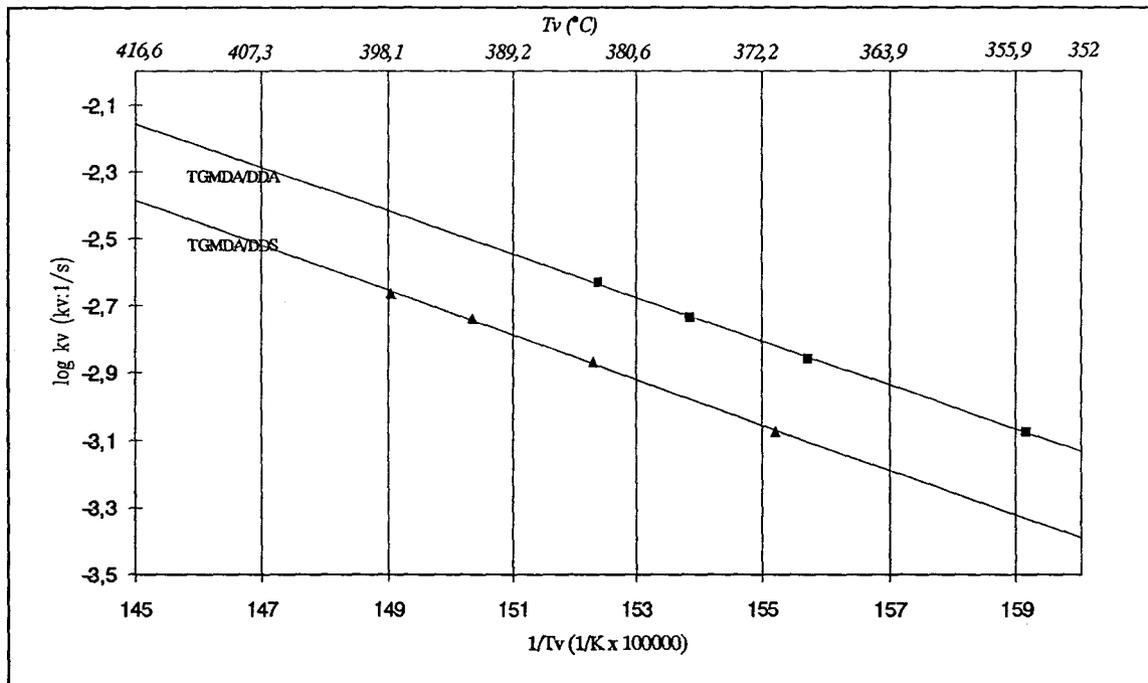


Figure 27:  $\log k_V = f(1/T_V)$  pour les deux systèmes époxydes

Paramètres cinétiques invariants	TGMDA/DDS	TGMDA/DDA
$\log(A_{inv})$ ( $A_{inv} : s^{-1}$ )	7,298 ( $\pm 0,007$ )	7,241 ( $\pm 0,006$ )
$E_{inv}$ (kJ/mol)	127,7 ( $\pm 3,0$ )	123,9 ( $\pm 2,4$ )

**Tableau 9 : Paramètres cinétiques invariants des systèmes TGMDA/DDS et TGMDA/DDA**

Etant donné l'intervalle d'erreur, les énergies d'activation des deux systèmes époxydes sont proches et sont de l'ordre de 125 kJ/mol.

Cependant, la *figure 27* montre que, dans l'intervalle de température où la première étape de dégradation a lieu, la vitesse de dégradation du système TGMDA/DDA est toujours plus élevée que celle de la résine TGMDA/DDS. Cette tendance implique que la première étape de la dégradation de la résine réticulée avec DDA se produit à une température plus basse que la dégradation de la résine réticulée avec DDS. Ceci accrédite la conclusion tirée de l'étude thermogravimétrique (*figure 16*) des deux systèmes époxydes, qui montre que le système TGMDA/DDS présente une vitesse de dégradation maximale à 380°C et le système TGMDA/DDA à 310°C.

Cette conclusion complète une précédente classification de la stabilité des résines époxydes en fonction de la composition chimique de l'agent réticulant.

### III.2. Distribution des probabilités associées aux fonctions cinétiques :

La distribution des probabilités associées aux fonctions cinétiques est déterminée en utilisant les valeurs des paramètres cinétiques invariants obtenus précédemment.

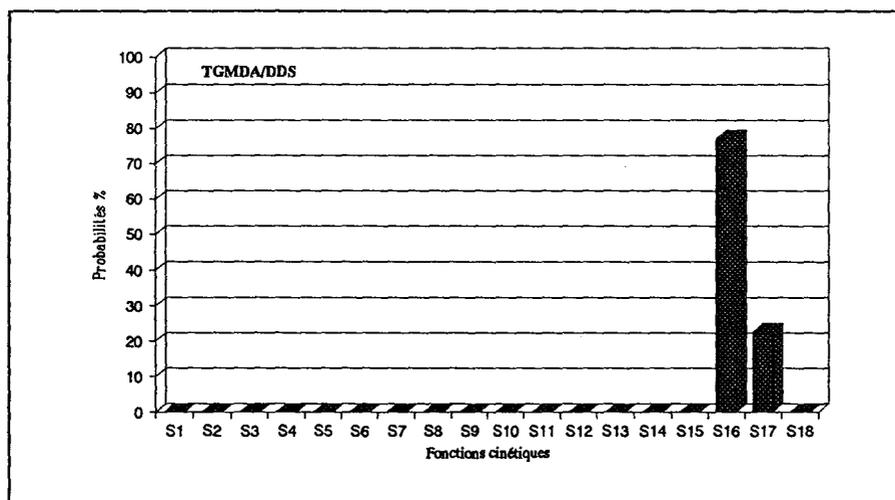
La somme résiduelle des carrés  $S_{jv}^2$  est calculée à partir des valeurs expérimentales des courbes ATG. Les probabilités associées à chaque fonction sont donc calculées et leur distribution est présentée sous forme d'histogrammes *Figures 28 et 29*.

Le tableau 10 présente la somme des probabilités calculées par classe de fonctions cinétiques.

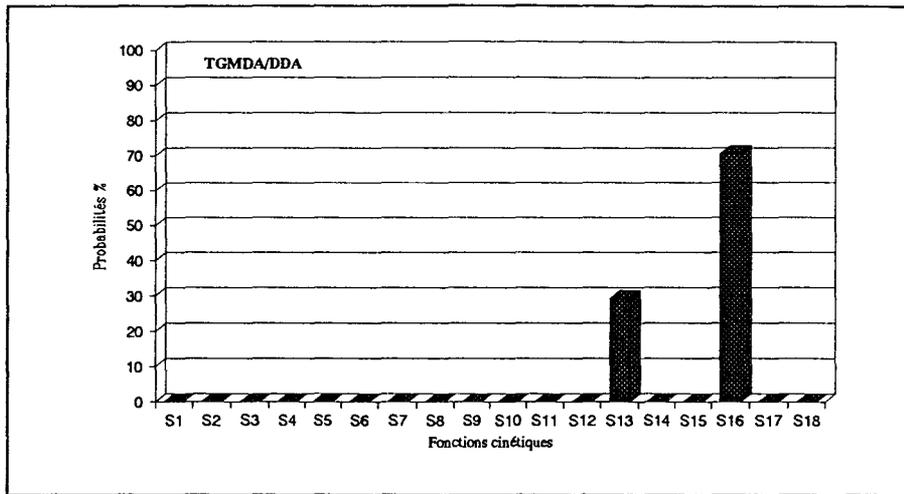
Classe	1	2	3	4	5
Type de fonction	Nucléation et croissance	Réaction à étape limitante	Diffusion	Fonction potentielle	Réaction d'ordre
	S1 S2 S3 S4 S5	S6 S7 S8	S9 S10 S11 S18	S12 S13 S14 S17	S15 S16
TGMDA/DDS $\sum P_j$ (%)	0	0	0	22,9	77,1
TGMDA/DDA $\sum P_j$ (%)	0	0	0	29,3	70,7

**Tableau 10:** Distribution des fonctions cinétiques selon les différentes classes et somme des probabilités  $P_j$  des fonctions cinétiques de dégradation par classe.

La distribution des probabilités obtenues pour les deux systèmes époxydes montre une bonne discrimination des différentes fonctions cinétiques. Elle permet de proposer que la première étape de dégradation des deux systèmes époxydes est principalement gouvernée par une réaction d'ordre (S16) avec  $f(\alpha) = 1/n (1-\alpha)^{1-n}$ . Cependant, la classe 4 présente des probabilités non négligeables impliquant une fonction potentielle comme loi de dégradation; la S17 pour le système TGMDA/DDS et la S13 pour le système TGMDA/DDA. Ces fonctions se distinguent par le fait qu'elles ont des symétries différentes à deux ou trois dimensions.



**Figure 28 :** Distribution des probabilités du système TGMDA/DDS



*Figure 29: Distribution des probabilités du système TGMDA/DDA*

### III.3. Conclusion :

L'analyse thermogravimétrique montre que les dégradations thermo-oxydantes des systèmes époxydes étudiés sont proches et s'effectuent principalement en deux étapes.

On remarque néanmoins que lors de la première étape de dégradation la température, pour laquelle la vitesse de perte de masse est maximale, est inférieure pour les systèmes de type TGMDA/DDA comparativement aux systèmes de type TGMDA/DDS.

Une étude comparative sous gaz inerte a permis de montrer l'influence et l'importance de l'oxygène moléculaire lors de la dégradation dans des conditions thermo-oxydantes.

L'exploitation de la méthode IKP permet d'accéder à des paramètres physico-chimiques caractéristiques de la dégradation thermique.

Les énergies d'activation invariantes des systèmes TGMDA/DDS et TGMDA/DDA sont proches et sont de l'ordre de 125 kJ/mol.

La distribution des probabilités associées aux différentes fonctions cinétiques, nous permet de discriminer les fonctions décrivant le mode de dégradation. Pour les deux systèmes époxydes, elles correspondent à des lois d'ordre  $f(\alpha) = 1/n (1-\alpha)^{1-n}$  et des lois potentielles  $f(\alpha) = 1/n \alpha^{1-n}$ .

## IV. CARACTERISATION DES RESIDUS SOLIDES ISSUS DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES SYSTEMES EPOXYDES

### IV.1. Définition des températures caractéristiques des différentes étapes de la dégradation thermique

Afin de mieux comprendre le processus de dégradation thermique, une caractérisation des résidus solides obtenus aux températures définissant les différentes étapes de la dégradation a été réalisée.

Ces températures sont définies à partir des analyses thermogravimétriques présentées dans le chapitre précédent (*figure 16*). Leurs valeurs sont indiquées dans le *tableau 11*.

Températures	TGMDA/DDS et R01	TGMDA/DDA et R02
- T1 permettant l'étude de produits intermédiaires caractérisant la première étape.	310°C résidu noir, dur et brillant	260°C résidu noir, dur et brillant 310°C résidu noir et légèrement expansé
- T2 où la vitesse de dégradation de la première étape est maximale.	380°C résidu noir et expansé	350°C résidu noir et expansé
- T3 représentant la dernière étape.	430°C résidu noir et expansé	430°C résidu noir et expansé

*Tableau 11 : Températures caractéristiques de la dégradation thermique des systèmes époxydes et aspect visuel des résidus obtenus.*

Les résidus analysés ont été obtenus après un traitement isotherme de 6h dans un four tubulaire sous balayage d'air. La durée de l'isotherme a été déterminée pour obtenir un pourcentage de résidu constant.

Pour les systèmes TGMDA/DDA et R02, l'observation d'un épaulement vers 260°C sur les courbes dérivées DTG (*figure 16*), a contribué au choix de cette deuxième température pour caractériser la première étape de dégradation.

Quant à la température représentant la dernière étape, elle a été choisie afin de récupérer suffisamment de résidu solide. En effet, à 530°C, la dégradation est trop rapide et après un isotherme de 6h, la quantité de résidu est très faible.

L'observation visuelle des résidus montre qu'à partir d'une certaine température: 380°C pour les systèmes TGMDA/DDS et R01, et 310°C pour les systèmes TGMDA/DDA et R02, il y a formation de suies et développement d'une structure expansée qui s'apparente à une structure intumescence.

## **IV.2. Caractérisation des résidus solides**

Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser les résidus solides obtenus après traitement thermique des réticulats :

- analyse élémentaire
- spectroscopie I.R. et CP/DD- MAS R.M.N.  $^{13}\text{C}$ .

Les caractéristiques spectroscopiques des résidus des réticulats TGMDA/DDS montrent les mêmes évolutions quelque soit la composition du mélange et le cycle de cuisson utilisé. Les résultats sont donc présentés pour le mélange 1/1 réticulé selon le cycle de cuisson 2 [67].

### **IV.2.1. ANALYSE ELEMENTAIRE**

Les *figures 30, 31, 32 et 33* présentent respectivement l'évolution des rapports massiques H/C, O/C, N/C et S/C en fonction des températures de traitement pour les quatre systèmes époxydes étudiés.

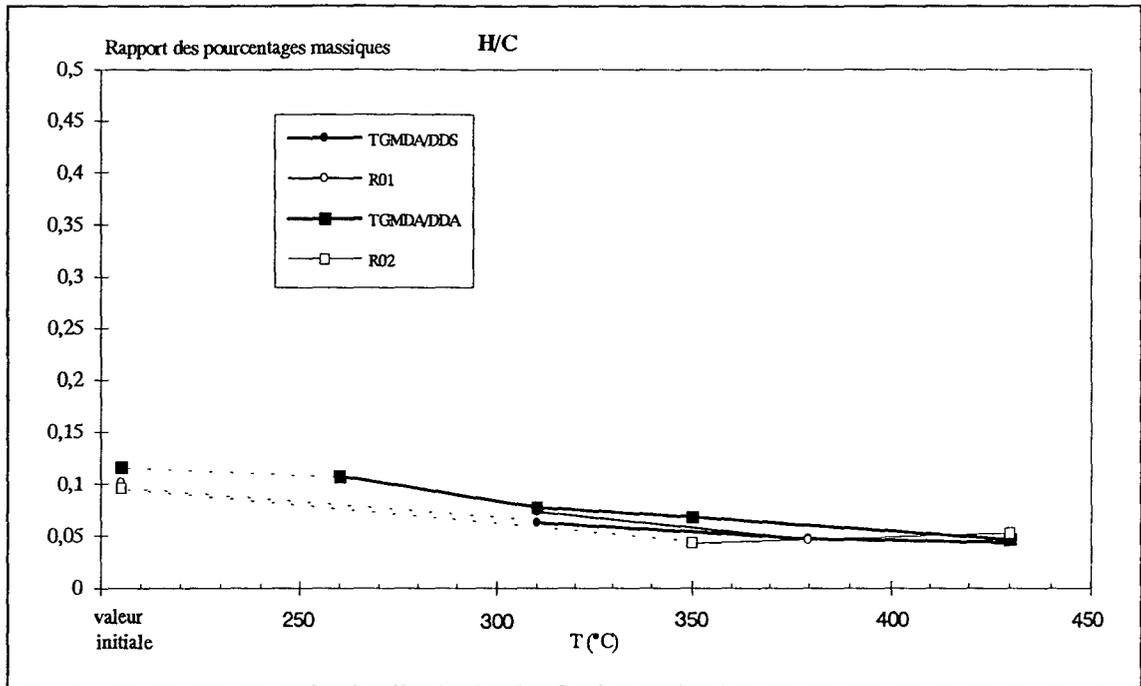


Figure 30 : Evolution du rapport H/C en fonction de la température de traitement.

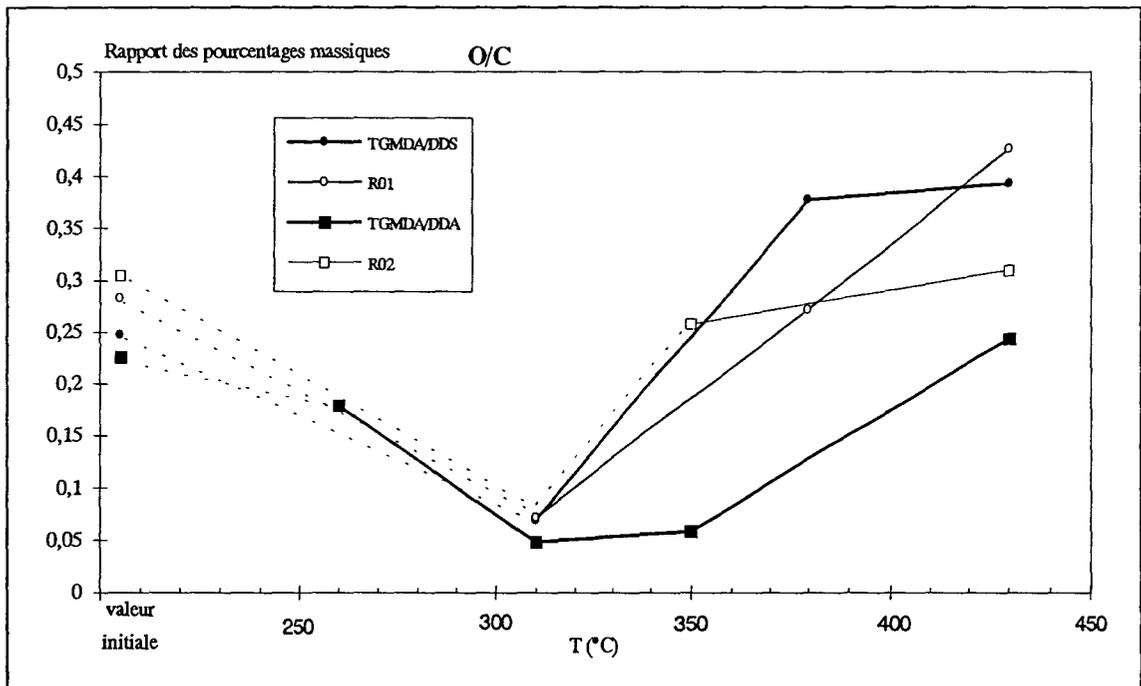


Figure 31 : Evolution du rapport O/C en fonction de la température de traitement.

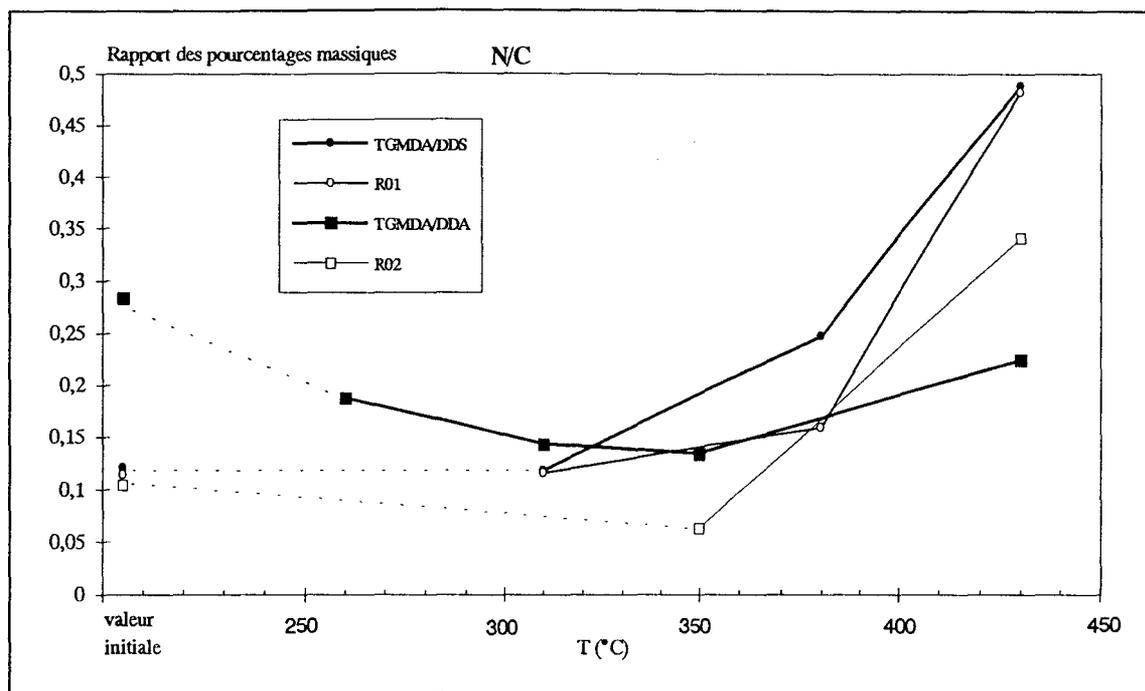


Figure 32 : Evolution du rapport N/C en fonction de la température de traitement.

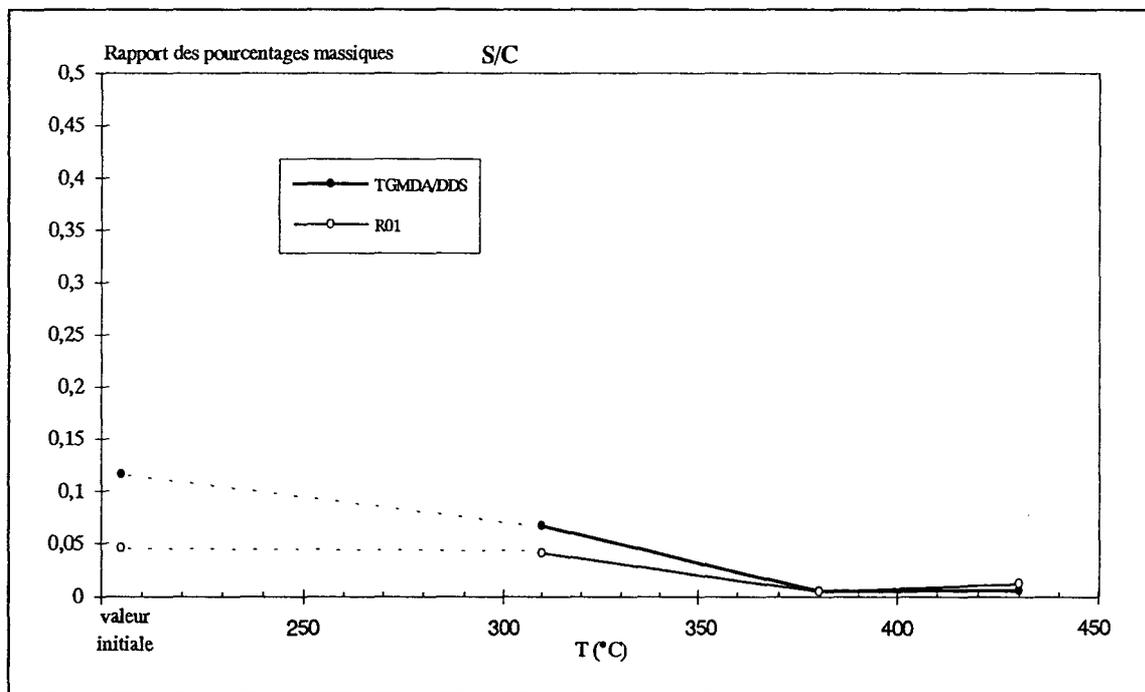


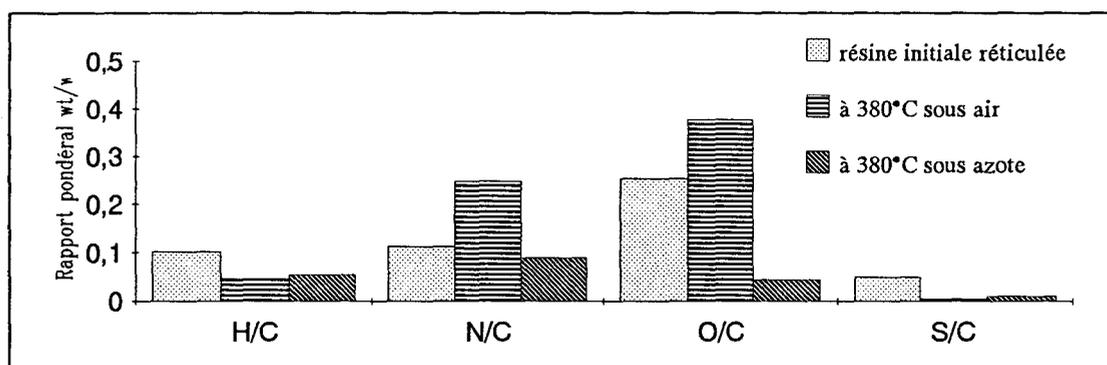
Figure 33 : Evolution du rapport S/C en fonction de la température de traitement.

– Pour tous les systèmes, on observe une diminution continue du rapport H/C. Ce résultat peut s'expliquer soit par un phénomène de déshydrogénation des groupements alkyles participant à la formation de produits volatils, soit par le développement d'un processus de condensation conduisant à la formation de structures polyaromatiques.

– Pour tous les systèmes époxydes étudiés, les valeurs du rapport O/C obtenues à 310°C diminuent fortement comparativement à leurs valeurs initiales. Cette diminution peut être attribuée à une déshydratation, réaction proposée par de nombreux auteurs [40,45,46].

Au delà de 310°C, on observe, pour les quatre résines, une augmentation du rapport O/C, mettant en évidence un processus d'oxydation des chaînes du polymère par l'oxygène moléculaire. On remarque néanmoins que, pour le système TGMDA/DDA, ce phénomène d'oxydation est moins important.

La participation de l'oxygène moléculaire dans le processus d'oxydation a été confirmée en comparant les rapports O/C obtenus après traitement thermique sous air et sous atmosphère inerte. On observe, en effet, pour tous les systèmes, une diminution du rapport O/C après traitement thermique sous azote. Ce résultat est illustré *figure 34* pour le système TGMDA/DDS traité thermiquement à 380°C.



**Figure 34** : Analyse élémentaire du résidu solide de TGMDA/DDS  
obtenue à 380°C sous air et sous azote

– L'évolution du rapport N/C montre une diminution de la proportion d'azote dans les résidus basses températures ( $T < 310^{\circ}\text{C}$ ) du système TGMDA/DDA pouvant être attribuée à un dégagement d'ammoniac.

Au delà de  $350^{\circ}\text{C}$ , on observe pour tous les systèmes étudiés, une augmentation du rapport N/C. Cette augmentation est moins importante pour les systèmes TGMDA/DDA et R02 comparativement aux systèmes TGMDA/DDS et R01.

Cette évolution du rapport N/C permet de considérer que l'azote est impliquée dans des structures probablement cycliques à haute résistance thermique plus stables que les structures carbonées.

– Pour le système TGMDA/DDS, aux hautes températures de traitement ( $T > 310^{\circ}\text{C}$ ), la diminution du rapport S/C peut s'expliquer par un dégagement de  $\text{SO}_2$ .

**Pour conclure**, cette étude montre que le processus de dégradation comprend deux étapes : la première implique des réactions de déshydrogénation et de déshydratation et la seconde des réactions d'oxydation.

Afin de préciser ces résultats, la caractérisation de résidus à l'aide de différentes techniques spectroscopiques d'analyse a été réalisée.

#### IV.2.2. ETUDE INFRA-ROUGE

##### IV.2.2.a. TGMDA/DDS :

La *figure 35* compare les spectres du réticulat de départ et des résidus obtenus après traitement thermique à  $310$ ,  $380$  et  $430^{\circ}\text{C}$ .

– Le spectre du résidu obtenu à  $310^{\circ}\text{C}$  montre de très légères différences avec le spectre du réticulat de départ dont l'attribution des bandes a été préalablement discutée (chapitre I).

On observe l'apparition d'une bande de faible intensité à  $1640\text{ cm}^{-1}$ , attribuable à la bande de déformation des amines primaires ( $\delta\text{NH}_2$ ).

Les bandes présentes, dans la zone  $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ , sont beaucoup mieux définies comparativement à la large bande observée sur le spectre du réticulat de départ. (Cette dernière englobe les groupements hydroxyles formés lors de la polymérisation, mais également les bandes de vibration des amines secondaires).

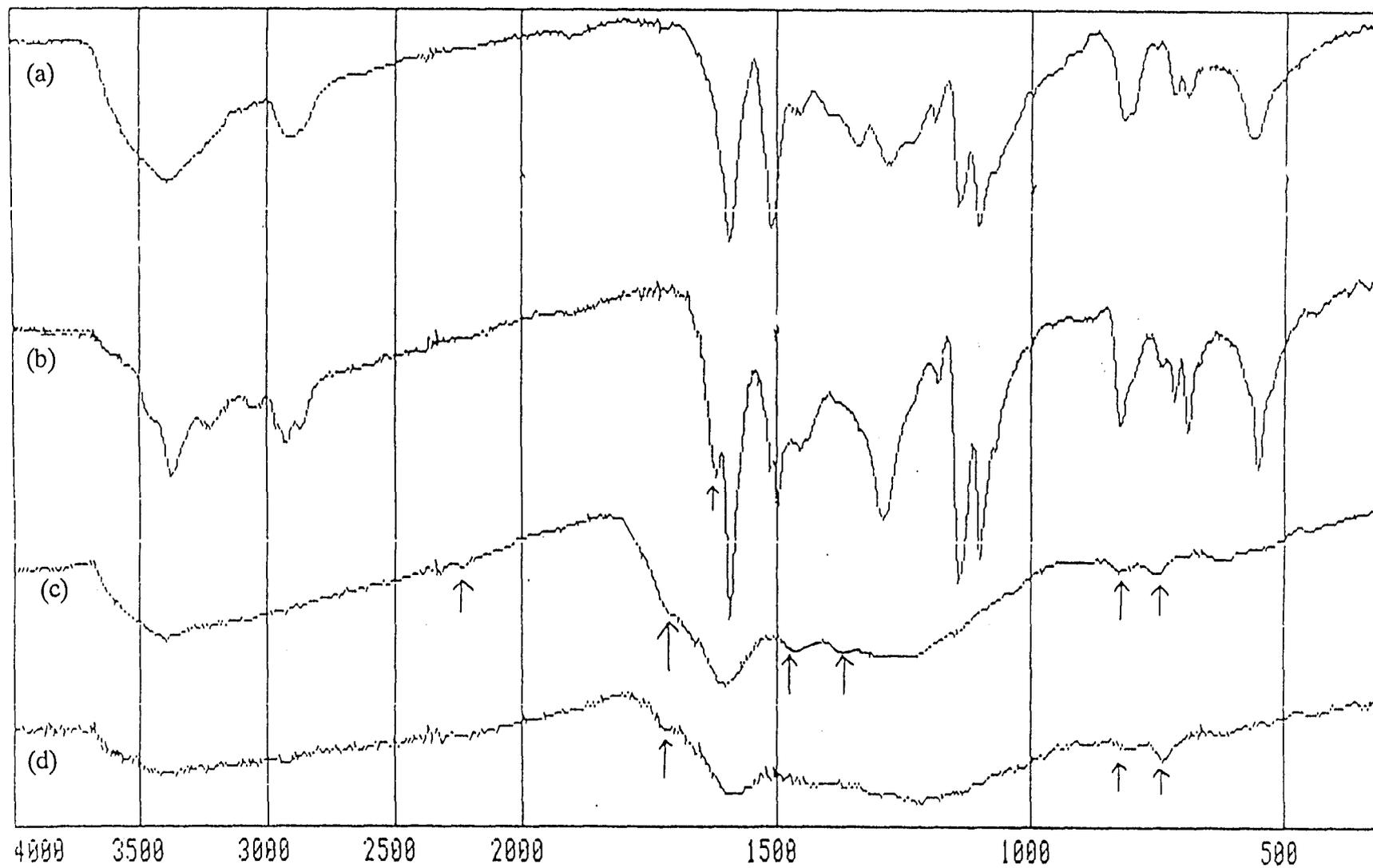
On distingue, donc, sur le spectre à  $310^\circ\text{C}$ , des bandes à  $3450$  et  $3375\text{ cm}^{-1}$  relatives aux vibrations de valence des amines primaires ( $\nu\text{NH}_2$ ); le massif  $3200\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  caractérise les vibrations de valence de  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ . Par ailleurs, dans la zone  $1400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , on n'observe plus qu'une seule bande à  $1274\text{ cm}^{-1}$  relative à la liaison  $\nu\text{C-N}$  aromatique.

Ce résultat laisse supposer une déshydratation impliquant les groupements hydroxyles dans la formation de nouvelles structures comme le proposait Leisegang [40] pour le système DGEBA/DDM.

Les bandes caractérisant le groupement sulfone à  $1150$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  sont toujours présentes ainsi que la bande à  $680\text{ cm}^{-1}$  relative à la liaison  $\text{C-S}$ . Ceci laisse supposer qu'à  $310^\circ\text{C}$  il n'y a pas de dégagement important de  $\text{SO}_2$ , résultat corroboré par une diminution significative du rapport  $\text{S/C}$  en analyse élémentaire qu'au delà de  $310^\circ\text{C}$ .

– A partir de  $310^\circ\text{C}$ , un changement significatif de l'allure des spectres est observé. Ceux obtenus à  $380^\circ\text{C}$  et  $430^\circ\text{C}$  montrent de larges absorptions rendant leur attribution délicate. Néanmoins, la présence d'espèces hydrocarbonées dans le matériau à  $380^\circ\text{C}$  est caractérisée par des bandes d'absorption à  $1370$  et  $1470\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement au mode de déformation symétrique et antisymétrique des groupements alkyles liés à des cycles aromatiques [68,69].

De plus, la présence d'espèces polyaromatiques est mise en évidence par des bandes d'absorption à  $830$  et  $759\text{ cm}^{-1}$  attribuées au mode de déformation des  $\text{CH}$  aromatiques [69,70,71].



*Figure 35 : Spectres I.R. du réticulat TGMDA/DDS (a) et des résidus obtenus après traitement thermique à 310° (b), 380°C (c) et 430°C (d).*

La présence d'une bande à  $1720\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à des espèces C=O et la bande à  $2240\text{ cm}^{-1}$  indique la présence de  $\text{CO}_2$  adsorbé. Ceci montre qu'à partir de  $380^\circ\text{C}$ , il y a formation de produits oxydés et corrobore l'augmentation du rapport O/C observée par analyse élémentaire. La formation d'aldéhydes proposée par de nombreux auteurs peut donc être supposée.

#### *IV.2.2.b. TGMDA/DDA :*

La *figure 36* compare les spectres du réticulat de départ et des résidus obtenus à  $260^\circ\text{C}$ ,  $310^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  et  $430^\circ\text{C}$ .

– A  $260^\circ\text{C}$ , le spectre obtenu est identique à celui du réticulat à l'exception de la disparition de la bande à  $2200\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du groupement cyano.

Nous avons précédemment mis en évidence que le réticulat TGMDA/DDA obtenu présentait un excès de groupements cyano. On peut donc supposer qu'à  $260^\circ\text{C}$ , ces groupements se réarrangent pour former de nouveaux composés.

– Les spectres des résidus obtenus à  $310^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  et  $430^\circ\text{C}$  présentent des bandes beaucoup moins bien définies. Et plus la température augmente plus leur attribution est difficile. On distingue néanmoins, les bandes caractéristiques de la vibration des carbones aromatiques à  $1600$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, la présence des deux bandes à  $800$  et  $759\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées au mode de déformation des CH aromatiques [71,72].

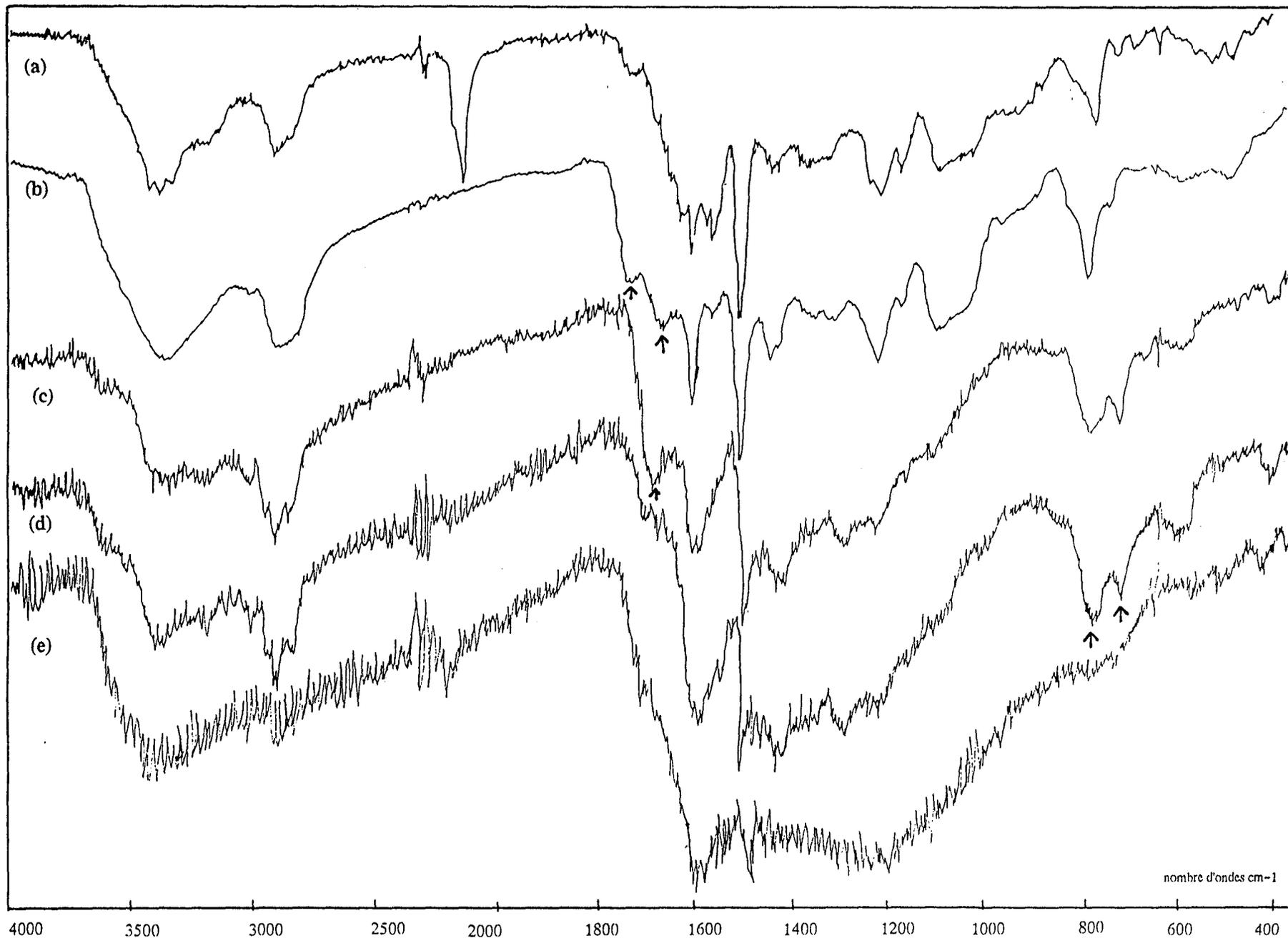
#### *IV.2.2.c. Résines industrielles :*

Les résidus des résines industrielles R01 et R02 obtenus aux différentes températures de traitement, montre une évolution, des caractéristiques spectroscopiques I.R., identique à celle

obtenue pour les systèmes modèles correspondants, respectivement TGMDA/DDS et TGMDA/DDA. Pour des raisons de confidentialité, les spectres ne sont pas présentés.

*IV.2.2.d. Conclusion :*

La spectroscopie I.R. permet de mettre en évidence, pour le système TGMDA/DDS, une réaction de déshydratation dès 310°C et une oxydation des résidus à partir de 380°C. Pour le système TGMDA/DDA, on observe dès 260°C, la disparition des groupements cyano. Par ailleurs, cette étude montre, à partir de 380°C pour les systèmes type TGMDA/DDS et au delà de 350°C pour les systèmes type TGMDA/DDA, la formation d'espèces polyaromatiques dans les résidus.



**Figure 36 :** Spectres I.R. du réticulat TGMDA/DDA (a) et des résidus obtenus après traitement thermique à 260° (b), 310°C (c), 350°C (d) et 430°C (e).

### IV.2.3. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE R.M.N. $^{13}\text{C}$ A L'ETAT SOLIDE

Une étude par résonance magnétique nucléaire du carbone  $^{13}\text{C}$  à l'état solide (CP/DD-MAS $^{13}\text{C}$  R.M.N.) a été réalisée pour caractériser les groupements chimiques des espèces carbonées obtenus pendant la dégradation.

#### IV.2.3.a. TGMDA/DDS :

La *figure 37* montre les spectres de la résine initiale thermodurcie et des résidus obtenus aux différentes températures.

Les valeurs des déplacements chimiques et leurs attributions sont rassemblées dans le *tableau 12*.

T (°C)	Déplacement chimique (ppm)	Attributions	Références
Résine initiale réticulée TGMDA/DDS	150 ppm	Carbone aromatique C <sub>1</sub> -N	[13][73][74]
	130 ppm	Carbone aromatique C <sub>3</sub> et C <sub>4</sub>	[13][73][74]
	114 ppm	Carbone aromatique C <sub>2</sub>	[13][73][74]
	20-80ppm Large bande	méthylène entre les noyaux aromatiques alcool lien éther	[73] [74] [73] [74] [73] [74]
310°C	129 ppm	Carbone aromatique C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	[75]
	112 ppm (épaulement)	Carbone aromatique C <sub>2</sub>	[75]
	40 ppm	méthylène entre les noyaux aromatiques	[73] [74]
	20 ppm	méthyle sur aromatique	[75]
	14 ppm	groupement alkyle	[75]
380°C	156 ppm	Carbone aromatique oxygéné	[75]
	122 ppm	Carbone polyaromatique	[76][77]
430°C	157,7 ppm	Carbone aromatique oxygéné	[75]
	Large épaulement entre 140 et 110	Carbone polyaromatique	[76][77]

*Tableau 12: Déplacements chimiques et attributions des bandes de résonance du système TGMDA/DDS et des résidus obtenus.*

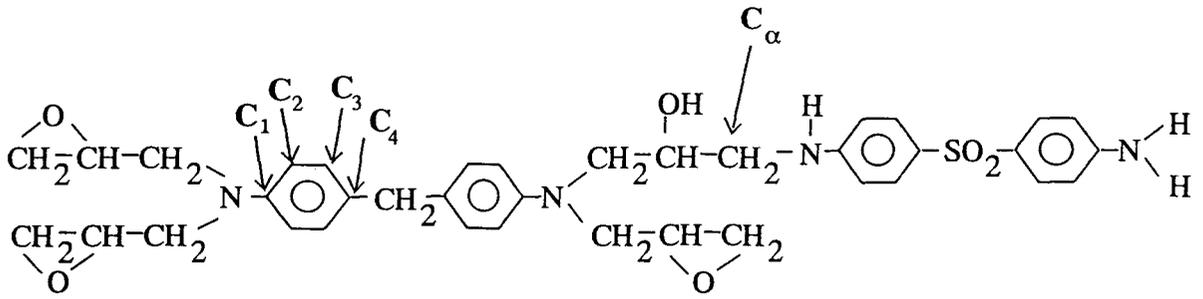


Schéma 16 :

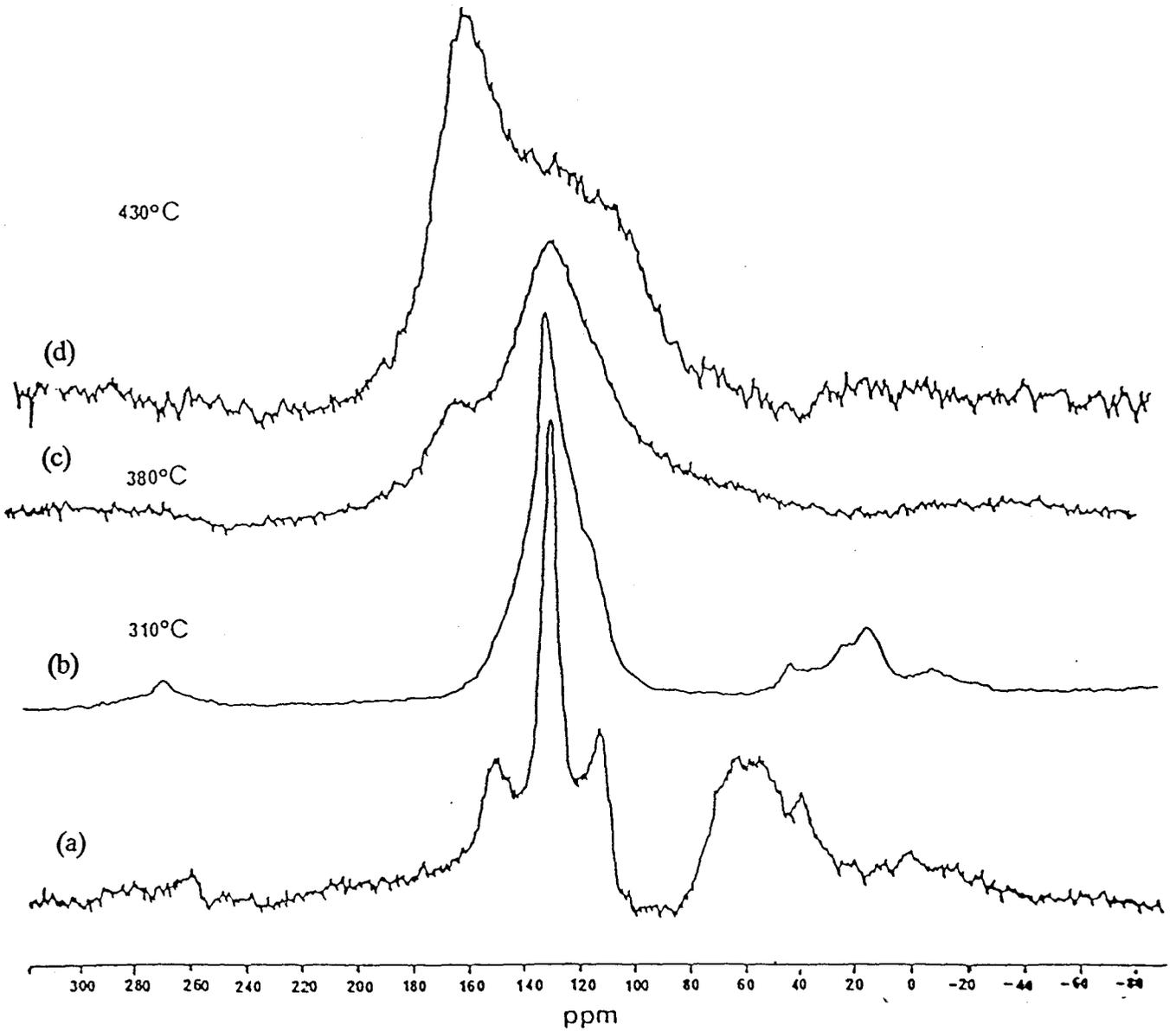


Figure 37 : Spectres R.M.N.  $^{13}\text{C}$  (CP/DD-MAS) du réticulat TGMDA/DDS (a) et des résidus solides à 310°C (b), 380°C (c) et 430°C (d).

– L'interprétation du spectre de la résine initiale thermodurcie *figure 37 (a)* a été réalisée à partir des données de la littérature [13,73,74]. La bande à 150 ppm est caractéristique des carbones aromatiques dans les amines. Les bandes à 130 et 140 ppm sont respectivement attribuées au carbones aromatiques C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> et C<sub>2</sub> de la molécule présentée sur le *schéma 16*.

Les attributions des larges bandes entre 20 et 80 ppm ont été faites par Grenier-Loustalot par comparaison avec les déplacements chimiques de composés modèles [73,74].

– Quand l'échantillon est chauffé à 310°C, le spectre R.M.N. correspondant évolue (*figure 37(b)*). En effet, un élargissement de la bande caractéristique des carbones aromatiques entre 150 et 100 ppm est observé. Son maximum est noté à 130 ppm. On observe la disparition du massif centré à 60 ppm, et de nouvelles bandes apparaissent à 20 et 14 ppm pouvant être attribuées à des groupements alkyles liés à des noyaux aromatiques. Ce résultat indique qu'il y a eu destruction du réseau initial et des coupures de liaisons au sein des chaînes macromoléculaires.

– Pour les résidus obtenus à 380°C et 430°C, les spectres ne présentent plus de bandes caractéristiques de carbones aliphatiques. L'élargissement de la bande à 128 ppm peut être attribué à une condensation de structures polyaromatiques [76,77]. De plus, une nouvelle bande à 156 ppm met en évidence la présence de structures aromatiques oxygénées. Ces dernières deviennent plus importantes à 430°C par rapport aux structures polyaromatiques.

**Pour résumé**, cette méthode définit le mode de dégradation de la résine TGMDA/DDS. A partir de 310°C, il y a scission le long de la chaîne macromoléculaire entraînant la formation de structures polyaromatiques et, simultanément un processus d'oxydation conduisant à la formation de structures aromatiques oxygénées. Ces dernières sont favorisées quand la température augmente. Nous pouvons en conclure qu'il y a compétition entre un processus de carbonisation et une dégradation oxydante.

IV.2.3.b. TGMDA/DDA :

Les spectres R.M.N.  $^{13}\text{C}$  (CP/DD-MAS) du mélange initial TGMDA/DDA et des résidus solides correspondants obtenus à 260, 310, 350 et 430°C sont présentés *figure 38*.

Les valeurs des déplacements chimiques et leurs attributions sont résumés dans le *tableau 13*.

T (°C)	Déplacement chimique (ppm)	Attributions	Références
Résine initiale réticulée TGMDA/DDA	148 ppm 130 ppm 112,5 ppm 69 ppm 51,9 ppm 40 ppm	Carbone aromatique $\text{C}_1\text{-N}$ Carbone aromatique $\text{C}_3$ et $\text{C}_4$ Carbone aromatique $\text{C}_2$	[73][74][9] [73][74][9] [73][74][9]
260°C	147 ppm 130,4 ppm 113,8 ppm 71,2 ppm 49,1 ppm 41 ppm	Carbone aromatique $\text{C}_1\text{-N}$ Carbone aromatique $\text{C}_3$ et $\text{C}_4$ Carbone aromatique $\text{C}_2$	[73][74][9] [73][74][9] [73][74][9]
310°C	128,8 ppm 40,5 ppm 8,7 ppm	Carbone aromatique $\text{C}_3 - \text{C}_4$	[75]
350°C	128,3 ppm (large bande) 40,8 ppm 13,8 ppm	Carbone polyaromatique	[76][77]
430°C	128,6 ppm (large bande) Epaulement vers 160 ppm	Carbone polyaromatique Carbone aromatique oxygéné	[76][77] [75]

**Tableau 13 :** Déplacements chimiques et attributions des bandes de résonance du système TGMDA/DDA et des résidus obtenus.

Schéma 17:

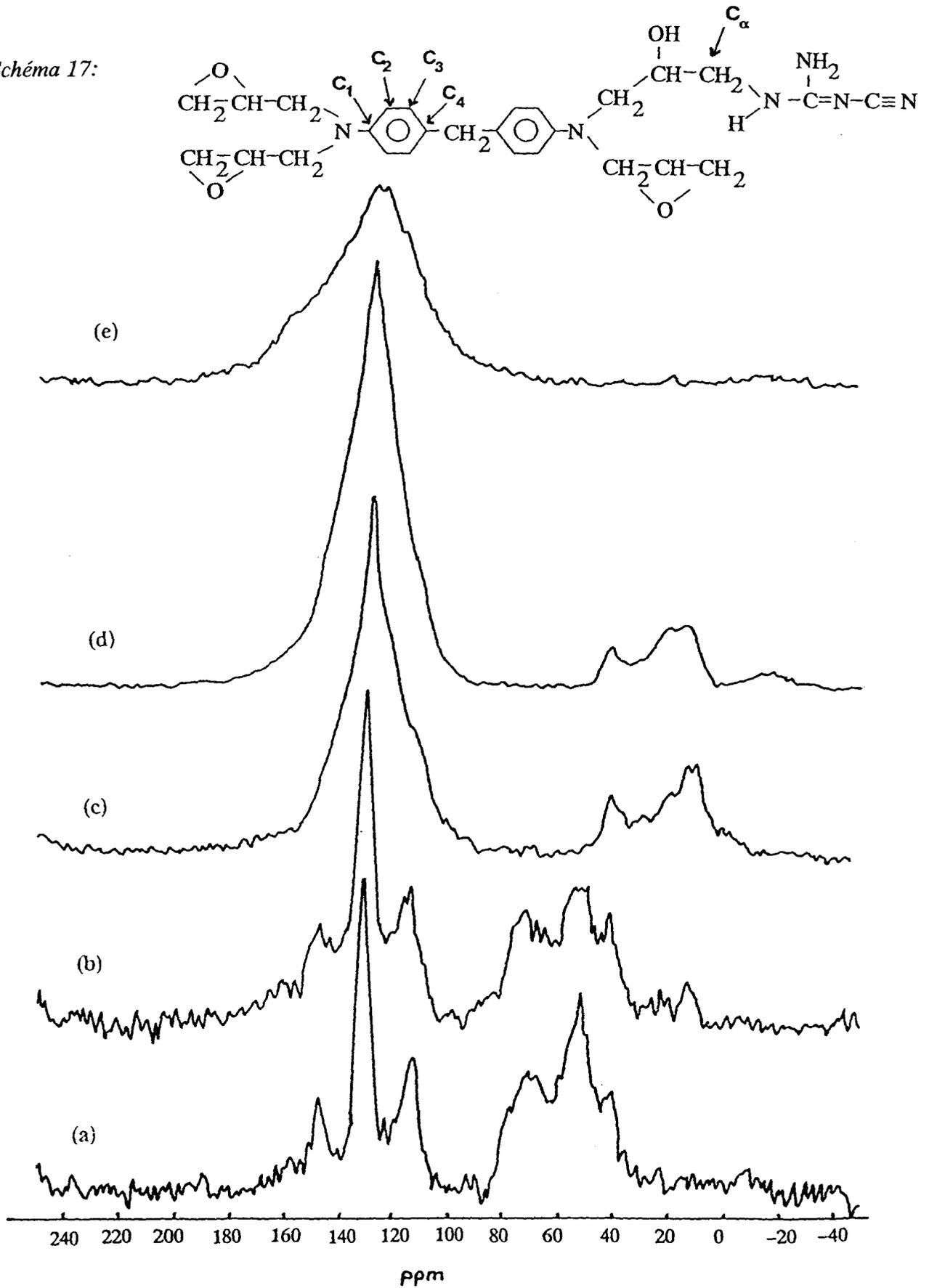


Figure 38: Spectres R.M.N.  $^{13}\text{C}$  (CP/DD-MAS) du réticulat TGMDA/DDA (a) et des résidus solides à 260°C (b), 310°C (c), 350°C (d) et 430°C (e).

- Comme pour le système TGMDA/DDS, l'interprétation du spectre du réticulat de départ a été réalisée à partir des données de la littérature [73,74,9].
- Le spectre du résidu à 260°C présente les mêmes bandes de résonance que le réticulat de départ.
- Par contre, dès 310°C, on observe un élargissement de la bande entre 150 et 100 ppm, et l'apparition d'un nouveau massif entre 40 et 10 ppm caractéristique de carbones aliphatiques.
- A 430°C, ce massif disparaît et on observe un léger épaulement vers 160 ppm sur la large bande située entre 150 et 100 ppm; traduisant le début d'une réaction d'oxydation qui corrobore l'analyse élémentaire.

**Pour résumer**, les conclusions sont donc identiques pour les deux systèmes époxydes. Aux basses températures de traitement, il y a scission le long de la chaîne macromoléculaire entraînant la formation de structures polyaromatiques. Par contre, la formation de structures aromatiques oxygénées est beaucoup moins importante pour le système TGMDA/DDA.

### IV.3. Organisation des structures carbonées

Des études menées au laboratoire sur des systèmes intumescents ont montré que l'on pouvait établir une corrélation entre le comportement au feu et l'état d'organisation de la structure carbonée formée.

Or, les résines époxydes présentent lors de leur dégradation, la formation d'une structure carbonée expansée s'apparentant à une structure intumescence. La caractérisation a été réalisée par diverses techniques d'analyses du carbone (diffraction des R.X.; spectroscopie Raman et résonance paramagnétique électronique).

Les résultats obtenus pour les différents systèmes époxydes étudiés sont similaires et sont donc présentés essentiellement pour le système TGMDA/DDS (mélange 1/1 et cycle de cuisson 2).

#### IV.3.1. DIFFRACTION DES R.X. :

La diffraction des R.X. nous permet de spécifier la nature des espèces issues du processus de carbonisation, la taille de la structure carbonée et d'évaluer son degré d'organisation.

La *figure 39* présente les spectres de diffraction des échantillons traités à 310, 380 et 430°C. La résine initiale présente une large bande à  $\theta = 9^\circ$  ce qui indique un faible arrangement dans le réseau. Cet ordre est préservé après un traitement thermique à 310°C.

Pour les échantillons traités à 380°C et 430°C, une nouvelle large bande apparaît autour de  $12^\circ$ . Elle est attribuable à la raie (002) du carbone turbostratique [78,79]. Cette structure est constituée d'espèces polyaromatiques empilées selon un arrangement en couches parallèles [80,81].

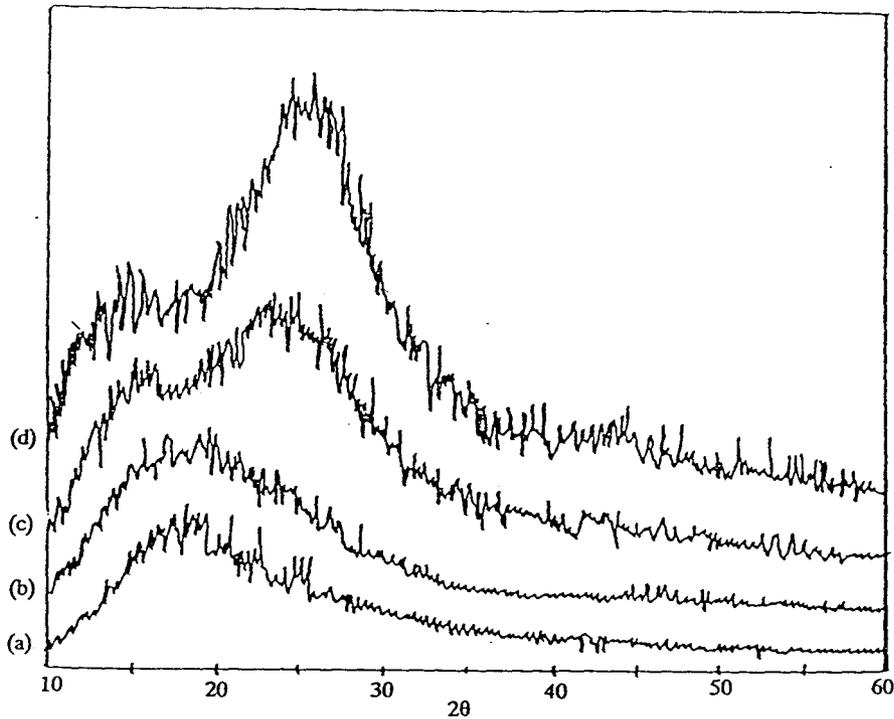


Figure 39 : Profils de diffraction R.X. de la résine initiale réticulée TGMDA/DDS (a) et après traitement thermique à 310°C (b), 380°C (c) et 430°C (d).

Les distances inter-réticulaires et les tailles du "cristal" des carbones turbostratiques sont obtenues à partir de la loi de Bragg (1) et l'équation de Scherrer (2) [81,82]. Les résultats sont présentés dans le *tableau 14*.

$$\lambda = 2 d_{002} \sin \theta \quad (1)$$

$$t = \frac{4/3 k \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (2)$$

où  $d_{002}$  : distance inter-réticulaire

$t$  : taille du cristal

$\lambda$  : longueur d'onde( A)

$k$  : 0,85 (pour une raie gaussienne)

$\beta_{1/2}$  : largeur à mi-hauteur

La distance inter-réticulaire  $d$  diminue légèrement avec la température ce qui indique le début d'un arrangement structural.

Température de traitement (°C)	Angles de Bragg $\theta$ (°)	distances inter-réticulaires $d_{002}$ (Å)	$\beta_{1/2}$ (en $2\theta$ radians)	Taille des domaines $t$ (nm)
Résine initiale réticulée	9	4.9	–	–
310	9	4.9	–	–
380	12	3.7	8	1.26
430	13	3.4	6	1.67

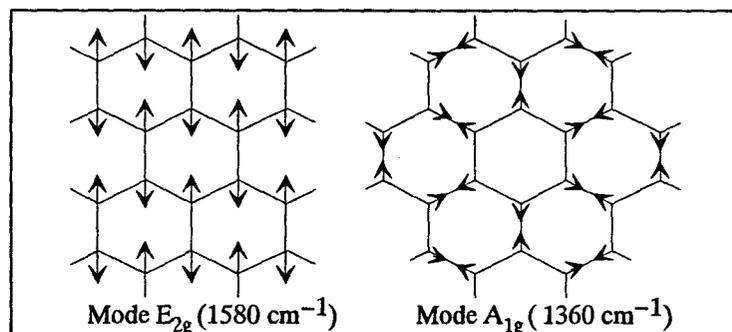
*Tableau 14 : Caractéristiques des profils de diffraction R.X. du système TGMDA/DDS*

**En conclusion**, l'étude de la diffraction des R.X. met en évidence la formation de petits domaines de carbones turbostratiques dans les résidus hautes températures. Cette structure est en voie d'organisation à 380°C.

#### IV.3.2. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman a été utilisée pour préciser la nature des espèces polyaromatiques obtenues à 380°C.

Le spectre Raman de l'échantillon traité à 380°C (*Figure 41*) présente deux larges bandes autour de 1580 et 1360  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1580  $\text{cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration  $E_{2g}$  (vibration des liaisons C-C dans les couches aromatiques). La bande à 1360  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration  $A_{1g}$  dans les couches bidimensionnelles du carbone (*figure 40*) et peut être reliée à l'organisation structurale du matériau carboné [83,84].



*Figure 40 : Modes de vibrations  $E_{2g}$  et  $A_{1g}$  dans les carbones [84].*

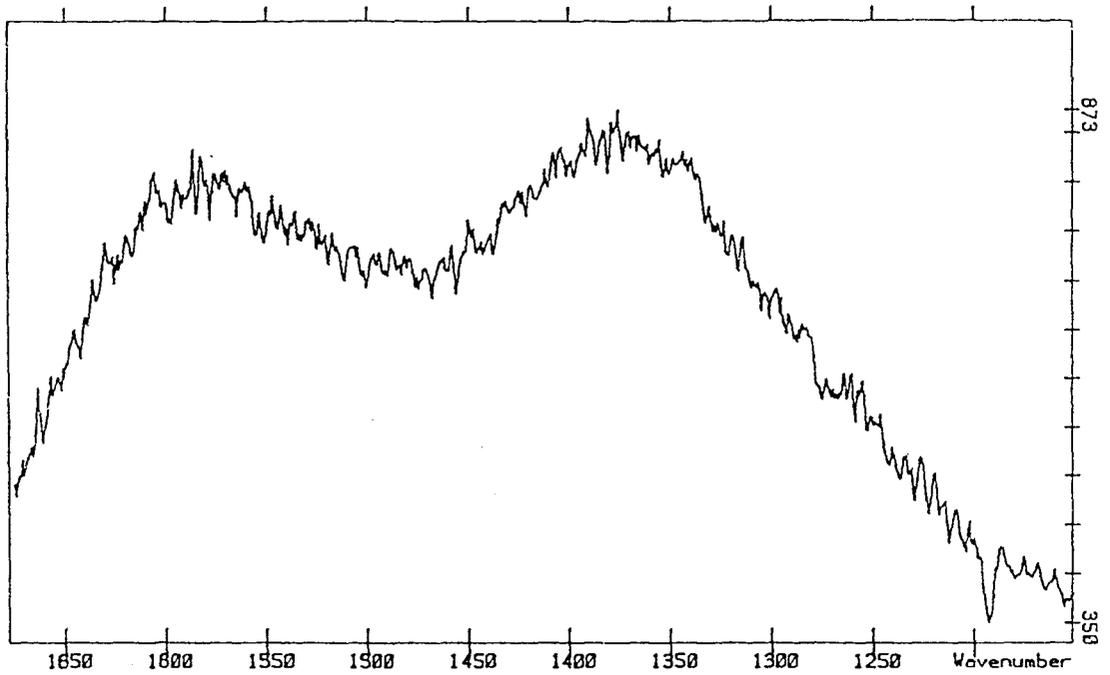


Figure 41 : Spectre Raman de la résine TGMDA/DDS traitée à 380°C sous air.

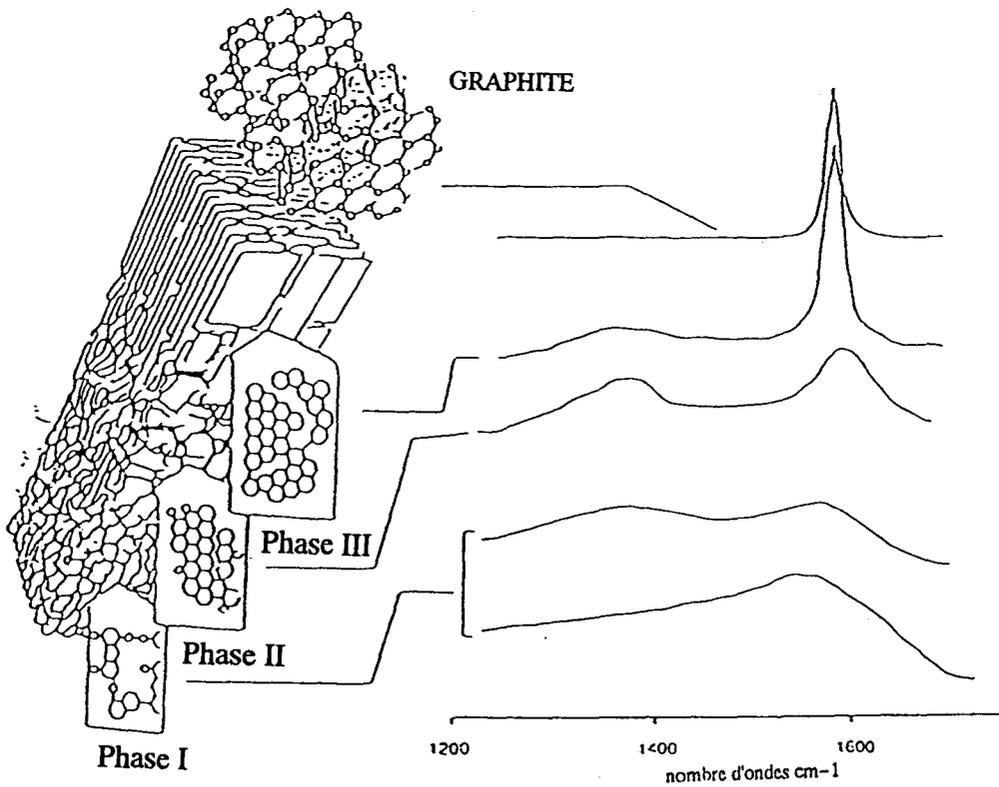


Figure 42 : Evolution du spectre Raman d'un brai ("tar pitch") avec le taux de graphitisation [85].

Des auteurs [85,86] ont étudié l'évolution des spectres Raman d'un brai ("tar pitch") en fonction du degré de graphitisation et ont proposé le schéma réactionnel décrit *figure 42*. Dans un cristal de graphite infini à symétrie hexagonale, le mode de vibration  $A_{1g}$  est inactif en Raman. Il devient actif lorsque le réseau de graphite dévie de la symétrie hexagonale comme, par exemple celui des carbones non graphitables possédant des petits cristallites. Cette raie trouve donc son origine dans les imperfections du réseau.

Nous pouvons en conclure, que dans notre cas, le résidu obtenu à 380°C correspond soit à la phase I, soit à la phase II, soit à un mélange de ces deux phases. Ce qui confirme un début d'organisation dès 380°C de la structure carbonée.

#### IV.3.3. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE R.P.E.

La spectroscopie R.P.E. se révèle une technique analytique complémentaire pour préciser les mécanismes de carbonisation. En effet, les espèces carbonées obtenues par un processus de carbonisation de produits naturels ou synthétiques présentent un paramagnétisme de spin  $g$  proche de 2 [87] ( la valeur donnée dans la littérature correspond à  $g = 2,0023$ ). L'obtention d'un signal, après remise à température ambiante des matériaux, est généralement expliqué par la présence de radicaux libres stables "piégés" dans une structure polyaromatique. Les radicaux peuvent être créés lors de la formation de cette structure [88] ou être associés à la formation de "complexes" tels que par exemple des espèces oxydées superficielles [89].

L'analyse des spectres R.P.E. est conduite en suivant l'évolution des différents paramètres:

- $g$  : facteur de Landé; il dépend de toutes les interactions qui agissent sur l'électron.
- $n$  : la concentration en espèces paramagnétiques (nombre de spins. $g^{-1}$ ).
- le rapport  $K=B/A$  estimé par la méthode des pentes [90] (*figure 43*). Il informe sur la forme du signal (*gaussien*  $K=2$ ; *lorentzien*  $K=4$ )

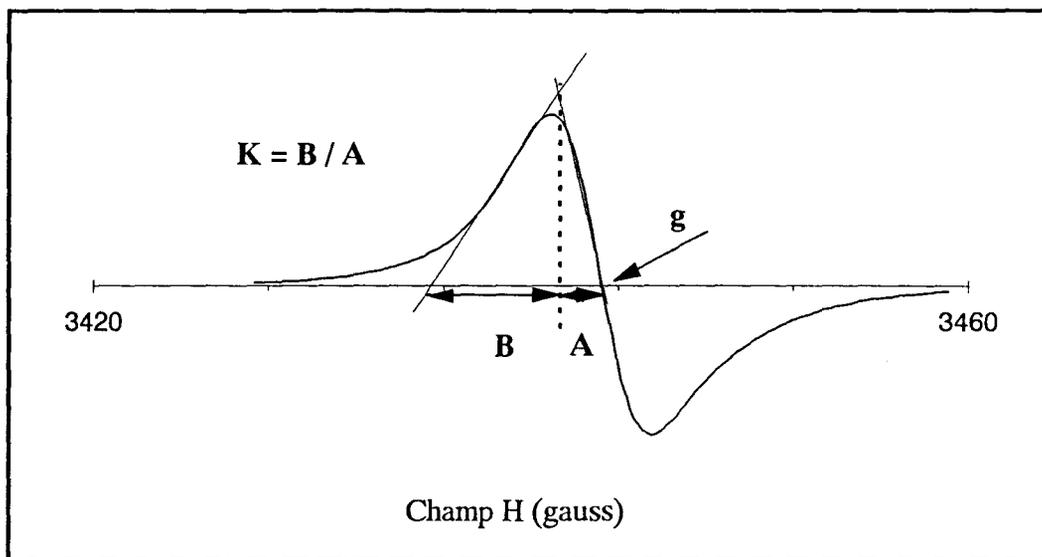


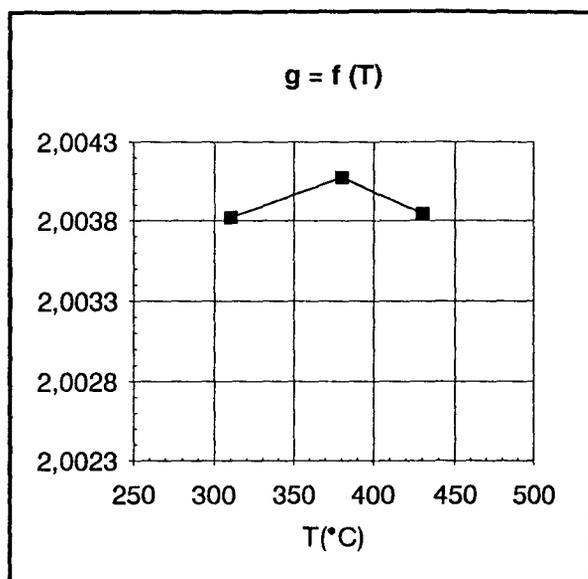
Figure 43 : Schéma d'un spectre R.P.E.

Les figures 44–46 montrent l'évolution de ces paramètres en fonction de la température de traitement.

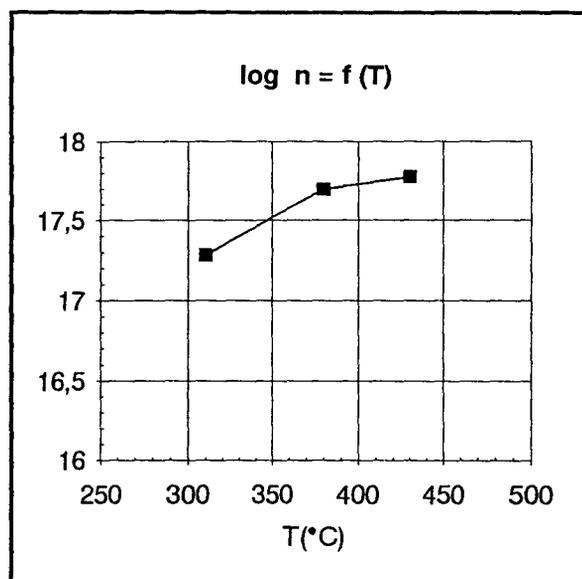
La présence d'espèces paramagnétiques peut être attribuée, selon Singer et al. [91], à des radicaux libres piégés qui résultent d'un processus de carbonisation du matériau.

– La valeur du facteur spectroscopique de résonance  $g$  pour les résidus obtenus est de l'ordre de 2.004 (figure 44), ce qui correspond à la valeur pour une structure carbonée parfaitement définie de type "pitch".

– La figure 45 montre que la concentration en radicaux libres augmente jusqu'à 380°C (pour atteindre environ  $10^{18}$  spins  $g^{-1}$ ). Ces radicaux peuvent être créés lors de la formation de structures polyaromatiques condensées. Entre 380 et 430°C, la concentration des radicaux libres reste relativement constante, ce qui indique une compétition entre le développement d'un processus de condensation d'espèces polyaromatiques et la rupture de chaînes.



*Figure 44: Evolution du facteur spectroscopique de résonance  $g$  en fonction de la température.*



*Figure 45 : Evolution de la concentrations d'espèces paramagnétiques  $n$  en fonction de la température.*

– La forme des raies informe sur les types d'interactions entre un système de spins et son environnement (*figure 47*) [91]. En effet, pour un système homogène simple, le processus de relaxation est contrôlé par les interactions spin-réseau et l'énergie absorbée est distribuée si bien que le système de spins reste en équilibre thermique pendant le processus de résonance. Dans ce cas, la théorie prédit que la forme du signal est lorentzienne. D'un autre coté, pour un système de spins inhomogène, les électrons se trouvent sous l'action de différents champs si bien que la résonance n'a pas lieu pour tous les spins simultanément. Les relaxations individuelles de tous les systèmes de spins s'ajoutent pour former un signal gaussien. Pour distinguer une forme lorentzienne ou gaussienne, la méthode des pentes, illustrée *figure 43* est utilisée. Le rapport des pentes  $B/A$  est de 4 pour une courbe lorentzienne et de 2 pour une gaussienne [91].

Les signaux observés pour chaque échantillon traité thermiquement sont lorentziens caractérisés par une valeur de  $K$  très peu différente de 4 (*figure 46*).

Ce résultat indique un mécanisme de relaxation homogène, où les spins ont des interactions identiques. Il peut donc être proposé que le mécanisme de carbonisation implique

majoritairement une seule espèce radicalaire, probablement une macromolécule polyaromatique qui a piégé des radicaux libres.

Cette technique nous permet de confirmer la condensation de structures polyaromatiques au dessus de 310°C par un processus de carbonisation radicalaire.

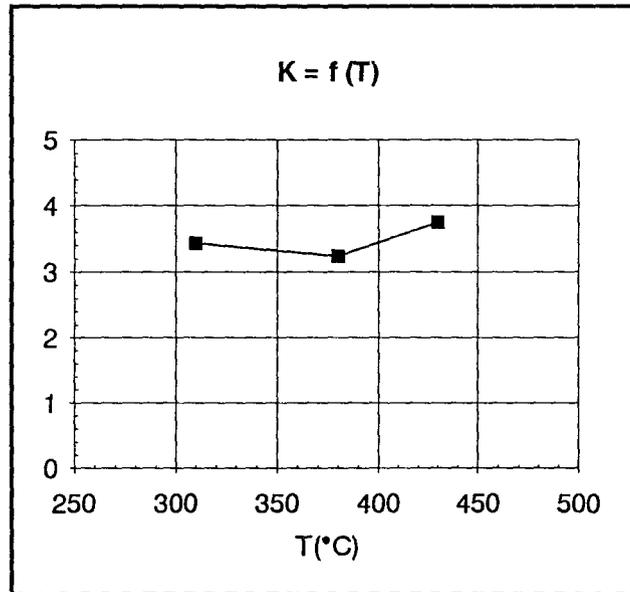


Figure 46 : Evolution du facteur K en fonction de la température.

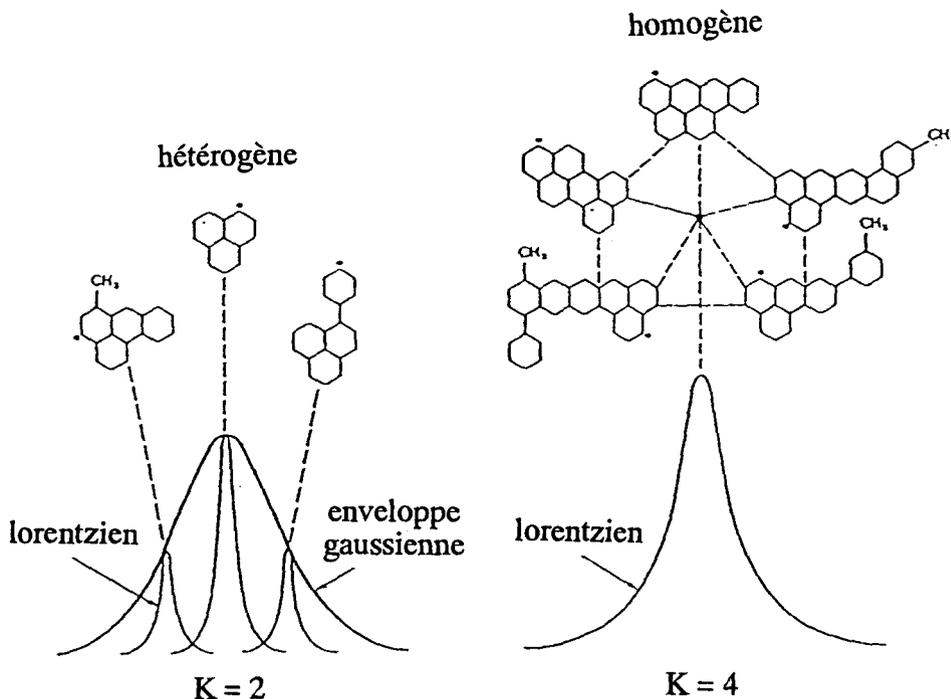


Figure 47 : Illustration de la relation entre la structure moléculaire, les interactions moléculaires, la forme du signal R.P.E., et les mécanismes de relaxation des spins [91].

#### IV.4. Conclusion

La caractérisation des résidus solides a permis de mettre en évidence, pour tous les systèmes époxydes étudiés, un processus de déshydratation et de déshydrogénation aux basses températures de traitement (310°C).

Les résultats laissent également supposer pour le système TGMDA/DDA, un dégagement d'ammoniac à 260°C, et pour le système TGMDA/DDA un dégagement de SO<sub>2</sub> à partir de 380°C.

Pour les hautes températures de traitement, à partir de 380°C, pour le système TGMDA/DDS, et au-delà de 350°C pour le système TGMDA/DDA, on observe un processus d'oxydation et la formation d'espèces polyaromatiques. On remarque néanmoins que le processus d'oxydation des résidus du système TGMDA/DDA est moins important que celui observé pour le système TGMDA/DDS.

Le développement d'une structure carbonée en voie d'organisation est également mis en évidence dès 380°C. Cette structure est constituée de petits domaines de carbones turbostratiques (empilement en couches parallèles d'espèces polyaromatiques). Le mécanisme de carbonisation est radicalaire, il implique majoritairement une seule espèce probablement une macromolécule polyaromatique qui a piégée des radicaux libres.

## V. CONCLUSION

Pour étudier la dégradation thermique, l'analyse thermogravimétrique s'est avérée être une technique de choix. Elle nous a permis de développer une méthode d'exploitation (IKP) apportant des informations sur la cinétique de la dégradation et de définir les températures caractéristiques du processus de carbonisation. Cette étude, complétée par l'analyse des résidus solides se formant à ces températures, nous a permis d'apporter une contribution à la compréhension du processus de dégradation dans des conditions thermo-oxydantes.

Néanmoins, il est évident que l'analyse thermogravimétrique ne peut simuler les conditions d'un feu, car l'existence d'une flamme dans les conditions d'analyse ne peut être prouvée. De ce fait, l'utilisation de la technique revient à admettre en première approximation que seuls les transferts de chaleur à considérer sont ceux du système analytique (four) vers les échantillons.

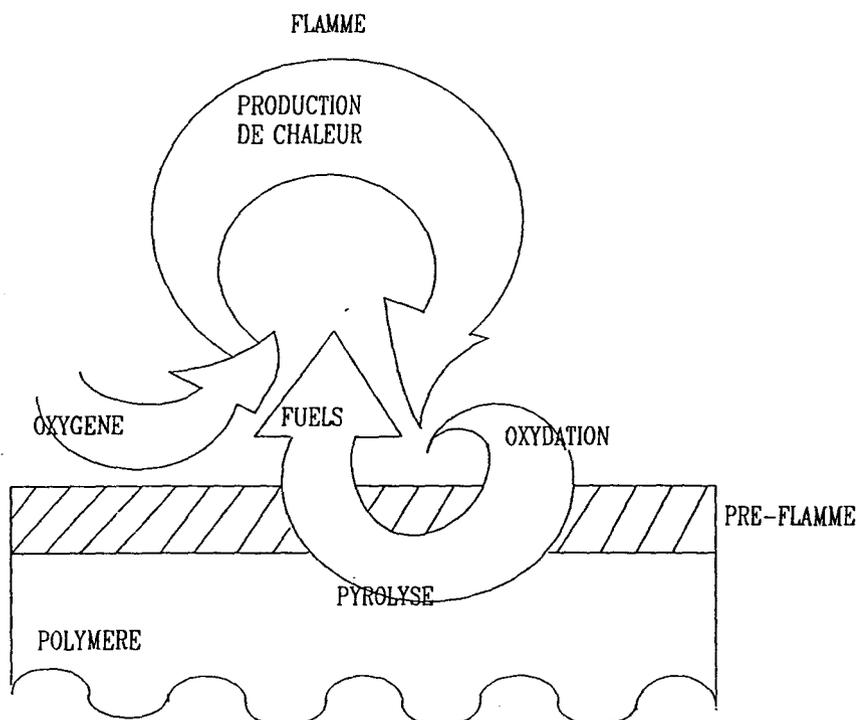
Actuellement, un nouveau test d'évaluation des propriétés "retard au feu" des matériaux se développe : le calorimètre à cône. Il permet en particulier de suivre l'évolution de la perte de masse dans des conditions d'inflammation. Il apparaît donc comme un complément efficace à la thermogravimétrie classique.

**CHAPITRE III**

**ETUDE DE LA DEGRADATION  
DANS LES CONDITIONS "QUASI REELLES" DU FEU**

## I. INTRODUCTION

La combustion des polymères peut être assimilée à un phénomène en phase gazeuse, car l'existence de la flamme implique une volatilisation préalable du matériau donnant des gaz inflammables (fuel), qui alimentent la flamme et permettent la combustion. Plusieurs modèles de combustion de polymères ont été proposés, citons en particulier ceux de Martel [92] et Tkac [93]. Ils impliquent une interdépendance des phénomènes de volatilisation et de combustion. Le processus de gazéification (transformation endothermique) est rendu possible par un transfert d'énergie thermique de la flamme (siège d'une réaction exothermique) vers le matériau. La permanence de la flamme est assurée, d'une part, par le transfert de combustibles du matériau vers la flamme et, d'autre part, par l'apport du comburant (oxygène, oxyde d'azote...) (figure 48).



*Figure 48 : Modèle de combustion d'un polymère.*

Malgré tous les moyens mis en oeuvre pour limiter les risques d'apparition et de propagation d'un incendie dans le domaine des transports aériens (optimisation des moyens de détections et d'extinction, amélioration des équipements individuels de protection, optimisation de l'évacuation, réduction des sources d'incendie), l'existence accidentelle de sources chaudes, de zones de frictions, d'un mégot de cigarette, d'un court-circuit ou d'étincelles peut entraîner un début d'incendie.

Les polymères, au contact de cette source d'ignition, vont alors lentement se dégrader selon un processus de pyrolyse ou de combustion lente (phase qui correspond généralement à un feu qui couve) libérant au fur et à mesure des gaz et des fumées combustibles.

Au bout d'un certain temps, plus ou moins long, un processus de combustion vive apparaît; les gaz sont portés à des températures importantes et le feu se propage rapidement aux matériaux combustibles avoisinants. Peu de temps après, se produit l'embrassement généralisé de l'appareil (Flash over).

L'étude du comportement au feu de matériaux rend nécessaire l'utilisation de tests, bien qu'il soit généralement admis qu'il n'existe pas de test "universel" capable de prévoir les performances ou d'effectuer un classement d'un matériau dans les conditions réelles de l'incendie. En effet, il est très difficile de concevoir et de définir un état standard du feu. Les tests d'évaluation sont très différents suivant les pays et suivant les secteurs d'utilisation des matériaux (bâtiments, câblerie, aéronautique...).

Les réglementations aéronautiques, édictées par la "Federal Aviation Administration" ou FAA, ont été bâties à partir de l'analyse des accidents d'avions et de la réalisation de tests à différentes échelles jugés plus au moins représentatifs de la réalité d'un incendie à bord. C'est ainsi que dans une première approche, des essais représentatifs réalisés sur un bus d'école ont permis d'identifier l'évolution en fonction du temps des paramètres température et flux thermique résultant d'un feu initié au niveau des bagages. Par la suite, des essais réglementaires plus exigeants ont été mis en place dont les principales étapes sont décrites ci-après [94].

1953	Première tentative de réglementation	
1967	Test au bec bunsen	
1971	Autoextinguibilité	FAR 25 Amendement 25-32
1979	ATS 1000-1	
1984	Tissu barrière	FAR 25 Amendement 25-59
1986	Test OSU	FAR 25 Amendement 25-61
1988	Densité de fumées NBS	FAR 25 Amendement 25-66
1994	ABD 0031	

Les réglementations, concernant les matériaux de cabines, résultant des tests vraie grandeur, ont permis à la FAA d'établir un classement des différents matériaux testés et d'obtenir, en enregistrant en laboratoire la chaleur dégagée dans une chambre OSU, le même classement donnant ainsi naissance au règlement FAR 25&25-853 grade al.

Le test OSU consiste à évaluer les débits calorifiques résultant de la combustion d'échantillons représentatifs de panneaux d'aménagements commerciaux avec leur décor (150x150mm) dégradés verticalement sous l'effet d'un flux thermique de  $3,5 \text{ W/cm}^2$  dans une chambre instrumentée permettant de mesurer :

- la chaleur dégagée moyenne durant les deux premières minutes,
- l'intensité maximale du pic de chaleur durant les 5 premières minutes.

Les critères de sélection imposés sont de  $65 \text{ kW.mn/m}^2$ . pour la valeur intégrée et de  $65 \text{ kW/m}^2$  pour la valeur maximale, pour les avions livrés ou refaits après le mois d'Août 1990; avant cette date les critères étaient de  $100 \text{ kW/m}^2$ . Ces critères ont conduit à l'élimination progressive de l'utilisation des époxydes/aramide, des phénoliques/aramides, des époxydes/verre; seuls les systèmes phénoliques/verre modifiés satisfont actuellement ces critères.

Ces réglementations améliorent la sécurité, cependant, on peut dire aujourd'hui que tous les aspects du feu ne sont pas totalement couverts par la réglementation, en particulier l'asphyxie

des passagers par les fumées toxiques. Les derniers accidents en date et particulièrement celui de Manchester en 1985 ont remis à l'ordre du jour cet aspect encore non réglementé.

Actuellement, la réglementation FAA poursuit un double objectif : d'une part limiter la quantité de chaleur libérée par les processus de combustion des matériaux organiques (Heat Release) de façon à retarder le plus possible l'apparition du Flash-Over et d'autre part la réduction du niveau d'émissions des fumées considérées comme un facteur de panique particulièrement aggravant.

Il existe, en fait, plusieurs critères essentiels pour évaluer les risques inhérents d'un incendie :

- inflammabilité
- vitesse de propagation
- quantité de chaleur dégagée
- opacité des fumées
- toxicité

Le calorimètre à cône s'avère, en particulier, une technique intéressante et complémentaire, elle présente l'avantage de pouvoir accéder à ces nombreux paramètres et autres variables physico-chimiques nécessaires à la compréhension du comportement au feu.

Le comportement au feu des résines époxydes étudiées a donc été évalué à l'aide de cette technique. Elle permet comme la chambre OSU, d'accéder à la quantité de chaleur dégagée, mais selon le principe de la consommation d'oxygène, et à d'autres paramètres comme l'opacité des fumées, la perte de masse, une approche toxicologique des fumées peut être également envisagée par couplage avec un spectromètre I.R.T.F.

## II. EVALUATION DES PERFORMANCES "RETARD AU FEU"

Dans une première étape, les performances retard au feu des résines époxydes étudiées ont été évaluées à l'aides des tests classiques sur barreaux verticaux : l'indice limite d'oxygène I.O.L. et le test UL-94.

Le test I.O.L. permet de déterminer la teneur minimale en oxygène dans un mélange oxygène-azote pour entretenir au plus juste la combustion. L'I.O.L est calculé à partir de l'équation :

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

$V_{O_2}$  et  $V_{N_2}$  étant respectivement les teneurs volumiques en oxygène et azote du mélange gazeux pour lesquels la permanence de la flamme issue du matériau est supérieure ou égale à 180 secondes.

Le test d'inflammabilité UL-94 est un test vertical simple, l'échantillon est soumis à la flamme d'un bec bunsen. La permanence de la flamme, l'incandescence et les phénomènes de gouttage permettent le classement des matériaux (V-0 à V-2 par ordre décroissant ou non classé).

	<b>TGMDA/DDS</b> réticulé à 135°C 1h +180°C 2h	<b>R01</b> réticulé à 135°C 1h +180°C 2h	<b>TGMDA/DDA</b> réticulé à 135°C 8h (partie blanche)	<b>R02</b> réticulé à 135°C 8h
<b>I.O.L.</b>	30	31	25	25
<b>UL-94</b>	non classé	non classé	non classé	non classé

*Tableau 14 : Valeurs I.O.L. et classement UL-94 des résines époxydes étudiées*

Le *tableau 14* présente les valeurs I.O.L. et le classement UL-94 des résines époxydes étudiées. Les résultats montrent que ces résines ne sont pas classées par le test UL-94 vertical. Par contre le test I.O.L. permet de différencier les systèmes réticulés avec la diamine

aromatique DDS et ceux réticulés avec la dicyandiamide. En effet les systèmes TGMDA/DDS et R01 (type époxyde/DDS) présentent un I.O.L. de 30 alors que les systèmes TGMDA/DDA et R02 (type époxyde/DDA) ont un I.O.L. égal à 25. Il apparaît donc que l'agent de réticulation utilisé a une influence sur le comportement au feu des matériaux.

Cependant des réserves peuvent être émises dans la mesure où le test I.O.L. est très controversé car il ne rend pas compte des conditions réelles d'un feu et ne permet pas de connaître la validité des résultats sur des essais à grande échelle.

En effet lors d'un incendie, différents facteurs de risque sont mis en cause : la chaleur liée à la flamme, l'opacité des fumées qui peut conduire à un effet de panique, la déplétion en oxygène, la toxicité des effluents générés.

Il est donc intéressant d'utiliser le calorimètre à cône comme nouvel outil d'évaluation. Il a l'avantage de pouvoir simuler le comportement d'un matériau dans les conditions "quasi réelles" d'un incendie et permet d'obtenir différentes variables physico-chimiques déterminantes dans la compréhension des mécanismes de propagation de flamme.

### **III. ETUDE AU CALORIMETRE A CONE**

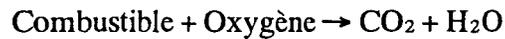
#### **III.1. PRESENTATION ET PRINCIPE DU TEST :**

Développé dans les années 80, le calorimètre à cône permet à la fois une qualification et une quantification des phénomènes liés au feu (inflammation, combustion, fumée,...). Ce test, effectué en condition "quasi réelle", s'affranchit des erreurs inhérentes aux méthodes calorimétriques classiques. Il est basé sur le principe de la consommation en oxygène.

Cette technique repose sur les découvertes de Thornton en 1917, qui montra que pour un grand nombre de liquides et gaz, la quantité de chaleur relâchée rapportée à la masse d'oxygène consommée lors de la combustion est une constante E [95]. Huggett redécouvrit ces travaux et étendit cette relation à la plupart des matériaux combustibles, naturels ou synthétiques, utilisés

dans la construction. Ces expériences lui permirent de montrer que cette constante E a une valeur moyenne de  $13,1 \times 10^3$  kJ/kg (à 5% près) [96].

La simple connaissance de la déplétion massique en oxygène provoquée par la combustion d'un matériau va donc permettre de calculer le flux de chaleur relâchée, ou débit calorifique.



Si  $r_o$  = masse oxygène / masse combustible et  $\Delta H_c$  = chaleur de combustion

$$\text{alors } E = \frac{\Delta H_c}{r_o} = 13,1 \times 10^3 \text{ kJ / kg}$$

Le débit calorifique s'exprime alors simplement :

$$q' = E(m'^{\circ} \text{o}_2 - m' \text{o}_2)$$

où  $m'^{\circ} \text{o}_2$  = flux massique d'oxygène dans les conditions ambiantes

$m' \text{o}_2$  = flux massique d'oxygène dans les produits de combustion.

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

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

Le cône calorimètre permet de travailler en système ouvert, donc en conditions "quasi réelles" d'un incendie, l'échantillon est soumis à une irradiance externe ajustable (de 0 à 100 kW/m<sup>2</sup>) émis par un cône tronqué de manière à ne pas perturber la flamme.

Cette technique autorise, en outre, l'acquisition simultanée et en dynamique de données complémentaires telles que la perte de masse, l'opacité des fumées en régime dynamique et les teneurs en CO et CO<sub>2</sub> des gaz de combustion.

Tous les essais présentés ont été réalisés en auto ignition.

Une description et les principales caractéristiques analytiques de cette méthode sont données dans la partie expérimentale.

### III.2. DEBIT CALORIFIQUE :

Le débit calorifique dégagé par unité de surface, notée **r.h.r.** ("*rate of heat release*") est un paramètre important. L'évolution de cette valeur au cours de la combustion permet d'estimer l'importance du feu, la vitesse de son développement et le temps nécessaire à son extinction [97]. A partir des courbes d'évolution du r.h.r., il est possible d'avoir accès à la chaleur totale émise, notée **t.h.e.** ("*total heat evolved*"). Ce paramètre facilement accessible, est particulièrement intéressant puisqu'il est pris en compte dans la norme aéronautique.

$$t.h.e.(t) = \int_0^t r.h.r.(t)dt$$

#### III.2.1. Le système époxyde TGMDA/DDS :

##### - Influence de l'irradiance :

Les figures 49 et 50 présentent les évolutions de **r.h.r.** et de **t.h.e.** pour le réticulat TGMDA/DDS (1/1 cycle 2) en fonction du temps, à différentes irradiances :

- 25 kW/m<sup>2</sup> Cette valeur a été choisie car on espère à faible irradiance, séparer certains phénomènes indissociables lors d'une décomposition trop rapide.
- 50 kW/m<sup>2</sup> est une valeur communément utilisée, elle est caractéristique d'un incendie dans un local ventilé.
- 75 kW/m<sup>2</sup> permet de simuler une ignition dans une situation de flash-over. Ce phénomène de flash-over ou embrasement généralisé se produit lorsque le mélange d'air et de gaz combustibles accumulés dans une pièce s'enflamme spontanément impliquant la totalité de la charge combustible de cette pièce.
- 37.5 kW/m<sup>2</sup> est une irradiance intermédiaire.

A 25 kW/m<sup>2</sup>, l'inflammation n'est pas observée, le **r.h.r.** est quasi nul. Aux irradiances supérieures, il y a inflammation et les temps d'ignition diminuent lorsque l'irradiance croît.

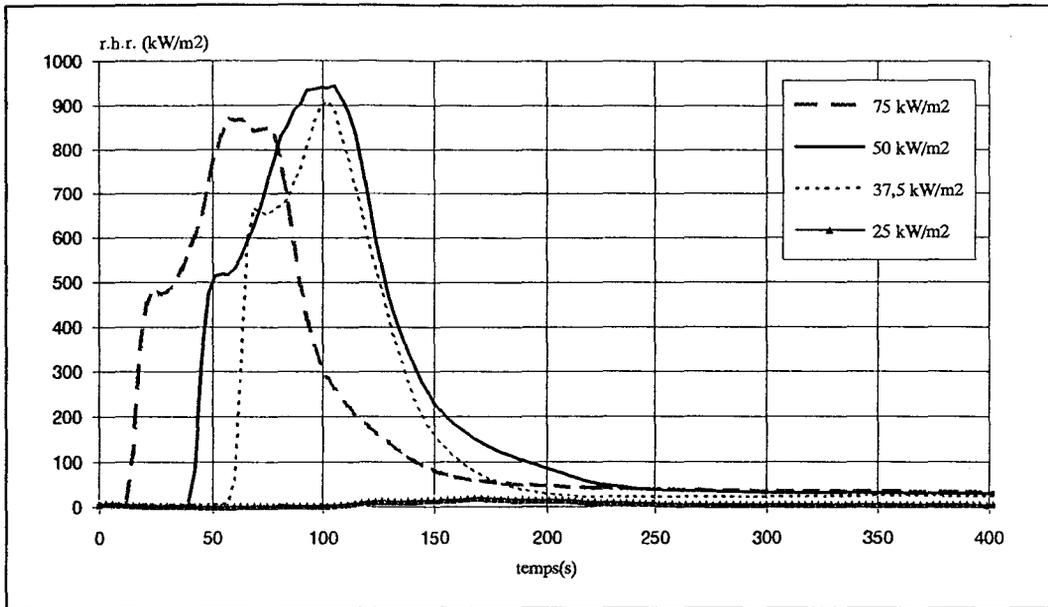


Figure 49 : Evolutions des r.h.r. à différentes irradiances du réticulat TGMDA/DDS.

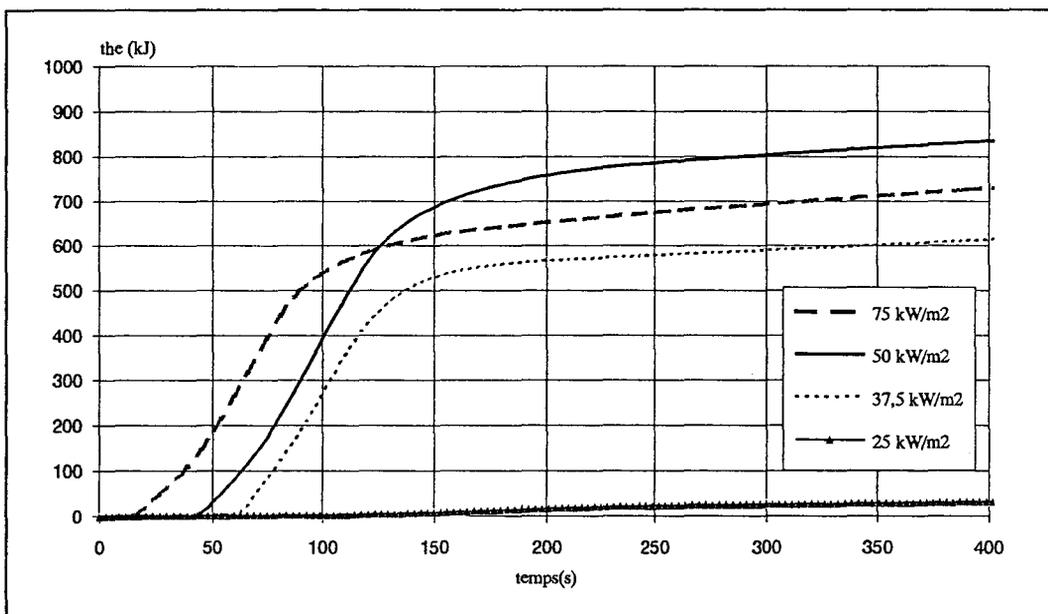


Figure 50 : Evolutions des t.he. à différentes irradiances du réticulat TGMDA/DDS.

Irradiance ( $kW/m^2$ )	25	37.5	50	75
$t_{\text{ignition}}$ (s)	pas d'ignition	66	45	18
max de r.h.r. ( $kW/m^2$ )	nul	910	940	870
t.h.e.(à 300 s) (kJ)	29	590	805	695

Tableau 15: Temps d'auto-ignition, maxima de r.h.r. et les valeurs de t.h.e. à 300s du système TGMDA/DDS soumis à différentes irradiances

Par contre les maxima de **r.h.r.** n'évoluent pas de manière importante avec l'irradiance. Les valeurs de **t.h.e.** à 300 s (temps correspondant au retour du pourcentage initial d'oxygène), présentées dans le *tableau 15*, varient entre 600 et 800 kJ.

L'interprétation de l'évolution des **r.h.r.** en fonction du temps est schématisée *figure 51*.

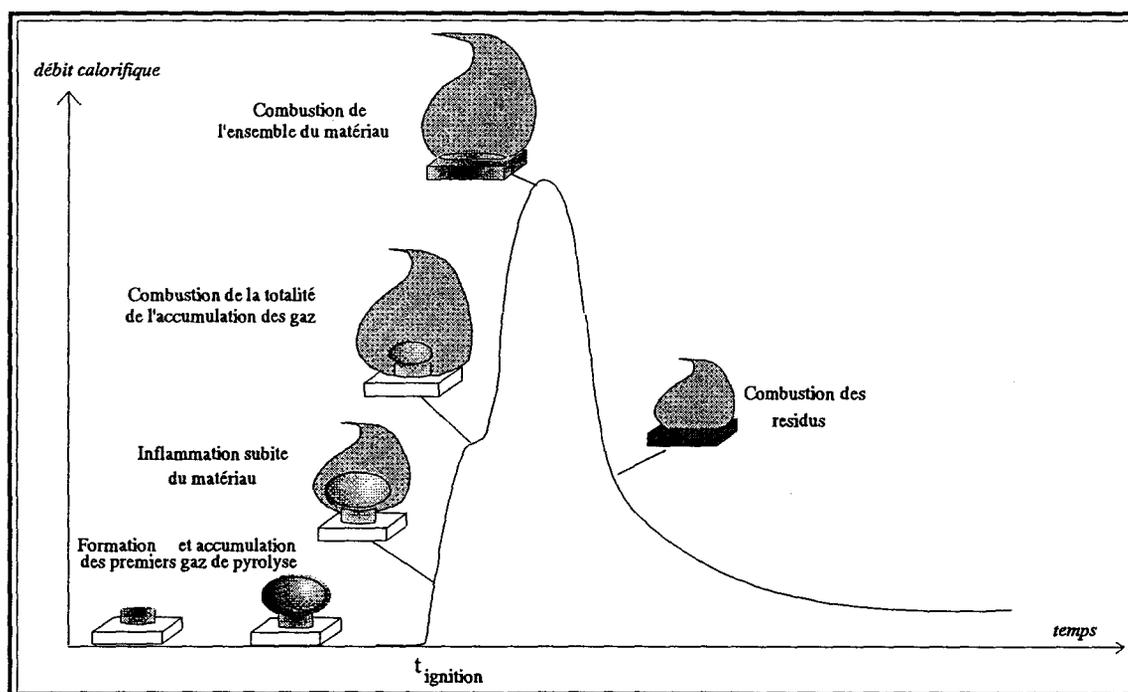
Plusieurs phases peuvent être distinguées :

- une phase de pré-ignition où il y a formation et accumulation des premiers gaz de pyrolyse. Dans cette phase il n'y a donc pas consommation d'oxygène, le **r.h.r.** est nul.

- au temps  $t_{\text{ignition}}$ , il y a inflammation subite du matériau, on observe une montée brutale du **r.h.r.** suivi d'un épaulement que l'on suppose caractériser la combustion de la totalité des gaz combustibles accumulés au cours de la phase de pyrolyse.

- cet épaulement est suivi d'une remontée brutale du **r.h.r.** caractérisant la combustion de l'ensemble du matériau. Le **r.h.r.** atteint donc un maximum. On observe dans le cas des matériaux étudiés la formation d'une structure charbonneuse expansée.

- puis, le **r.h.r.** diminue progressivement et les résidus formés se consomment lentement.



*Figure 51 : Allure de l'évolution du r.h.r. du système TGMDA/DDS*

– Influence de la composition du mélange TGMDA/DDS :

Les figures 52 et 53 présentent les évolutions des r.h.r. et des t.h.e. sous une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>, du réticulat TGMDA/DDS (cycle 2) pour trois compositions différentes (0.5/1; 1/1 et 1.5/1). L'allure des courbes est identique. Cependant, les valeurs maximales du r.h.r. et de t.h.e. sont minimales lorsque le rapport TGMDA/DDS est le plus faible.

Dans le chapitre précédent, il a été précisé qu'un écart à la stoechiométrie conduit à une contribution différente des réactions secondaires lors de la polymérisation et les réticulats ainsi obtenus présentent des structures différentes. Le comportement au feu semble donc légèrement supérieur pour le système présentant le plus faible rapport TGMDA/DDS.

– Influence du cycle de cuisson du mélange TGMDA/DDS :

Les figures 54 et 55 présentent les évolutions des r.h.r. et des t.h.e. sous une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>, de systèmes TGMDA/DDS 1/1 réticulés selon les cycles de cuisson suivants :

- cycle 1 : 135°C 8h
- cycle 2 : 135°C 1h + 180°C 2h
- cycle 3 : 135°C 1h + 180°C 2h + 200°C 2h

L'allure des courbes est identique, on retrouve les différentes phases décrites précédemment. Néanmoins, on observe un maximum de r.h.r. plus élevé pour la résine réticulée suivant le cycle 1.

L'évolution de la chaleur totale dégagée t.h.e. montre des valeurs plus élevées, pendant les 150 premières secondes de l'essai, pour le cycle 1. Au delà, les valeurs sont plus élevées pour le système réticulé suivant le cycle 2. Le cycle 3 permet, quant à lui, d'obtenir des valeurs de t.h.e. les plus basses pendant toute la durée des essais.

Il semble donc qu'une réticulation suivant un isotherme à basse température (135°C 8h) représente un risque au feu du matériau plus important. Par contre un cycle court suivi de post cuissons à température élevée entraîne un meilleur comportement au feu du réticulat.

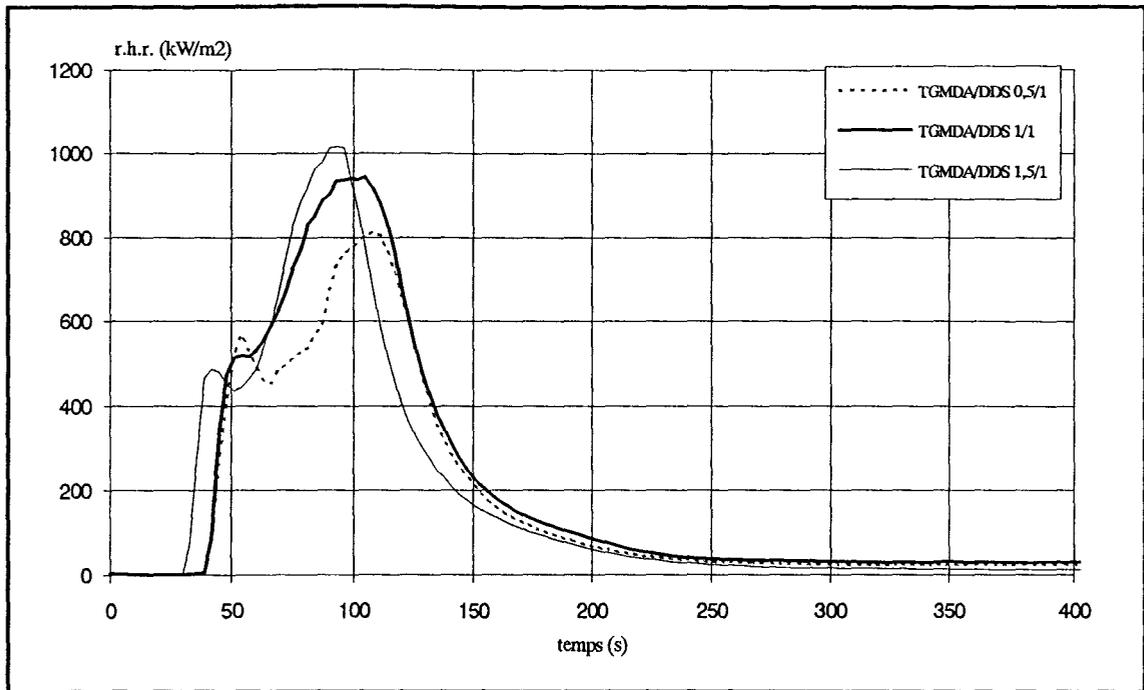


Figure 52: Evolution des r.h.r. des réticulats TGMDA/DDS de compositions différentes

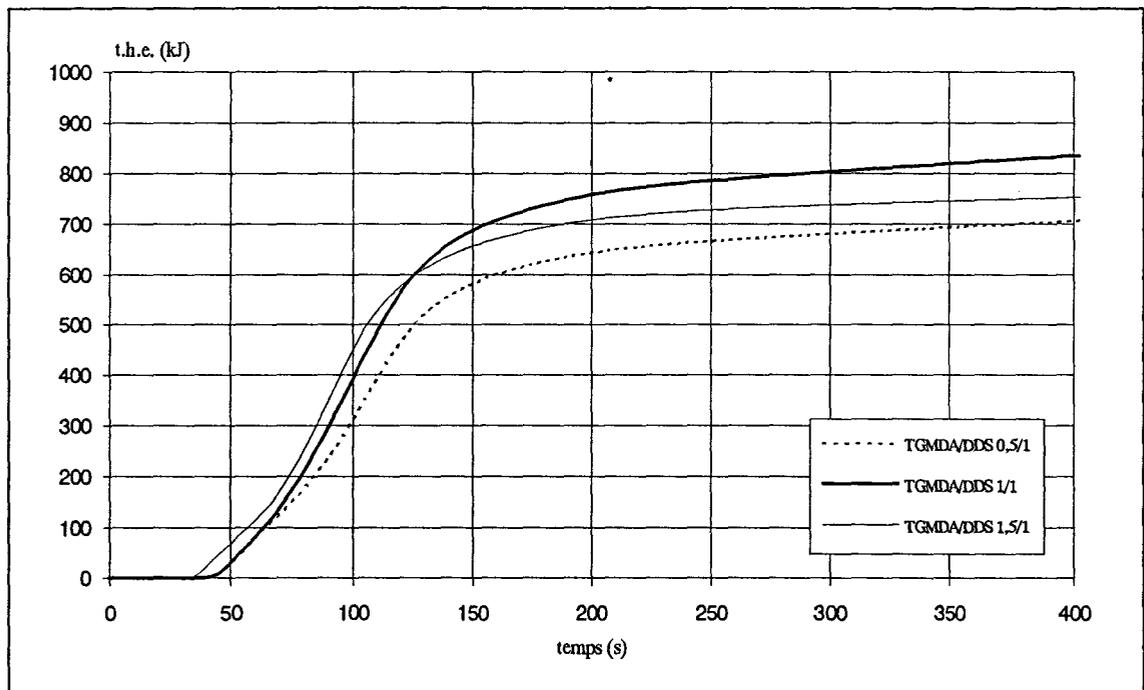


Figure 53: Evolution des t.h.e. des réticulats TGMDA/DDS de compositions différentes.

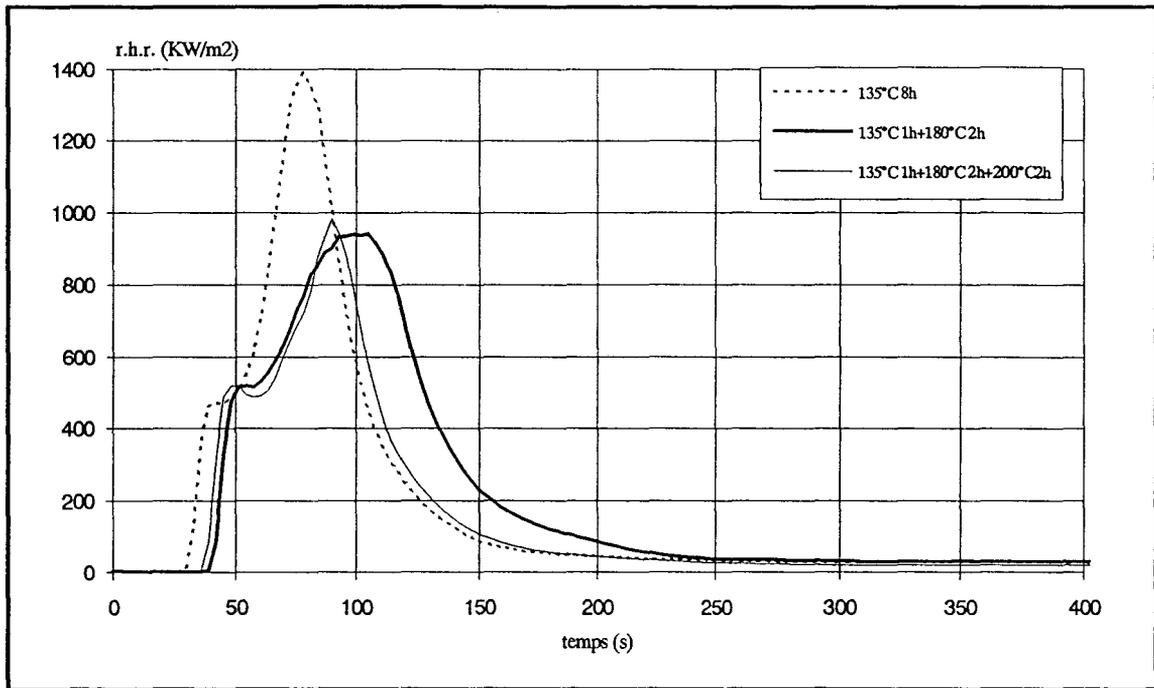


Figure 54 : Influence du cycle de cuisson sur l'évolution du r.h.r. des réticulats TGMDA/DDS.

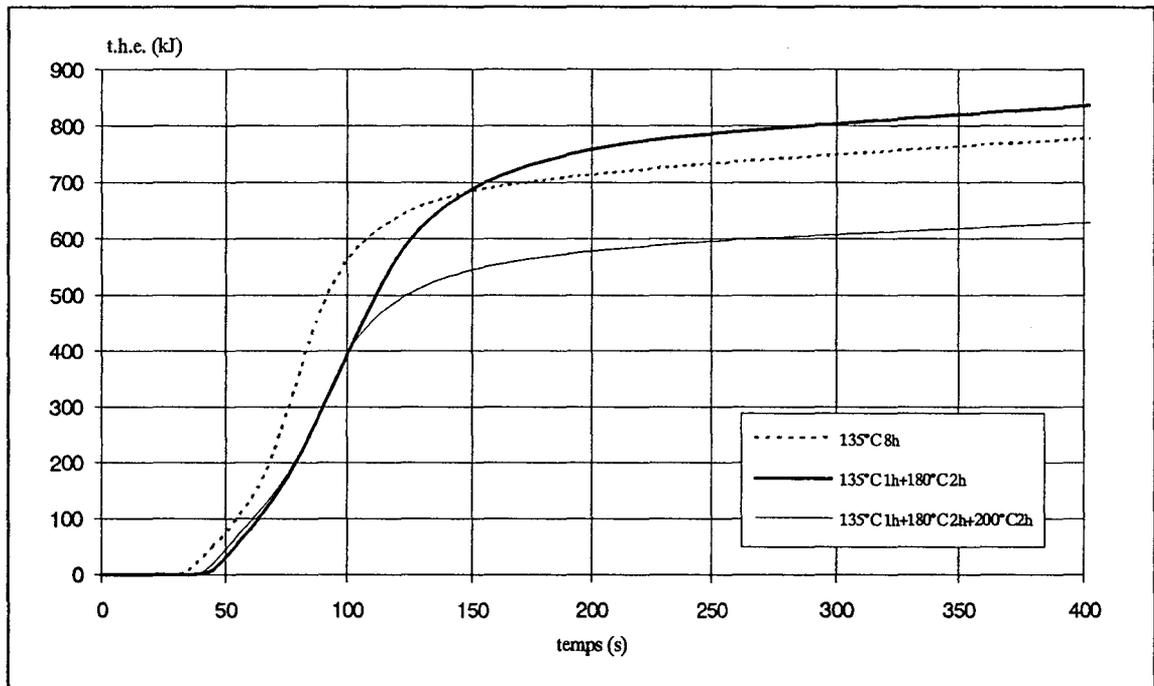


Figure 55 : Influence du cycle de cuisson sur l'évolution du t.h.e. des réticulats TGMDA/DDS.

### III.2.2. Le système époxyde TGMDA/DDA :

Comme cela a été signalé précédemment, les plaques TGMDA/DDA réalisées présentent deux phases : une phase superficielle fine de couleur jaune et le corps de la plaque de couleur blanche.

Plusieurs essais ont donc été réalisés sous une irradiance de  $50 \text{ kW/m}^2$  (figure 56) :

- essai 1 : la phase jaune au dessus, directement soumise à l'irradiance
- essai 2 : sans la phase jaune superficielle
- essai 3 : la phase jaune en dessous

Les essais 2 et 3 présentent les mêmes évolutions de r.h.r., par contre lors de l'essai 1, on observe une inflammation plus rapide de l'échantillon avec apparition d'un premier pic de r.h.r. parfaitement caractérisé. Au delà; il y a présence d'un deuxième pic d'intensité et de forme équivalente à ceux obtenus pour les essais 2 et 3. Le premier pic obtenu avec l'essai 1 semble donc correspondre à la combustion de la phase jaune superficielle.

Sur la base de ces résultats, l'essai 3 sera pris en référence pour la comparaison des différents systèmes époxydes étudiés.

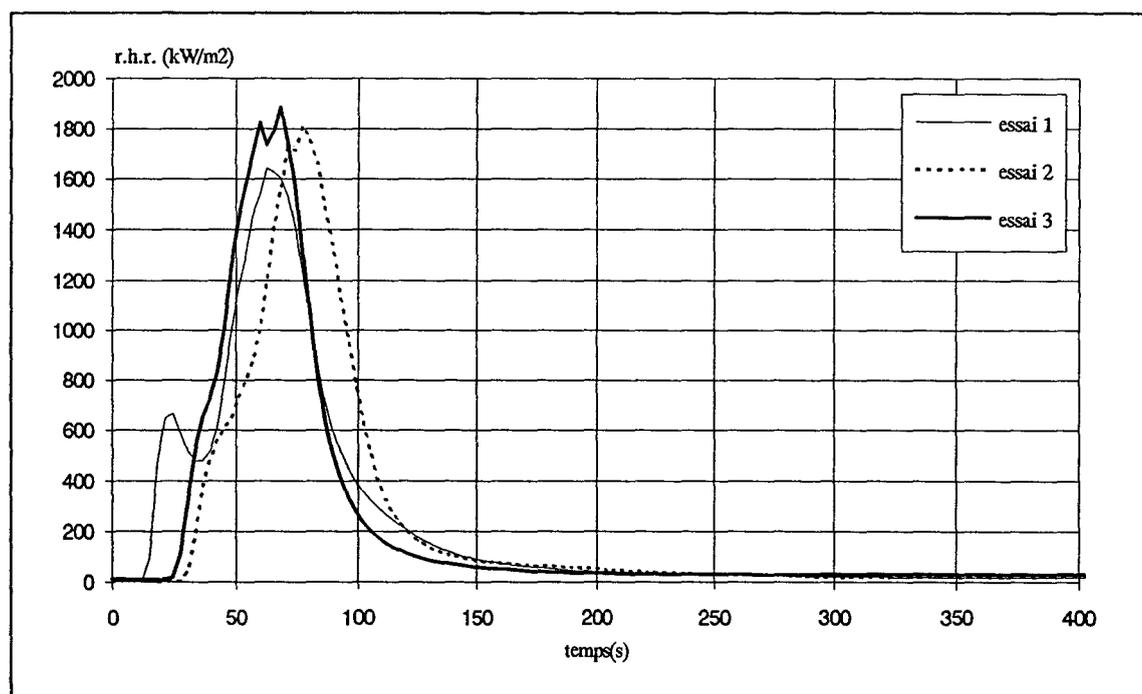


Figure 56 : Evolution du r.h.r. à  $50 \text{ kW/m}^2$  du réticulat TGMDA/DDA..

Remarque : Sous une irradiance de 25 kW/m<sup>2</sup>, il n'y a pas eu d'inflammation du système TGMDA/DDA, le r.h.r. reste nul.

### III.2.3. Les résines industrielles :

Les évolutions des r.h.r. et des t.h.e., en fonction du temps, des systèmes industriels sont comparées à ceux des systèmes modèles correspondants (*figures 57 et 58*). Le *tableau 16* rassemble les valeurs des différents paramètres mesurés.

Résines époxydes	TGMDA/DDS cycle 2	R01 cycle 2	TGMDA/DDA cycle 1	R02 cycle 1
t <sub>ignition</sub> (s)	45	30	24	20
pic de r.h.r. (kW/m <sup>2</sup> )	900	700	1800	2600
t.h.e. à 300 s (kJ)	805	700	900	1050

*Tableau 16 : Temps d'auto-ignition, maxima de r.h.r. et les valeurs de t.h.e. à 300 s des réticulats TGMDA/DDS, R01, TGMDA/DDA et R02 soumis à une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>.*

On observe une nette différence des évolutions de r.h.r. et de t.h.e. entre les systèmes réticulés avec une diamine aromatique DDS et ceux réticulés avec la dicyandiamide DDA. En effet, si on compare les systèmes TGMDA/DDA et R02 avec les systèmes TGMDA/DDS et R01, on observe lorsqu'on utilise la dicyandiamide comme durcisseur, que les temps d'ignition sont plus courts, les maxima de r.h.r. et les valeurs de t.h.e. sont supérieurs.

La résine industrielle R01 présente un comportement au feu, pour ce qui concerne le r.h.r., le t.h.e. et le temps d'ignition, légèrement amélioré par rapport au système modèle correspondant TGMDA/DDS.

Pour la résine R02, les différences avec le système modèle correspondant sont plus importantes. L'évolution du r.h.r. présente deux pics, le premier pic atteint la valeur maximale obtenue avec le système TGMDA/DDS et le second pic est particulièrement élevé (2500

kW/m<sup>2</sup>). Les évolutions de t.h.e. montrent également que cette formulation présente le plus mauvais comportement au feu.

**Pour résumer**, les systèmes époxydes réticulés avec une diamine aromatique DDS présentent un meilleur comportement au feu comparativement aux systèmes utilisant la dicyandiamide comme durcisseur. Par ailleurs, la formulation industrielle R02 s'avère la moins performante.

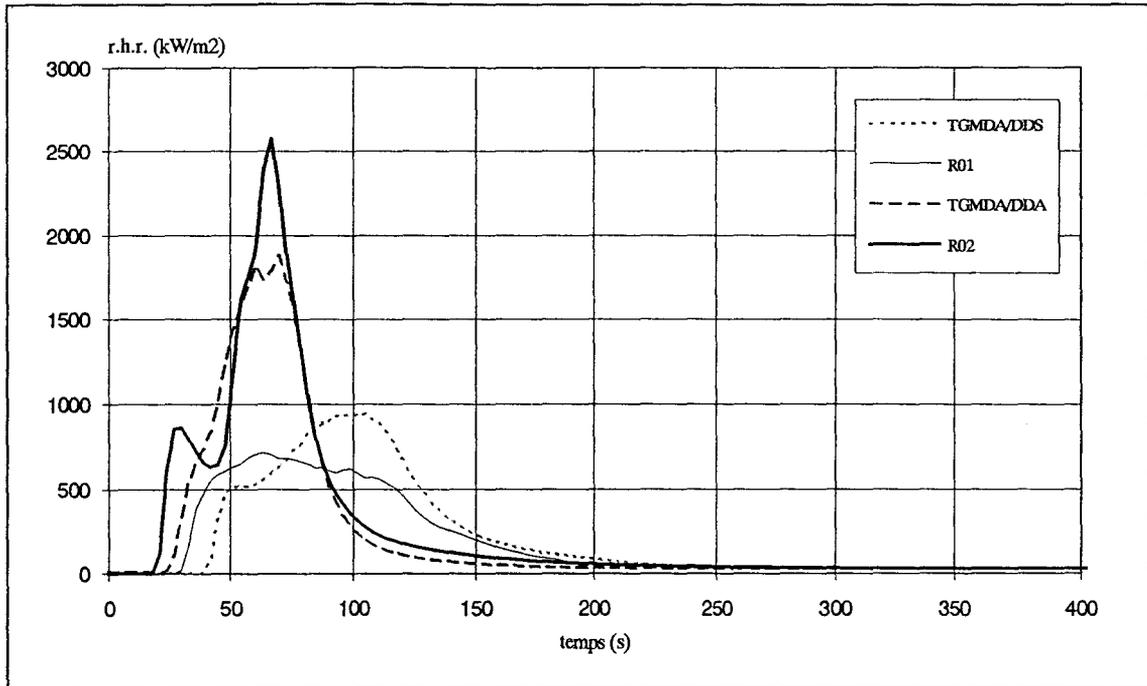


Figure 57 : Evolution du r.h.r. à 50 kW/m<sup>2</sup> des résines industrielles et des systèmes modèles.

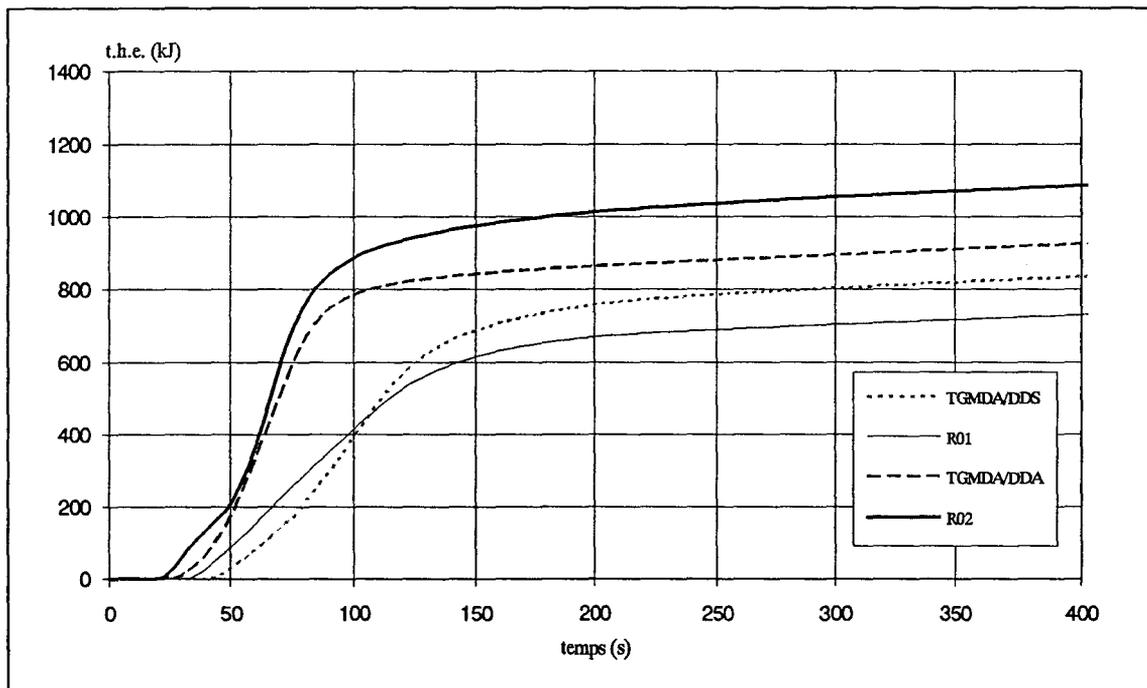


Figure 58 : Evolution du t.h.e. à 50 kW/m<sup>2</sup> des résines industrielles et des systèmes modèles.

### III.3. ETUDE DES PROFILS DE TEMPERATURE ( $T_{éch.}$ ) :

Le profil de température a été suivi à l'aide d'un thermocouple placé sous l'échantillon au cours de l'essai au calorimètre à cône. Le schéma descriptif de la manipulation est présenté en Annexe.

#### III.3.1. Le système TGMDA/DDS :

La *figure 59* présente l'évolution, en fonction du temps, de la température  $T_{éch.}$  obtenue sous les réticulats TGMDA/DDS soumis à différentes irradiances.

On observe plusieurs phases :

- Avant l'ignition, il y a échauffement de l'échantillon soumis à la chaleur dégagée par le cône, la température s'élève donc avec une certaine vitesse.
- A l'ignition, l'échantillon est soumis au flux de chaleur émis par le cône et à la chaleur fournie par la flamme. On observe alors une rupture de pente caractérisant l'augmentation de la vitesse de montée en température, estimée entre 5 et 6°C/s.
- Au maximum de r.h.r., la température mesurée sous l'échantillon se stabilise, on observe un palier isotherme vers 420°C quelque soit l'irradiance.
- Après ce palier, la température remonte avec une vitesse d'autant plus élevée que l'irradiance est importante. Pour 37,5 kW/m<sup>2</sup>, il n'y a pas d'évolution.
- Puis, vers la fin de l'essai, la température continue d'augmenter avec une vitesse relativement faible caractérisant l'échauffement du matériau dû à la combustion lente des résidus formés.

La superposition des courbes, profil de température et r.h.r., permet, quelque soit l'irradiance, de visualiser ces différentes phases. A titre d'exemple, la *figure 60* présente le profil de température et le r.h.r. obtenus sous une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>.

L'intervalle de temps pendant lequel est observé le palier isotherme coïncide avec l'intervalle de temps au cours duquel on observe visuellement la formation et le développement d'une

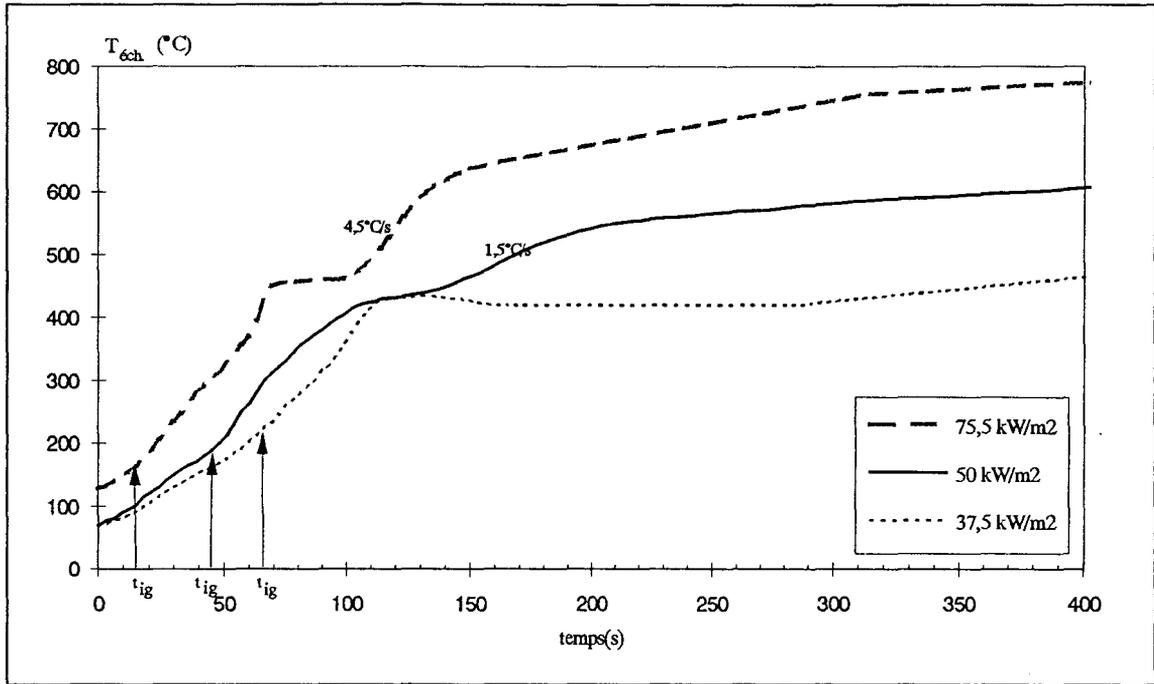


Figure 59 : Profils de température à différentes irradiances du système TGMDA/DDS  
( $t_{ig}$ : temps d'ignition)

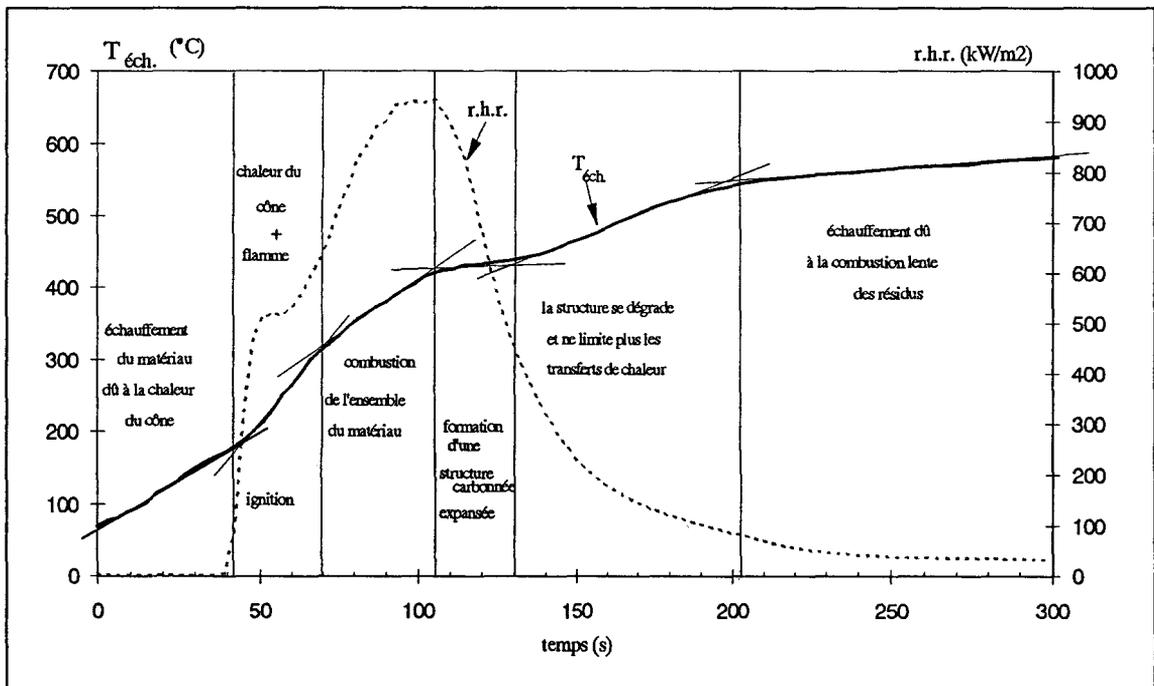


Figure 60 : Profils de la température et du r.h.r. du réticulat TGMDA/DDS à 50 kW/m<sup>2</sup>.

structure carbonée expansée. Cette structure permet donc de limiter les transferts thermiques au sein de l'échantillon. Et la diminution du r.h.r. observée pendant ce même intervalle de temps, accrédite cette hypothèse. Au delà de 420°C, cette structure carbonée se dégrade et ne protège plus; nous pouvons remarquer que la température mesurée sous l'échantillon croît à nouveau.

### III.3.2. Le système TGMDA/DDA :

Le profil de température, présenté *figure 61*, obtenu pour le réticulat TGMDA/DDA sous une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>, est différent par rapport au système TGMDA/DDS.

En effet, la vitesse de montée en température est nettement supérieure pour le système TGMDA/DDA (environ 15°C/s) et l'ignition se produit à une température inférieure ( $T_{éch}(t_{ig}) = 100^{\circ}\text{C}$ ) comparée au système TGMDA/DDS ( $T_{éch}(t_{ig}) = 180^{\circ}\text{C}$ ).

Ce résultat montre qu'à l'ignition, la contribution de la chaleur émise par la flamme est nettement supérieure pour le système TGMDA/DDA; la valeur élevée du maximum de r.h.r. justifie cette interprétation. Cependant, la température atteinte lors du maximum du r.h.r. (450°C) n'est que très légèrement supérieure par rapport au système TGMDA/DDS (420°C).

### III.3.3. Les résines industrielles :

Les profils de température des résines industrielles R01 et R02 sont comparés, *figure 62*, à ceux des systèmes modèles correspondants respectivement TGMDA/DDS et TGMDA/DDA.

Les vitesses à l'ignition sont équivalentes pour les systèmes utilisant le même durcisseur.

On remarque néanmoins une différence dans l'évolution de la résine R02 par rapport au système TGMDA/DDA. Dans le cas de la résine industrielle, au delà du palier à 450°C, la température remonte, or ce phénomène n'est pas observé pour le système TGMDA/DDA. Nous avons précédemment montré que l'évolution du r.h.r. de la résine R02 présente deux pics dont l'intensité du deuxième, particulièrement élevée, peut expliquer cette remontée en température.

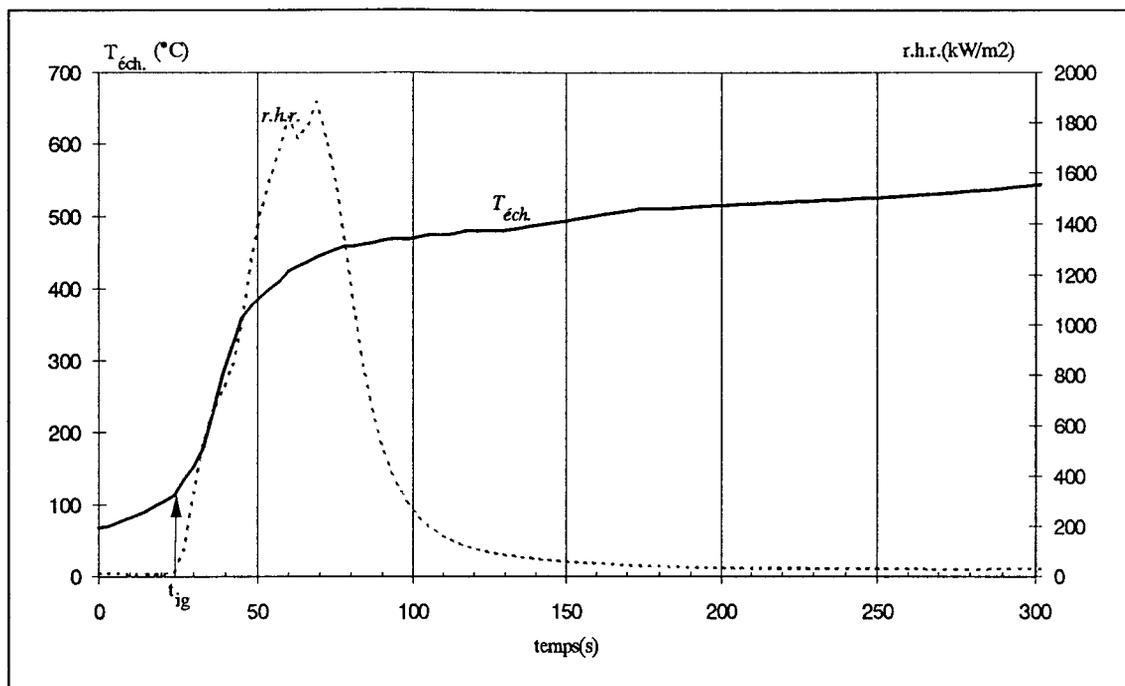


Figure 61 : Profils de la température et du r.h.r. du réticulat TGMDA/DDA à 50 kW/m<sup>2</sup>.

( $t_{ig}$ : temps d'ignition)

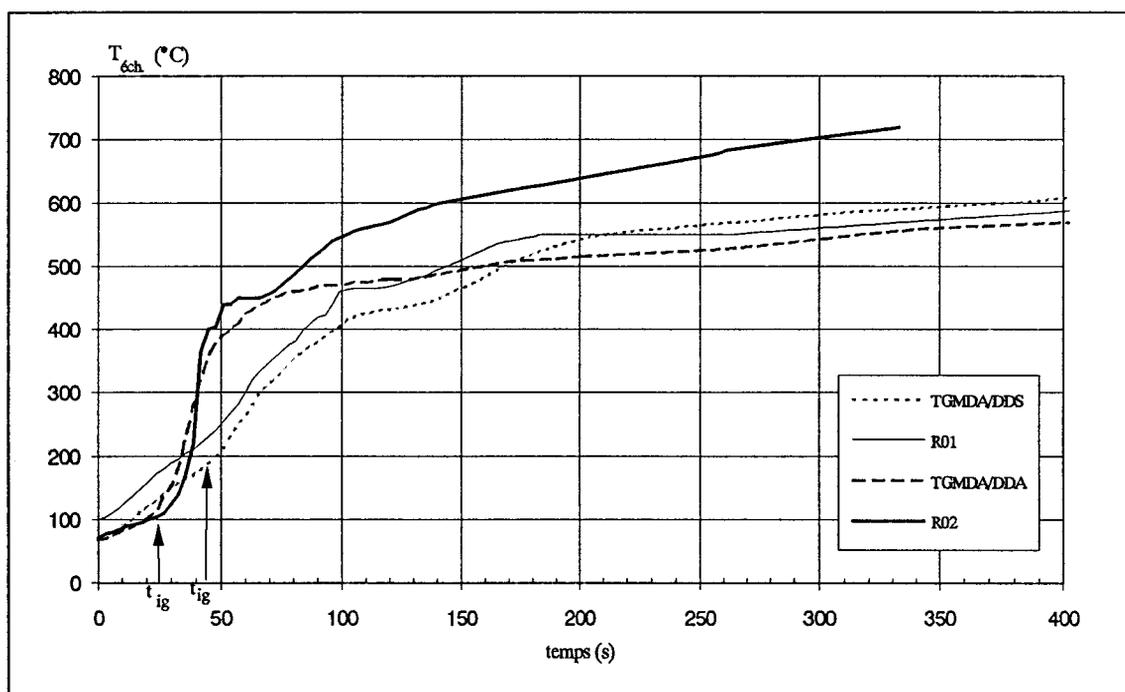


Figure 62: Profils de la température sous les réticulats industriels et les systèmes époxydes modèles correspondants à 50 kW/m<sup>2</sup>.

### III.3.4. Discussion :

Dans les conditions d'une combustion et pour tous les systèmes époxydes étudiés, la température mesurée sous l'échantillon croît et se stabilise entre 420°C et 450°C.

La différence des valeurs maximales de r.h.r. observées entre les systèmes époxydes se manifeste également par des vitesses de montée en température différentes. En effet, la chaleur de combustion des produits de dégradation ainsi que les vitesses de montée en température sont plus élevées lorsqu'on utilise la dicyandiamide comme durcisseur. Par contre, le palier de température reste proche de 450°C.

Les réactions mises en jeu lors de la combustion d'un système époxyde réticulé avec la dicyandiamide sont donc plus exothermiques que celles obtenues pour des systèmes réticulées avec le DDS. Mais dans les deux cas, il y a formation d'une structure carbonée présentant des caractéristiques physicochimiques très proches, qui limite les transferts de chaleur et stabilise la température sous l'échantillon à 450°C. Cette protection thermique est confirmée, dans la mesure où sous une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>, la température sous le cône en surface de l'échantillon est estimée environ à 650°C.

### III.4. OPACITE DES FUMÉES :

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.

Cette valeur quantifie en fonction du temps et donc en fonction des différentes phases de la combustion des matériaux, l'opacité des fumées. Contrairement à la plupart des tests de fumée (chambre NBS,...), cette valeur est une donnée dynamique.

Le coefficient d'extinction est donné par la loi de Beer-Lambert (1) :

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

où le rapport  $\frac{I}{I_0}$  définit le rapport d'intensité du faisceau transmis sur faisceau incident et L la longueur du trajet optique (défini par le constructeur).

Le débit massique des gaz de sortie  $m'_e$  a pour expression (2) (voir Annexe):

$$m'_e = C \sqrt{\frac{\Delta P}{T_e}} \quad (2)$$

où C: constante d'appareillage,

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

$T_e$ : température en sortie du conduit d'évacuation.

Le débit volumique des fumées peut s'écrire sous la forme (3) :

$$V' = \frac{m'_e}{\rho(T)} \quad (3)$$

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

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

Le volume de production des fumées s'exprime par la relation (4) :

$$VSP = V' \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \quad (4)$$

d'où en combinant (1) et (5), on obtient (6):

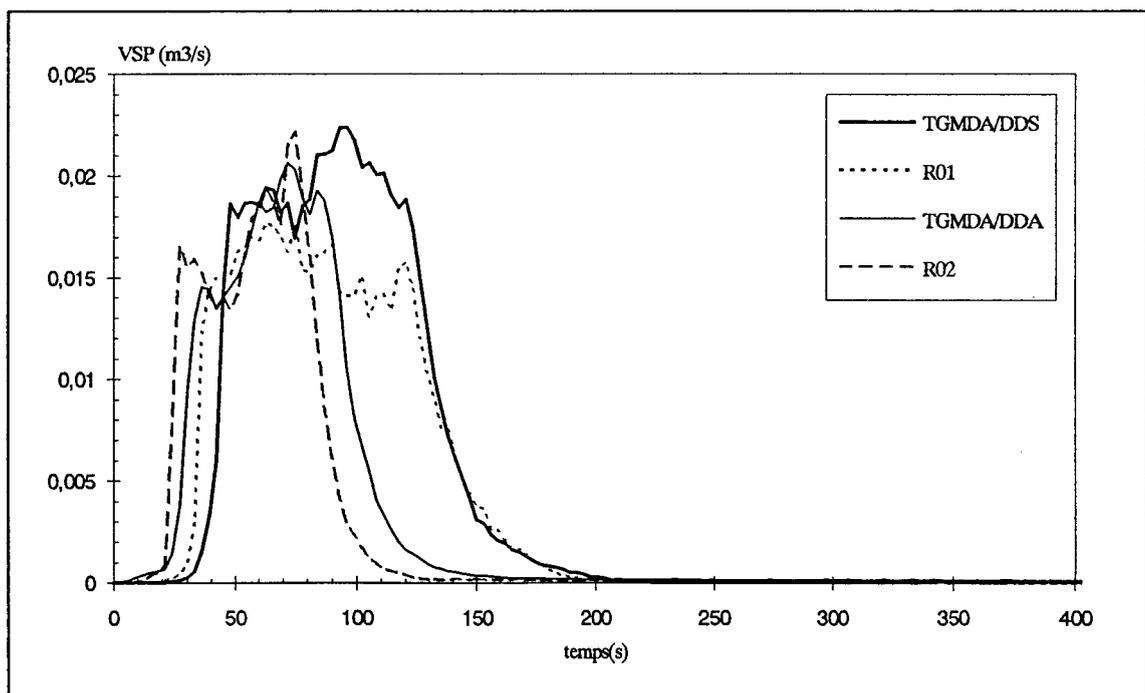
$$VSP = V'(1 - e^{-KL}) \quad (5)$$

La *figure 63* présente l'évolution des volumes de production des fumées des systèmes époxydes étudiés.

Pour chaque échantillon, on observe plusieurs maxima. Dans tous les cas, les premières fumées, de couleur blanchâtre, apparaissent juste avant l'ignition. A l'ignition, l'opacité augmente rapidement pour atteindre un premier maximum.

A l'extinction, on observe une quantité importante de fumées noires.

Cette étude montre que la combustion des résines époxydes étudiées implique la formation d'une quantité importante de fumées, ce qui est un problème essentiel au niveau de la sécurité.



*Figure 63 : Evolution des volumes de production de fumée en fonction du temps.*

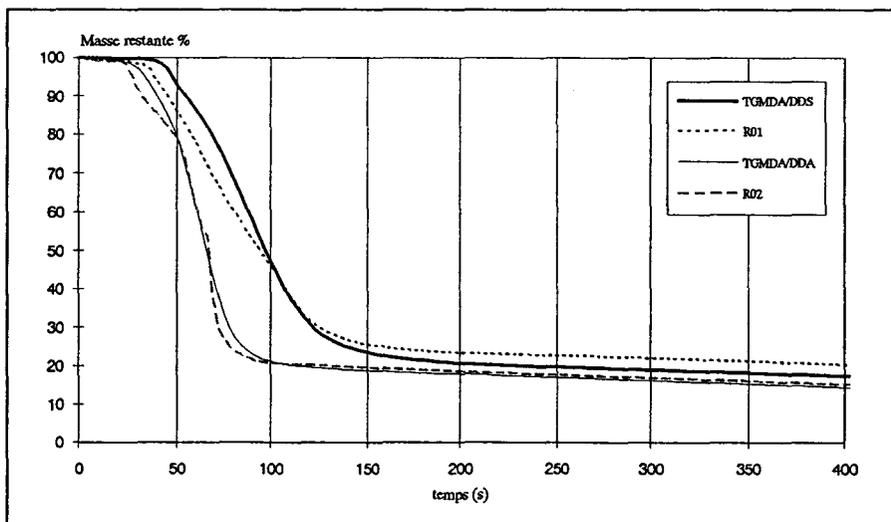
### III.5. PERTE DE MASSE DANS LES CONDITIONS D'UNE COMBUSTION :

La perte de masse d'un matériau testé au calorimètre à cône est généralement peu utilisé par les chercheurs alors qu'elle donne de nombreuses informations sur la dégradation d'un matériau dans les conditions réelles d'inflammation et de combustion.

La *figure 64* compare les évolutions de perte de masse en fonction du temps des différentes résines époxydes étudiées. Pour tous les systèmes, la dégradation s'effectue en une seule étape conduisant à la formation d'un résidu carboné expansé représentant 20% de la masse restante. Après 150 s, pour les systèmes type TGMDA/DDS, et 100s pour les systèmes type TGMDA/DDA, les résidus formés se consomment lentement et la perte de masse est très faible.

Les allures des thermogrammes, dans les conditions de combustion, sont comparables respectivement pour les systèmes TGMDA/DDS et R01 ainsi que pour les systèmes TGMDA/DDA et R02. Par contre, on observe une vitesse de dégradation plus rapide pour les systèmes utilisant la dicyandiamide comme agent de réticulation.

En fait, les vitesses de perte de masse sont en relation avec la quantité de chaleur dégagée. En effet, la superposition des courbes correspondantes montrent qu'aux maxima de r.h.r. correspond les maxima de la vitesse de la perte de masse (*figures 65 et 66*).



*Figure 64 : Perte de masse des réticulats à 50 kW/m<sup>2</sup>.*

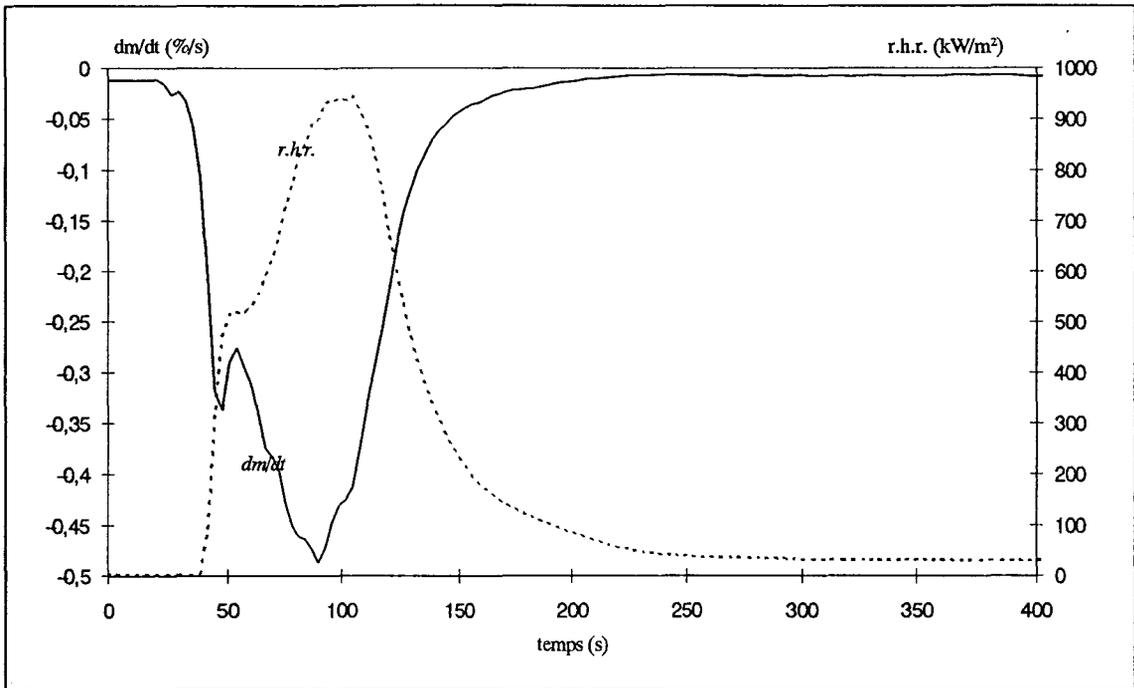


Figure 65 : Courbe dérivée de la perte de masse du réticulat TGMDA/DDS à 50 kW/m<sup>2</sup>.

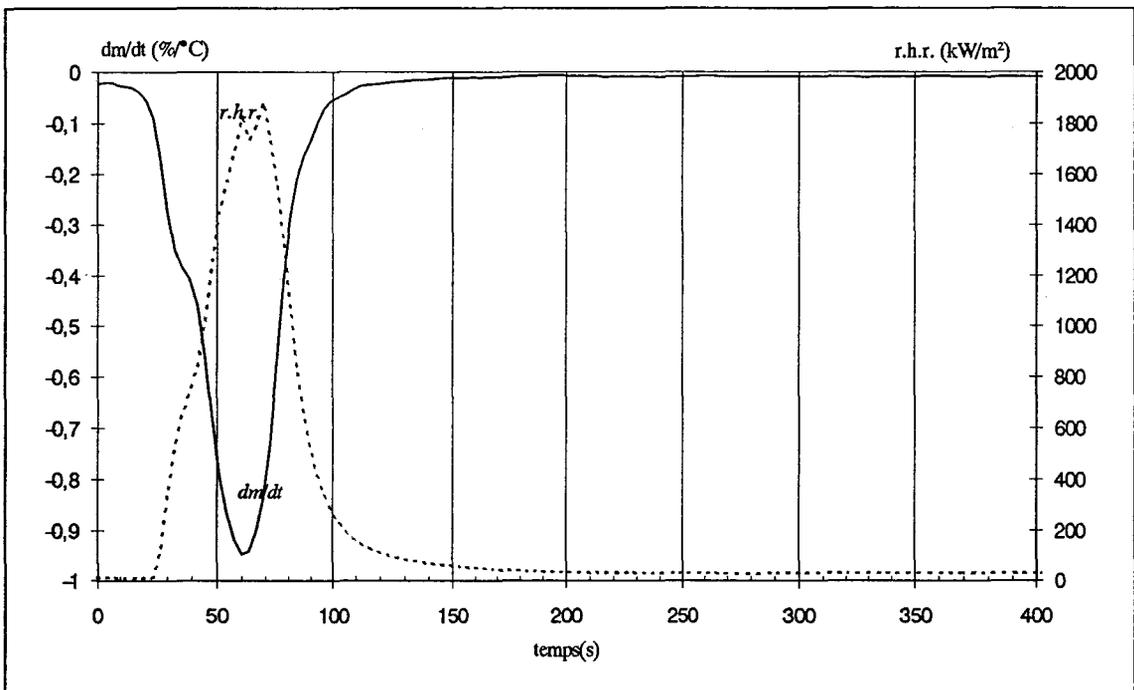
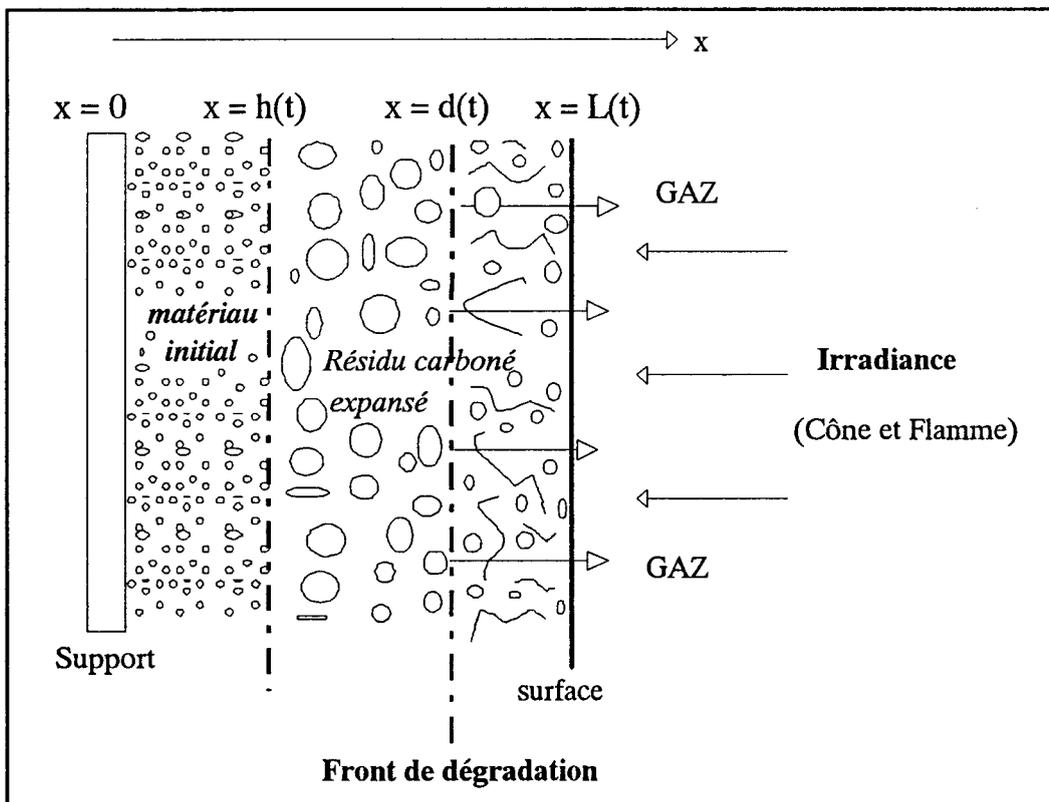


Figure 66 : Courbe dérivée de la perte de masse du réticulat TGMDA/DDA à 50 kW/m<sup>2</sup>.

### III.6. MODELISATION D'UN FRONT DE DEGRADATION :

Lors de la dégradation dans les conditions d'inflammation, on observe la formation d'une structure carbonée expansée. Dans une première étape, les gaz de pyrolyse sont piégés et le matériau commence à augmenter de volume. Quand la pression interne augmente, les gaz sont libérés et on peut observer une perte de masse.

A partir de ces considérations, nous avons bâti un modèle (*figure 67*), qui décrit la configuration du matériau sur la base de celui proposé par Buckmaster [98] pour des systèmes intumescents. A partir de ce modèle, nous avons défini l'existence d'un front de dégradation [99], comme le lieu géométrique où le matériau se dégrade en libérant les gaz de pyrolyse et par conséquent où il y a une réelle perte de masse. Ainsi défini, le front de dégradation correspond aux changements des propriétés dynamiques du matériau carboné. Il est donc caractérisé, à un instant  $t$  donné, soit par une distance  $X(t)$ , soit par une température  $T_d(t)$ .



*Figure 67 : Modèle de la configuration du matériau lors de la dégradation.*

Les paramètres cinétiques invariants ( $E_{inv}$  et  $A_{inv}$ ) calculés au chapitre précédent sont des caractéristiques physicochimiques du mode de dégradation sous air. Des études faites au laboratoire ont montré qu'il existait des relations entre ces paramètres et le comportement au feu [100,101]. L'étude repose sur l'hypothèse que les lois cinétiques caractérisant la dégradation du matériau et obtenues à partir de l'étude thermogravimétrique classique sous air, sont transposables à la formation de la structure carbonée expansée obtenue lors de la combustion.

En faisant l'hypothèse que la loi d'Arrhénius est vérifiée (6), on peut accéder à la température de front de dégradation  $T_d$  à partir des paramètres cinétiques invariants et de l'évolution de la perte de masse obtenue au calorimètre à cône.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \times f(\alpha) = A_{inv} \times \exp\left(\frac{-E_{inv}}{RT_d}\right) \times f(\alpha) \quad (6)$$

avec  $\alpha$  définie par la relation :  $\alpha = \frac{m_i - m(t)}{m_i - m_f}$

où  $m_i$  = masse initiale au début de la dégradation

$m_f$  = masse à la fin de la dégradation

$m(t)$  = masse au temps t.

La fonction  $f(\alpha)$  peut s'écrire :

$$f(\alpha) = \sum_{j=1}^{j=18} P_j \times f_j(\alpha) \quad (7)$$

où  $P_j$  représente les probabilités des fonctions cinétiques de dégradation  $f_j(\alpha)$  calculées au chapitre précédent.

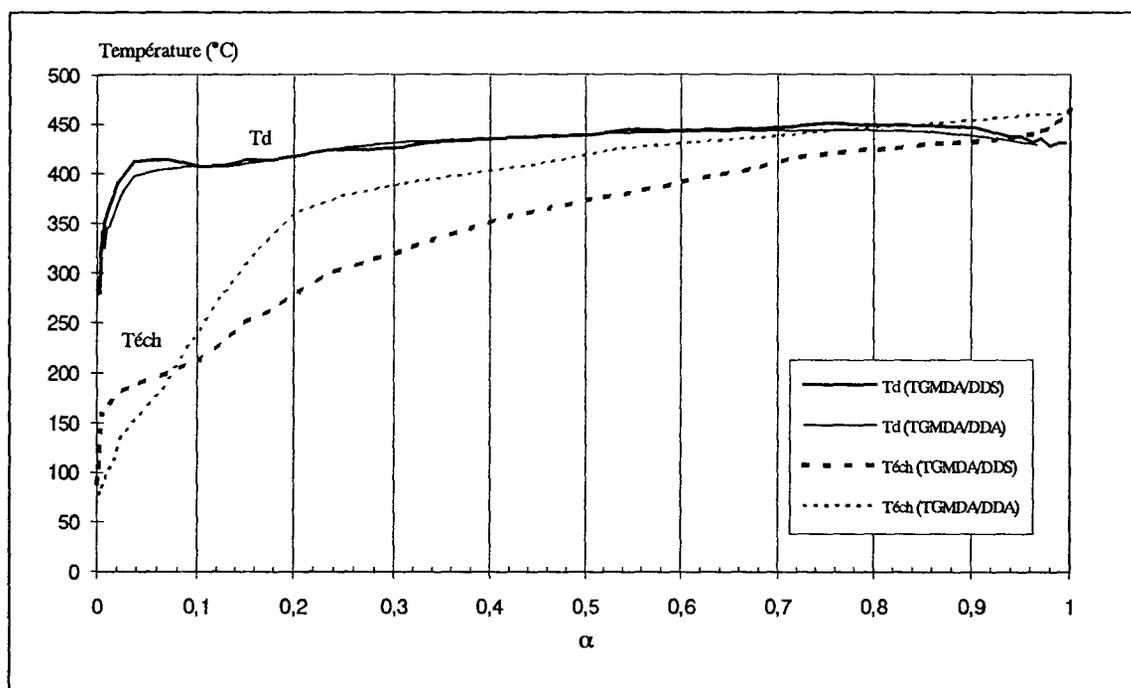
La température de front de dégradation est alors donnée par la relation (8) :

$$T_d = \frac{E_{inv}}{R} \times \frac{1}{\ln\left(\frac{A_{inv} \times f(\alpha)}{d\alpha/dt}\right)} \quad (8)$$

Cette équation est vérifiée pour  $0 < \alpha < 1$  (si  $\alpha=0$  la dégradation n'est pas commencée et si  $\alpha=1$  la dégradation est terminée, dans ces cas  $d\alpha/dt=0$ ).

La *figure 68* compare les valeurs de  $T_d$  calculées pour les systèmes TGMDA/DDS et TGMDA/DDA en fonction de  $\alpha$ . Au tout début de la dégradation ( $\alpha < 0,05$ ), la température de front de dégradation est de l'ordre de  $300^\circ\text{C}$ . Mais très rapidement ( $\alpha > 0,05$ ), elle atteint  $400^\circ\text{C}$  et se stabilise à cette valeur.

Cette température  $T_d$  est donc identique et constante pour les deux systèmes époxydes.



*Figure 68 : Températures  $T_{éch}$  et  $T_d$  des réticulats TGMDA/DDS et TGMDA/DDA en fonction de  $\alpha$ .*

Par définition, le front de dégradation est le lieu géométrique se trouvant à une distance  $X(t)$  du support. La température de front de dégradation  $T_d$  peut donc être vérifiée expérimentalement en mesurant la température sous l'échantillon  $T_{éch}$ . En effet, en fin de dégradation ( $\alpha$  proche de 1), ces températures  $T_d$  et  $T_{éch}$  doivent correspondre.

La *figure 68* illustre ce résultat,  $T_d$  coïncide avec  $T_{éch}$ , pour des degrés d'avancement,  $\alpha$ , proches de 1; ce qui nous permet de valider notre méthode de calcul.

$$T_{éch}=T_d \text{ (TGMDA/DDA) pour } \alpha=0,8$$

$$T_{éch}=T_d \text{ (TGMDA/DDS) pour } \alpha=0,95$$

On remarque également que la coïncidence des températures est obtenue pour un degré d'avancement plus faible pour le système TGMDA/DDA, ce qui laisse supposer que la distance du front de dégradation au support  $X(t)$  diminue plus rapidement pour ce système; la vitesse de dégradation est donc plus rapide pour le système TGMDA/DDA, ce qui confirme les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique.

### III. 7. CONCLUSION :

De manière générale, les systèmes époxydes étudiés présentent un mauvais comportement au feu. Sous une irradiance de  $50 \text{ kW/m}^2$ , il y a auto-inflammation des matériaux et les débits calorifiques dégagés sont élevés. La mesure de l'opacité des fumées révèle que les systèmes époxydes étudiés produisent une quantité importante de fumées, ce qui représente un aspect aggravant en cas d'incendie dans la mesure où il accentue l'effet de panique et ne facilite pas l'évacuation.

Par ailleurs, l'évaluation du comportement au feu à l'aide du calorimètre à cône montre que les systèmes de type TGMDA/DDA présente des maxima de r.h.r. plus élevés que les systèmes TGMDA/DDS (les résultats étant en particulier au désavantage de la résine R02). Mais, dans tous les cas, on a formation d'une structure carbonée expansée présentant des caractéristiques physicochimiques proches, qui limite les transferts thermiques et stabilise la température sous l'échantillon à  $450^\circ\text{C}$ .

Les paramètres cinétiques caractéristiques du mode de dégradation des matériaux et l'évolution de la perte de masse dans les conditions d'inflammation nous ont permis de bâtir et valider un modèle permettant d'accéder à des paramètres caractéristiques de la dégradation dans les conditions d'un "feu" ( $T_d$  et  $X(t)$ ). Les résultats montrent que la température de front de dégradation est constante ( $450^\circ\text{C}$ ) et identique pour les deux systèmes.

## IV. ANALYSE ET TOXICITE DES EFFLUENTS GAZEUX ISSUS DE LA COMBUSTION DES SYSTEMES EPOXYDES

### IV.1. INTRODUCTION

La toxicité des effluents gazeux générés au cours d'un incendie est un facteur de risque essentiel en ce qui concerne la sécurité des personnes.

La pyrolyse ou la combustion conduit à la formation d'une large gamme de produits dont la quantité varie en fonction de l'apport énergétique et de l'apport en oxygène.

La combustion complète de la plupart des produits organiques conduit, en théorie, à la formation de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et, selon les atomes présents, de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, etc...

En absence totale d'oxygène, il y a pyrolyse avec apparition de carbone et d'une série complexe de produits de faible poids moléculaire, généralement difficiles à analyser.

Dans les conditions réelles d'un incendie, il y a très rarement combustion complète en raison de la raréfaction de l'oxygène; par conséquent, pour les matériaux utilisés, une partie des dérivées carbonées évolue vers la formation de CO et une partie de l'azote sous forme HCN.

Les gaz produits peuvent donc être variés et certains sont susceptibles d'agir négativement sur l'organisme. Cependant, l'hypoxie (diminution de l'apport d'oxygène à l'organisme) et l'irritation représentent les effets prédominants observés chez les rongeurs dans les tests de combustion mis en oeuvre en laboratoire. La plupart des gaz produits par combustion sont donc généralement classés en deux catégories essentielles : les asphyxiants et les irritants. Une troisième catégorie regroupe les gaz ayant d'autres effets, tels que le benzène ou le toluène, ou les gaz narcotiques.

Les principaux gaz asphyxiants, autrement dit les gaz responsables d'une hypoxie, sont les oxydes de carbone (monoxyde et dioxyde) et l'acide cyanhydrique.

Parmi les principaux gaz irritants, figurent l'acroléine et divers autres aldéhydes, l'ammoniac, le chlorure et les autres halogénures d'hydrogène (HCl, HF, HBr).

La caractérisation des produits de combustion est donc, en terme de sécurité, particulièrement importante. Elle a été réalisée dans le cadre de cette étude à l'aide d'un ensemble analytique associant le calorimètre à cône, utilisé comme modèle "feu", à un spectromètre Infra-rouge à Transformée de Fourier, utilisé comme moyen d'analyse. Ce couplage permet l'analyse qualitative et quantitative en dynamique des effluents gazeux et simultanément à l'obtention de différents paramètres caractéristiques de la combustion.

La complexité des mélanges de toxiques majeurs dont les interactions sont impossibles à évaluer à priori, rend nécessaire, en complément de cette approche analytique, une étude de toxicité sur l'animal. Dans l'état actuel des connaissances, seuls de tels essais permettent de donner une réponse globale à l'action des toxiques. L'étude toxicologique sur l'animal a été conduite selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire de Toxicologie de l'UER de Médecine et de Pharmacie de Rouen, par Jouany et Guerbet [102].

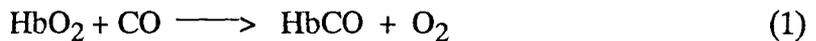
## IV.2. EFFETS PHYSIOLOGIQUES DE CERTAINS GAZ DEGAGES LORS DES INCENDIES

### *Les asphyxiants :*

#### Le monoxyde de carbone CO :

Le CO provient de la combustion incomplète de matériaux organiques; il se dégage donc dans la grande majorité des incendies. Dans l'aviation, maints accidents lui ont été attribués. C'est un toxique insidieux car incolore, inodore et non irritant.

Après inhalation, l'oxyde de carbone se combine de façon réversible avec l'hémoglobine pour donner la carboxyhémoglobine (1). Cette réaction déplace l'oxygène fixé à l'hémoglobine et conduit à l'hypoxie et à la mort si le processus n'est pas inversé.



#### Le dioxyde de carbone ou gaz carbonique CO<sub>2</sub> :

Au cours des incendies, une grande quantité de CO<sub>2</sub> est généralement produite en même temps que l'oxygène est consommé. Ce gaz est peu toxique par lui-même. Pour des concentrations de 10 à 20%, il a un effet asphyxiant accompagné de nausées et maux de tête et il faut atteindre une concentration d'au moins 35% pour observer un effet mortel chez l'homme. En revanche, le CO<sub>2</sub>, à faible concentration est un puissant stimulant respiratoire, accroissant ainsi la quantité d'autres produits inhalés. Une concentration de 3% peut faire doubler la ventilation pulmonaire.

#### L'acide cyanhydrique HCN :

L'HCN est généré par la combustion de matériaux azotés. Il est incolore, très volatil, inflammable et dégage une violente odeur d'amandes amères, déjà perceptible pour une concentration de 1 ppm. Il est absorbé par voie respiratoire et au travers de la peau. Il est considéré, avec le monoxyde de carbone, comme l'un des toxiques majeurs dégagés lors d'un incendie.

L'inhalation des vapeurs provoque d'emblée une stimulation réflexe de la respiration, ce qui accroît la quantité de gaz absorbé. La victime perd connaissance en très peu de temps et meurt si elle n'est pas éloignée de la source de gaz.

L'acide cyanhydrique inactive certains enzymes du corps, empêchant ainsi l'utilisation de l'oxygène par les tissus. Des concentrations supérieures à 20 ppm sont considérées comme dangereuses.

### *Les irritants :*

#### Anhydride sulfureux SO<sub>2</sub>:

C'est un gaz lourd, d'odeur piquante, extrêmement toxique pour l'animal et pour l'homme. Il se dissout dans l'eau en donnant une solution acide particulièrement irritante pour les muqueuses de l'oeil et des voies respiratoires. L'exposition à de fortes concentrations de SO<sub>2</sub> entraîne la mort par asphyxie (blocage du système respiratoire).

L'anhydride sulfureux est un gaz irritant; il devient donc insupportable bien en dessous de la dose létale.

#### Les oxydes d'azote NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>) :

En fait le monoxyde d'azote peut, par certaines de ses propriétés, être considéré comme un gaz asphyxiant; cependant, il peut être classé dans la catégorie des gaz irritants compte tenu de son oxydation rapide en dioxyde d'azote. Le monoxyde d'azote est un gaz incolore, inodore, peu soluble dans l'eau. Il réagit avec l'hémoglobine pour former de la méthémoglobine, engendrant une diminution de la capacité de transport de l'oxygène par le sang. Les concentrations de NO dans l'air doivent rester inférieures à 5 ppm. Une concentration de 250 ppm provoque la mort en très peu de temps.

Le dioxyde d'azote est un gaz rouge brun, d'odeur très irritante et soluble dans l'eau. Il réagit avec la vapeur d'eau que contient l'air humide des régions inférieures et supérieures de l'appareil respiratoire en donnant de l'acide nitreux HNO<sub>2</sub> et de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>.

Cependant si ce gaz n'est pas éliminé au niveau des voies aériennes supérieures, il atteint le poumon et les surfaces alvéolaires, provoquant des lésions graves. Chez l'homme, l'exposition à de fortes concentrations entraîne un spasme laryngé, une toux violente, une perte de conscience due à la diminution de l'apport d'oxygène au cerveau et le décès survient si l'exposition se prolonge. Pour des concentrations plus faibles, des oedèmes pulmonaires sont observés.

### L'ammoniac NH<sub>3</sub> :

Dans certains cas, on constate la formation d'ammoniac lors des incendies. Ce gaz est fortement irritant, surtout pour les muqueuses des voies respiratoires. La brusque inhalation d'une forte concentration peut provoquer la mort immédiate.

Le tableau 17 rassemble les effets physiologiques de CO, NO<sub>2</sub>, HCN et NH<sub>3</sub>.

EFFETS	Concentrations (p.p.m.)			
	CO	HCN	NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Sans danger pendant plusieurs heures	100	20	10-40	100
Sans danger pendant 1 heure	400-500	50-60	-	100
Dangereux au bout de 1/2 ou 1 heure	1500-2000	100-240	100-150	2500-4500
Mortel en 1/2 heure	4000	200-450	-	-
Rapidement mortel	-	3000	200-270	5000-10000
Concentration minimale provoquant une irritation de la gorge	-	-	62	408
Seuil de détection olfactive	-	-	-	53

*Tableau 17 : Effets physiologiques de certains gaz dégagés lors des incendies [103-104].*

### IV.3. ANALYSE DES EFFLUENTS GAZEUX PAR SPECTROSCOPIE I.R.T.F.

#### IV.3.1. Présentation de la méthode et principe :

L'ensemble analytique associant le calorimètre à cône et l'I.R.T.F. est présenté en Annexe. Une faible partie des fumées (environ 1%) générées, lors de l'essai au calorimètre à cône, est prélevée par dépression. Elles passent par un filtre chaud de dépoussiérage et une ligne de transfert avant d'être analysées dans la cellule gaz du spectromètre. L'ensemble est maintenu à 183°C pour limiter les problèmes de condensation.

La méthode de traitement des spectres I.R. en absorbance (logiciel REGA) permet une analyse qualitative et quantitative de 25 gaz en simultanée. L'évaluation quantitative est réalisée à partir de spectres standard des gaz purs en concentrations connues. Pour certains composés, présents dans des gammes de concentration étendues, des courbes de calibration sont réalisées (écart par rapport à la loi de Beer-Lambert). Le principe de cette méthode est détaillé en Annexe.

#### IV.3.2. Résultats et discussion :

La méthode d'analyse retenue pour les résines époxydes étudiées prend en compte les composés présentés dans le *tableau 18*.

L'analyse des gaz, lors de la combustion des réticulats TGMDA/DDS, pour des stoechiométries et des modes de cuisson différents, ne montre pas de différences significatives dans la nature et la concentration des effluents générés. Les résultats sont donc présentés pour le système TGMDA/DDS 1/1 réticulé selon le cycle 2.

Le *tableau 18* rassemble les valeurs des concentrations maximales des effluents générés dans les conditions d'inflammation (C.I.) à 50 kW/m<sup>2</sup> et de non inflammation (N.I.) à 25 kW/m<sup>2</sup> des réticulats TGMDA/DDS, R01, TGMDA/DDA et R02.

Concentration (ppm)	TGMDA / DDS		R01	TGMDA / DDA		R02
	25	50	50	25	50	50
H <sub>2</sub> O	4000	12000	13000	5000	35000	40000
CO <sub>2</sub>	1800	7000	6500	600	22000	23000
CO	50	1000	550	50	2000	<b>4500</b>
HCN		170	90	25	300	<b>400</b>
SO <sub>2</sub>	10	200	90			<b>350</b>
NO		85	50		250	<b>300</b>
NO <sub>2</sub>						
N <sub>2</sub> O						
NH <sub>3</sub>				<b>600</b>		
CH <sub>4</sub>	30	85	50	50	100	<b>250</b>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	20			50		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>				20		
Hcont						
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		12	7		15	25
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		20		300		70
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	60	20		80		
Aniline	80			40	20	
Pyridine	20	50	25	40	50	<b>120</b>
Acroléine	<i>traces</i>	8	8	6	20	28
Acétaldéhyde	50	50	110	100	500	<b>600</b>
Acrylonitrile				8		
Acétonitrile						
Acétone						

*Tableau 18 : Concentrations maximales en p.p.m. volumiques des effluents gazeux générés dans des conditions d'inflammation (50 kW/m<sup>2</sup>) ou de non-inflammation (25 kW/m<sup>2</sup>) des résines époxydes étudiées.*

A 50 kW/m<sup>2</sup>, les effluents ne sont quantifiables qu'en présence de la flamme. Les gaz majoritaires sont l'eau, le CO<sub>2</sub> et le CO. La méthode d'analyse met également en évidence la présence des gaz suivants, dont la teneur varie selon le système époxyde: HCN, NO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, pyridine, acroléine, acétaldéhyde; SO<sub>2</sub> est seulement détecté pour les systèmes

TGMDA/DDS, R01 et R02. L'apparition de ce gaz dans le cas de la résine industrielle R02, peut s'expliquer par la présence d'additifs soufrés dans la formulation initiale (*figure 74*).

– les quantités en CO<sub>2</sub> dégagées, sont voisines pour les systèmes ayant le même agent de réticulation, respectivement TGMDA/DDS, R01 et TGMDA/DDA, R02; par contre elles sont nettement supérieures pour les systèmes réticulés avec la dicyandiamide (*figure 69*).

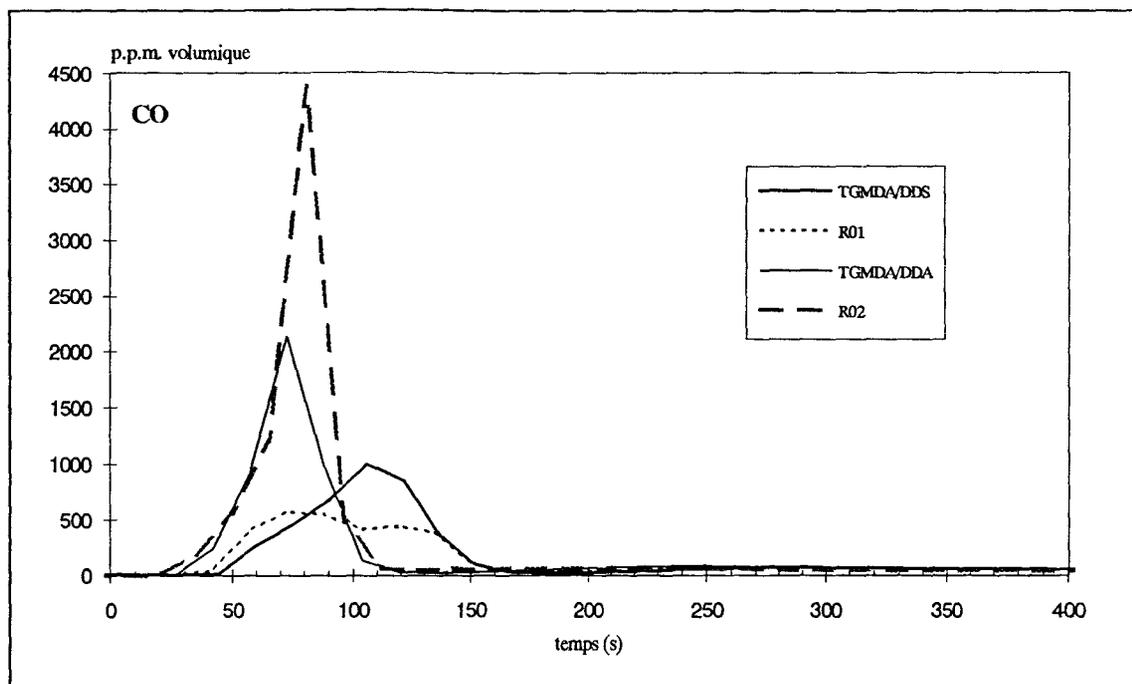
– les quantités en CO dégagées sont différentes pour les quatre résines, elles croissent dans l'ordre suivant : R01, TGMDA/DDS, TGMDA/DDA et R02; pour cette dernière on atteint une concentration dangereuse de 4500 ppm (*figure 70*).

– les quantités en HCN sont également importantes et classent les matériaux dans le même ordre; R01 < TGMDA/DDS < TGMDA/DDA < R02. Les concentrations maximales varient entre 90 et 400 ppm, ce qui correspond à des doses considérablement dangereuses (*figure 71*).

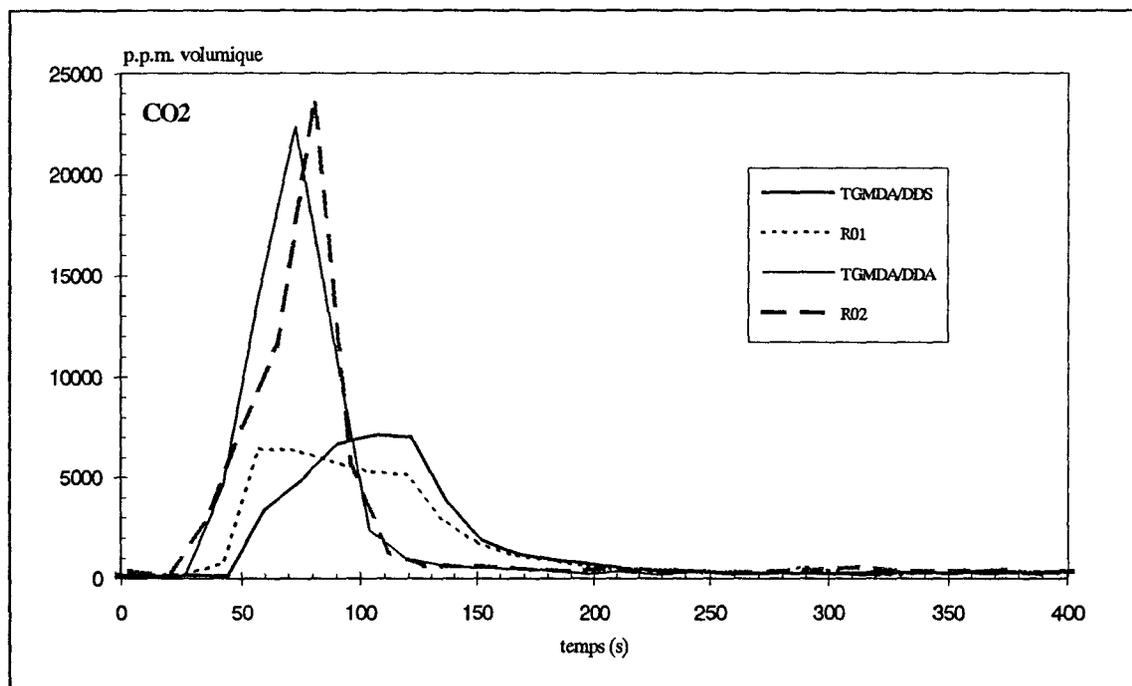
– les concentrations maximales en monoxyde d'azote, méthane, pyridine, acétaldehyde et acroléine (*figure 72*) classent les résines dans le même ordre. On observe de la même manière que les concentrations sont nettement supérieures pour la résine R02; en particulier, la teneur importante en méthane (250 ppm) peut expliquer l'importance du débit calorifique observé pour cette résine (2500 kW/m<sup>2</sup>) (*figure 73*).

Lorsque les échantillons sont soumis à une irradiance de 25 kW/m<sup>2</sup>, il n'y a pas inflammation. On observe, par ailleurs, l'apparition de gaz non caractérisés lorsqu'il y a combustion. On favorise la formation de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, d'aniline, de benzène et de toluène. Et, en particulier, le système TGMDA/DDA dégage une quantité importante de NH<sub>3</sub>.

**Pour résumer**, les résines époxydes étudiées dégagent lors de leur combustion des quantités importantes de toxiques majeurs. Cette étude montre également que la résine R02 peut être considérée comme la plus dangereuse des résines étudiées.



*Figure 69 : Evolution de la concentration en CO lors de la combustion des résines époxydes soumis à une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>.*



*Figure 70 : Evolution de la concentration en CO<sub>2</sub> lors de la combustion des résines époxydes soumis à une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>.*

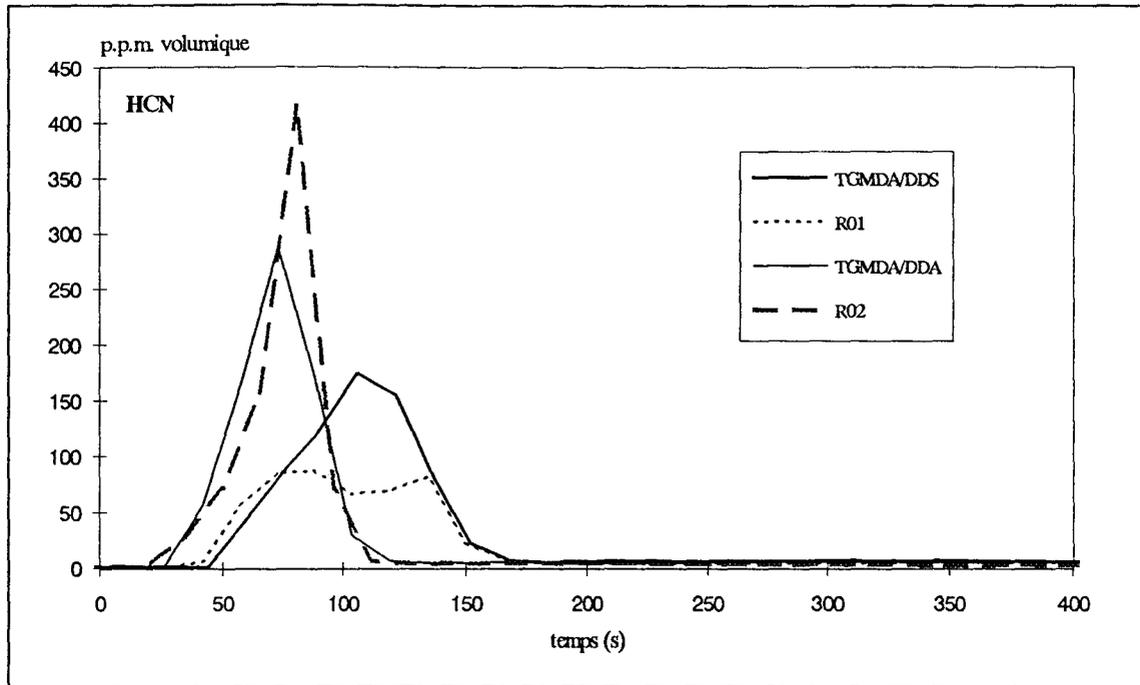


Figure 71 : Evolution de la concentration en HCN lors de la combustion des résines époxydes soumis à une irradiance de  $50 \text{ kW/m}^2$ .

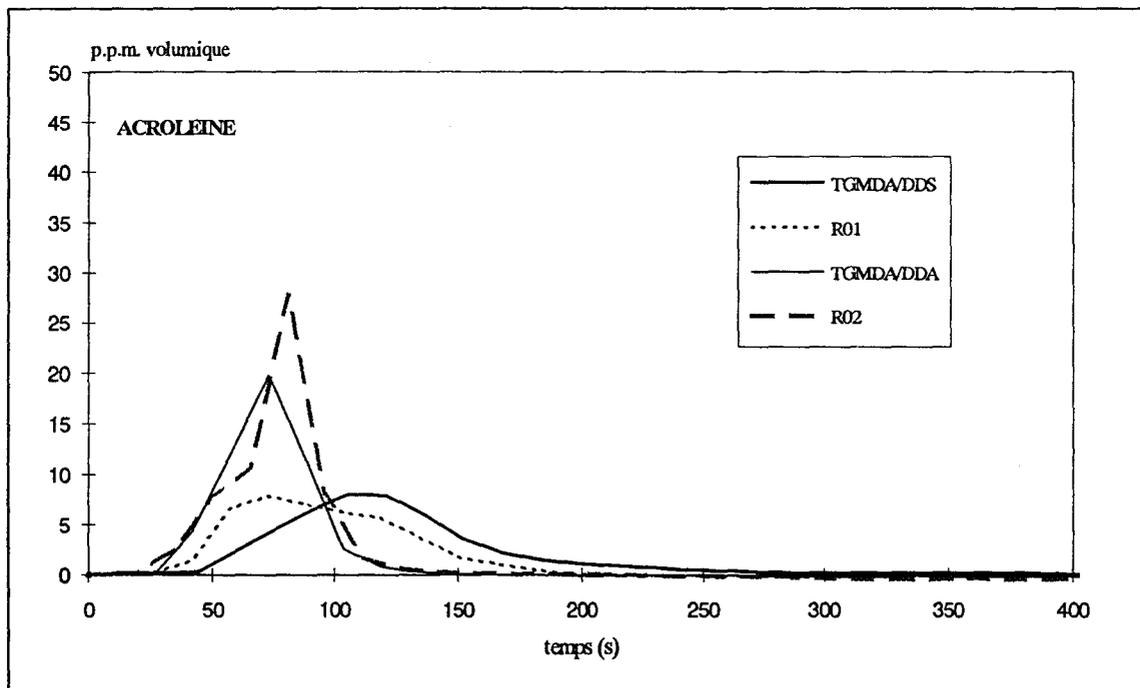


Figure 72 : Evolution de la concentration en acroléine lors de la combustion des résines époxydes soumis à une irradiance de  $50 \text{ kW/m}^2$ .

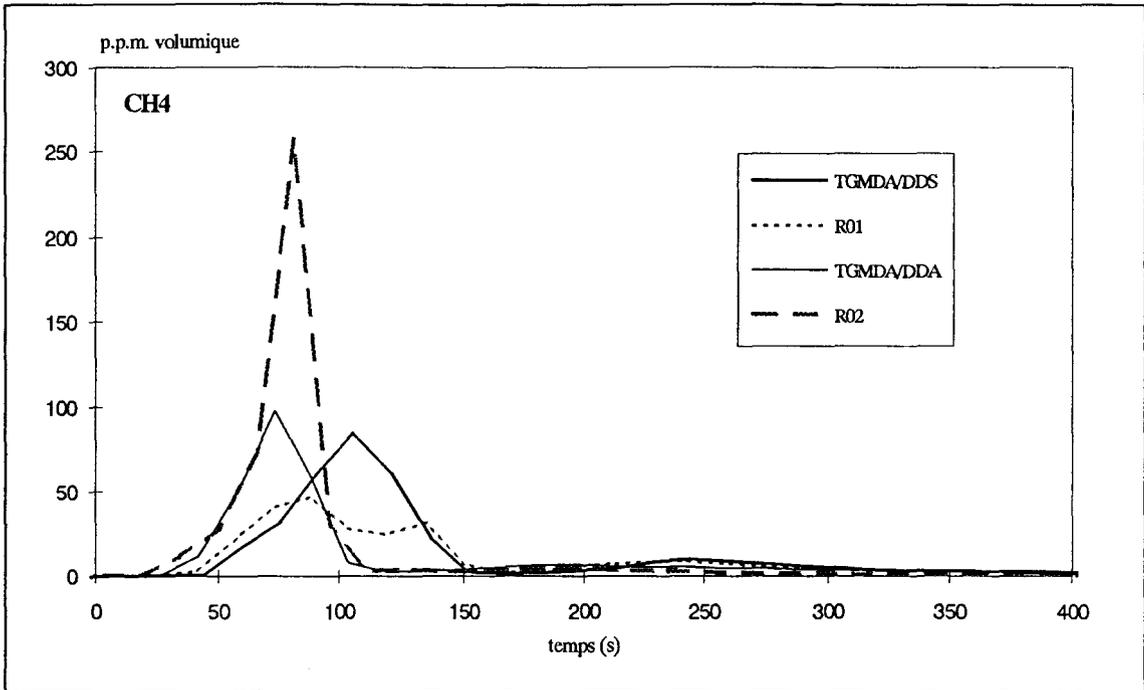


Figure 73 : Evolution de la concentration en CH<sub>4</sub> lors de la combustion des résines époxydes soumis à une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>.

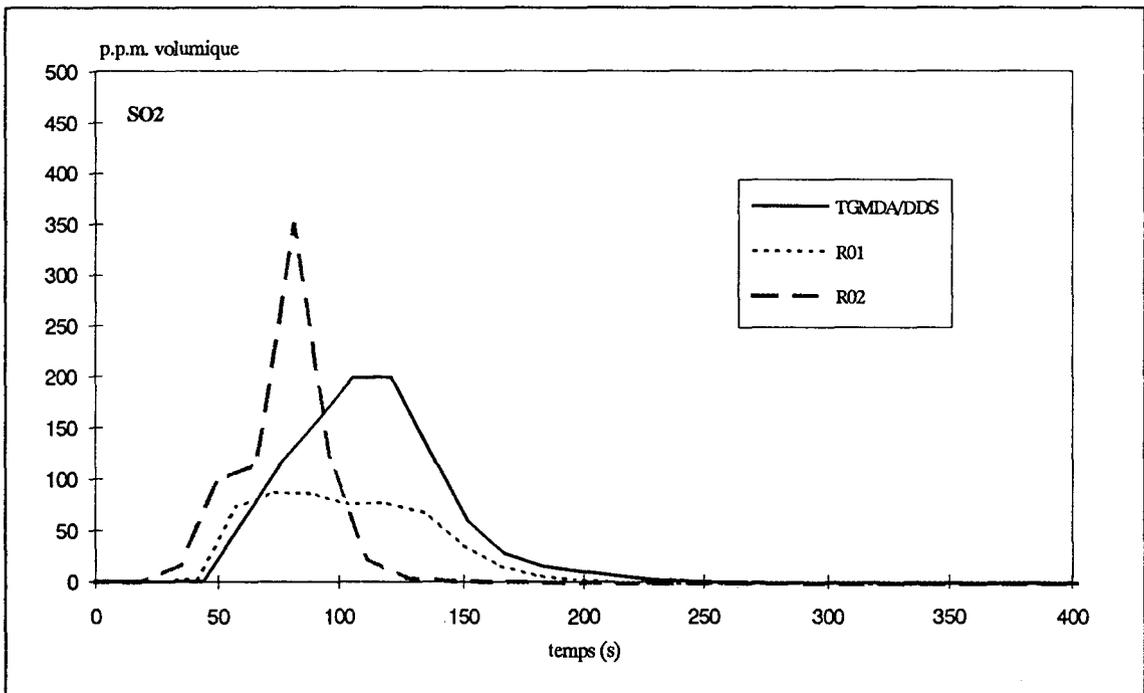


Figure 74 : Evolution de la concentration en SO<sub>2</sub> lors de la combustion des résines époxydes soumis à une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>.

#### IV.4. ETUDE TOXICOLOGIQUE SUR L'ANIMAL

##### IV.4.1. Présentation de la méthode :

L'étude toxicologique sur l'animal a été réalisée selon le protocole de Jouany et Guerbet. Le système est composé d'un four de thermolyse et d'une chambre d'intoxication. L'échantillon est placé sous des épiradiateurs dont la puissance est de 3600 Watts au niveau de la source, ce qui correspond en 15 mn, durée de l'essai, à l'émission de 7177 calories. Le débit d'air à l'intérieur de l'enceinte est fixé à 30l/h soit un demi-renouvellement de l'atmosphère de l'enceinte en 1 heure, ce qui correspond à peu près aux conditions de ventilation rencontrées dans le bâtiment.

Le caractère toxique des produits de décomposition thermique des matériaux est évalué par l'exposition d'animaux. Les intoxications ont été effectuées en ventilation spontanée sur des souris. Le schéma général de l'expérimentation est présentée en Annexe.

Plusieurs paramètres physicochimiques et biologiques sont pris en considération lors d'un essai:

- Les paramètres physicochimiques sont l'inflammabilité, la perte de masse, l'émission de fumées et l'analyse des gaz CO et O<sub>2</sub>.

La mesure de l'opacité se fait dans une chambre placée à la sortie du modèle feu, à l'aide d'une cellule photoélectrique. Un dosage en continu des concentrations de CO et O<sub>2</sub> est réalisé durant l'expérimentation au moyen d'un analyseur Testoterm modèle Testo 32. L'analyse de ces gaz est réalisée à l'aide de cellules électrochimiques spécifiques. Le prélèvement d'atmosphère est pratiqué directement à l'intérieur du modèle feu, au niveau de la sortie des gaz de thermolyse.

- Les critères biologiques d'évaluation de la toxicité des produits de thermolyse des matériaux se font à 2 niveaux :

- critère létal par la détermination de la concentration létale CL50%
- critère sub-létal par étude de l'incapacitation motrice des animaux.

La concentration létale 50% (CL 50%) est un paramètre fondamental en toxicologie, renseignant sur la toxicité globale des produits de décomposition thermique. Elle correspond à la concentration, exprimée en grammes de matériau initialement utilisés par mètre cube d'air traversant le four durant les 15 minutes de l'essai, qui provoque la mort de 50% des animaux exposés aux effluents toxiques.

Pour chaque essai, 5 souris sont exposées aux effluents gazeux. Le nombre de morts après 15 minutes d'intoxication est noté et permet la détermination de cette concentration létale 50%.

De nombreuses observations d'incendies ont montré l'effet incapacitant provoqué par les gaz et produits de décomposition thermique. Cet effet incapacitant est très important puisqu'il empêche toute réaction de fuite des personnes exposées à ces effluents toxiques. Il est donc très intéressant de déterminer le temps nécessaire, exprimé en minutes depuis le début de l'essai, pour observer une incapacitation des animaux exposés à une concentration donnée des effluents générés au cours d'une combustion.

Pour cette étude du délai d'incapacitation des animaux, nous avons repris le système appelé sismographe, développé par Jouany (1979) (*figure 75*). La souris est placée dans une enceinte close balayée par les effluents toxiques. Cette enceinte est fixée sur une lame métallique flexible reliée elle-même à l'axe d'un petit moteur synchrone. Les déplacements verticaux de la lame métallique provoqués par l'animal provoquent la création d'un courant électrique, qui est ensuite amplifié ce qui permet de visualiser l'activité motrice spontanée de l'animal intoxiqué (actigraphe). Le tracé actigraphe d'une souris exposé aux produits de décomposition thermique (*figure 76*) montre que l'on doit en fait parler non pas d'un, mais de deux temps d'incapacitation notés TA et TI.

Après une période d'activité normale durant laquelle l'animal explore la cage, on constate une phase de diminution nette d'activité spontanée motrice. Durant cette phase, l'animal reste immobile durant plusieurs dizaines de secondes avant de reprendre une activité

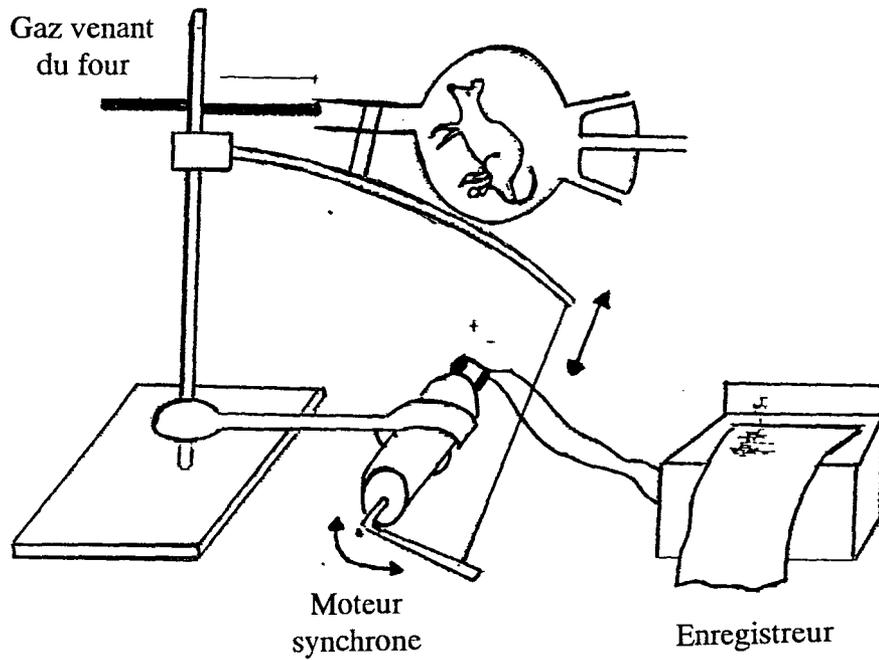
exploratoire accrue pour tenter d'échapper aux effluents toxiques. C'est le temps nécessaire à l'apparition de cette diminution nette d'activité que nous appelons TA. Cette période correspond à une vigilance accrue de l'animal qui ressent les premiers effets toxiques, et ce temps correspond donc en fait à un temps d'alerte.

Après cette période entrecoupée d'immobilité et de motricité accrue de l'animal, on observe l'effet incapacitant effectif des effluents gazeux. Ce temps d'incapacitation totale noté TI correspond à l'instant où l'animal intoxiqué n'est plus capable de fuir.

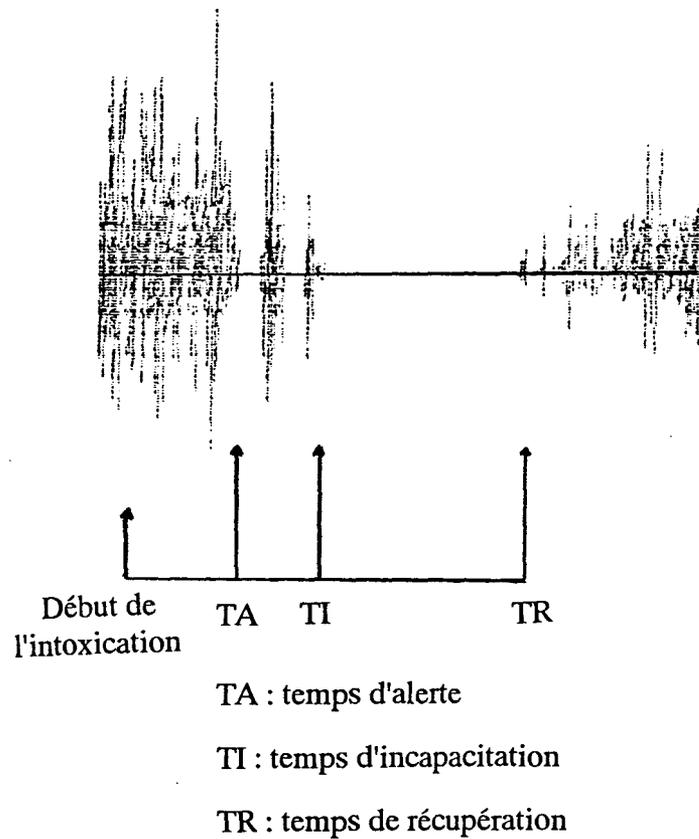
Lorsqu'on observe cette incapacitation, l'animal peut être remis à l'air libre afin de déterminer le temps de récupération Tr qui est le délai nécessaire, à partir de la remise à l'air pur, pour que l'animal retrouve sa motricité spontanée. La détermination du temps de récupération est cependant difficilement déterminable car la récupération de l'animal est souvent très longue. C'est pourquoi, une simple observation des animaux pendant 14 jours après intoxication est pratiquée afin d'observer les éventuels effets retardés des produits toxiques.

La détermination des temps d'incapacitation est très intéressante du point de vue toxicologique. Elle est en effet le signe précoce d'une atteinte profonde et sans doute fatale de l'état de vigilance de l'animal.

Durant chaque essai sont notés les délais d'apparition du premier arrêt net d'activité TA et d'incapacitation totale TI. Le délai entre TA et TI est intéressant à observer car il constitue en quelque sorte un reflet de la vitesse d'établissement de l'effet d'incapacitation.



*Figure 75 : Actigraphe*



*Figure 76: Tracé actigraphique d'une souris pendant la période témoin puis soumise temporairement à une atmosphère toxique.*

#### IV.4.2. Résultats et discussion :

Pour une même résine, plusieurs essais ont été réalisés sur des échantillons de masses différentes, ceci permet d'obtenir des "concentrations de matériau" (exprimée en gramme de matériau par m<sup>3</sup> d'air traversant le four) allant de 80 à 300 g/m<sup>3</sup>.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le *tableau 19*.

Résines époxydes	TGMDA/DDS	R01	TGMDA/DDA	R02
<i>paramètres physicochimiques</i>				
perte de masse (%)	67 ± 6	64 ± 4	70 ± 5	71 ± 4
Inflammation (oui/non)	oui	oui	oui	oui
temps inflammation (mn)	4,8 ± 0,1	4,7 ± 0,1	4,7 ± 0,1	3,7 ± 0,1
délai d'apparition des premières fumées (mn)	4,4 ± 0,1	4,6 ± 0,1	3,6 ± 0,1	3,5 ± 0,1
délai d'obscurcissement maximal (mn)	5,3 ± 0,5	5,2 ± 0,3	6,6 ± 0,6	4,0 ± 0,3
opacité maxi 10% (g/m <sup>3</sup> )	112	74	112	45
temps CO maxi (mn)	10,5 ± 1,8	10,5 ± 0,9	8,9 ± 0,4	6,1 ± 0,5
<i>paramètres biologiques</i>				
CL50 (g/m <sup>3</sup> )	220	210	215	135

*Tableau 19 : Paramètres physiologiques et biologiques obtenus pour les résines époxydes TGMDA/DDS, R01, TGMDA/DDA et R02.*

##### IV.4.2.a. Etude des paramètres physicochimiques :

###### - Inflammabilité :

L'auto-inflammabilité des échantillons est observée quelque soit la concentration du matériau engagé. L'inflammation spontanée des résines survient après un temps relativement court

d'environ 4,7 mn pour les systèmes TGMDA/DDS, R01 et TGMDA/DDA. Par contre la résine R02 se différencie avec un délai auto-inflammation plus faible (3,7 mn).

Les délais d'auto-inflammation ne peuvent être comparés aux temps d'ignition mesurés au calorimètre à cône. En effet, dans le modèle de Jouany et Guerbet, les essais débutent à la température ambiante alors qu'au calorimètre à cône, l'échantillon est soumis, dès le début de l'essai, à une irradiance constante.

- Perte de masse :

Après 15 minutes de chauffage, la perte de masse est comprise entre 65 et 70%, ce qui traduit une faible résistance à la chaleur des matériaux étudiés. Pour toutes les résines, le résidu obtenu en fin d'essai, se présente sous forme de cendres noirâtres et volumineuses.

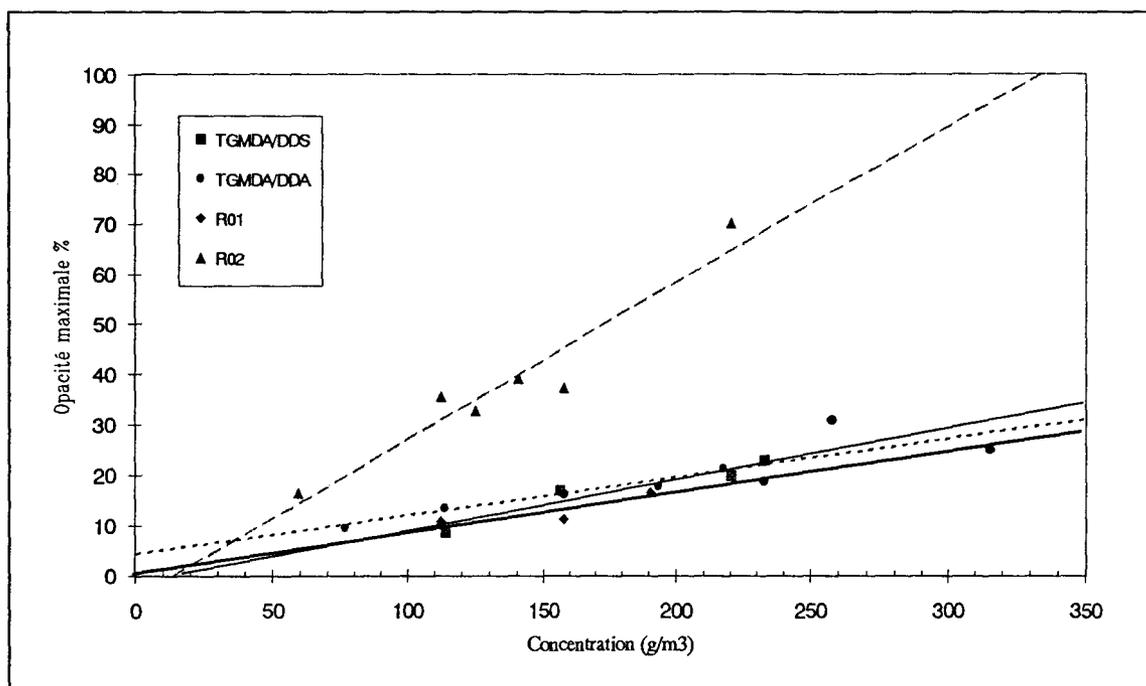
- Emission des fumées :

Quatre critères sont retenus :

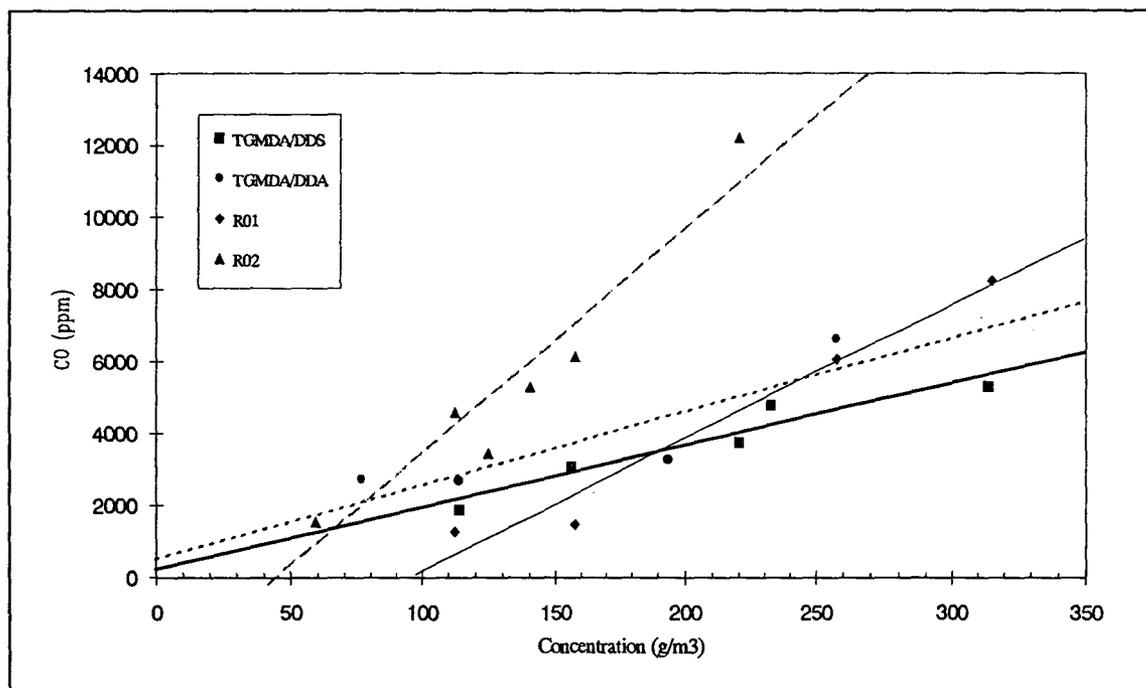
- le délai d'apparition, des premières fumées décelables, exprimé en minutes
- le délai d'obscurcissement maximum exprimé en minutes
- la quantité maximale de fumées émises exprimée en pourcentage d'obscurcissement; une valeur de 100% correspondant à une visibilité nulle.

Les premières fumées sont de couleur blanchâtre et elles apparaissent juste avant l'ignition. L'émission débute sensiblement plus tôt pour les résines TGMDA/DDA et R02 ( $3,6 \pm 0,1$  et  $3,5 \pm 0,1$  mn) comparativement aux résines TGMDA/DDS et R01 ( $4,4 \pm 0,1$  et  $4,6 \pm 0,1$ mn).

L'obscurcissement augmente ensuite rapidement pour atteindre une valeur maximale et les fumées observées sont noires. On remarque cependant que l'écart, entre le délai d'apparition des premières fumées et le délai pour obtenir une opacité maximale, est maximum pour le système TGMDA/DDA (*tableau 19*). L'étude montre également que les quantités maximales des fumées augmentent proportionnellement avec la "concentration" de résine engagée (*figure 77*). L'opacité maximale est sensiblement équivalente pour les résines TGMDA/DDS, TGMDA/DDA et R01, par contre elle est supérieur pour la résine R02.



*Figure 77 : Opacité maximale des fumées des systèmes époxydes TGMDA/DDS, TGMDA/DDA, R01 et R02 (modèle Jouany Guerbet).*



*Figure 78 : Concentration maximale de CO des systèmes époxydes TGMDA/DDS, TGMDA/DDA, R01 et R02 (modèle Jouany Guerbet).*

– Emission de CO :

Les mesures analytiques qui caractérisent l'évolution de la concentration en monoxyde de carbone sont également au désavantage de la résine R02 pour laquelle l'émission de CO est plus importante (*figure 78*) et plus précoce par rapport aux autres résines (*tableau 19*).

*IV.4.2.b. Paramètres biologiques :*

– Mortalité :

Les pourcentages d'animaux morts, en fonction des "concentrations" de matériau engagées, sont portés *figure 79*. Il apparaît que, dans les conditions expérimentales de l'essai, la CL50 peut être évaluée à 220, 210, 215 et 135 g/m<sup>3</sup> respectivement pour les systèmes TGMDA/DDS, R01, TGMDA/DDA et R02.

Pour des concentrations proches de la CL50, les dosages analytiques effectués montrent des concentrations maximales en CO proches de 4000 ppm, pour des temps d'exposition de 15 mn. Le monoxyde de carbone ne peut donc pas être considéré comme le seul toxique responsable de cet effet, d'autres agents gazeux non dosés au cours de cette étude participent sans doute à cet effet létal. Or, l'analyse I.R.T.F. montre la présence de quantités non négligeables de HCN.

– Incapacitation :

Quelles que soit les "concentrations" de matériau engagées, le délai entre les temps d'alerte et d'incapacitation est de l'ordre de 3 mn. L'effet incapacitant des produits de thermolyse semble donc rapide à se manifester. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'animal, après la première incapacitation (TA temps d'alerte), présente une modification de son activité et une accélération progressive de son rythme respiratoire, entraînant une inhalation plus massive de toxiques aboutissant plus rapidement à l'arrêt total d'activité.

Les délais TA et TI sont présentés *figure 80 et 81*. Ils diminuent lorsque les "concentrations" de résines augmentent.

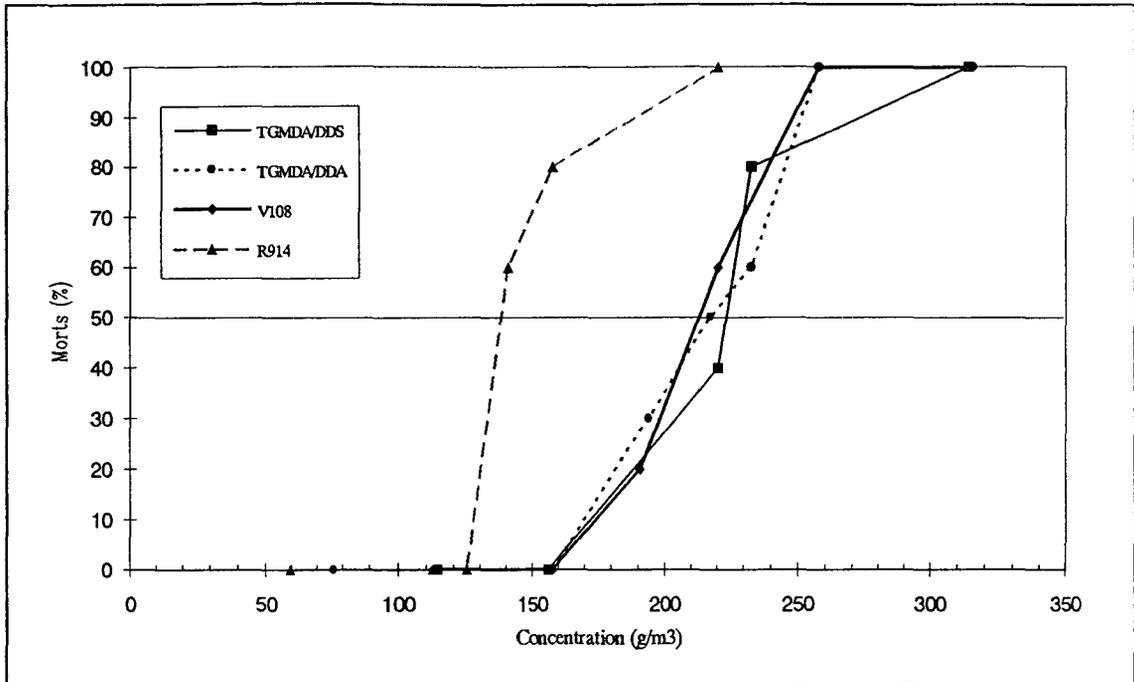


Figure 79 : Concentration létale 50 (CL<sub>50</sub>) des systèmes époxydes TGMDA/DDS, TGMDA/DDA, R01 et R02 sur la souris (modèle Jouany Guerbet).

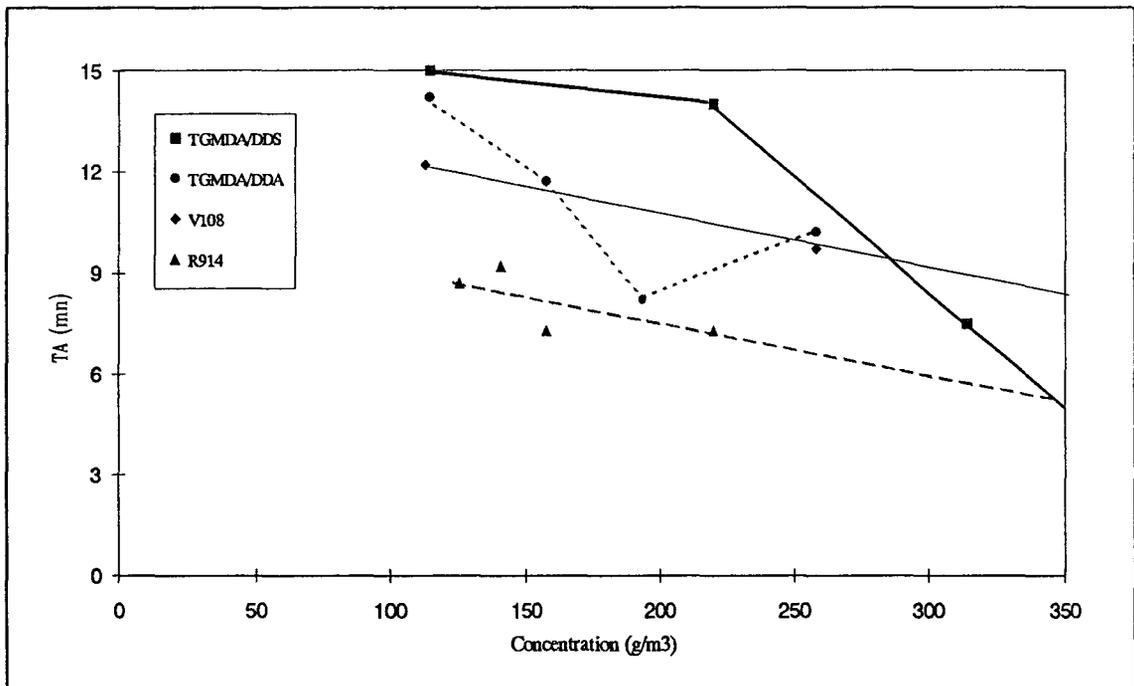
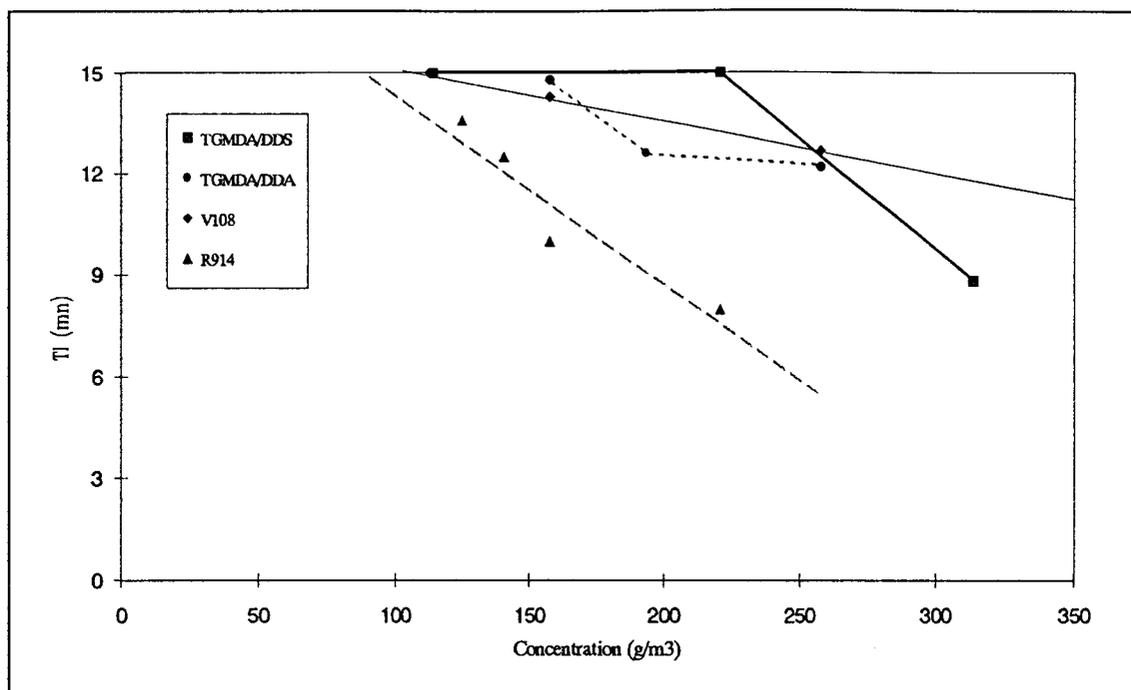


Figure 80 : Temps d'alerte TA des souris pour les systèmes époxydes TGMDA/DDS, TGMDA/DDA, R01 et R02 (modèle Jouany Guerbet).



**Figure 81 :** Temps d'incapacitation TI des souris pour les systèmes époxydes TGMDA/DDS, TGMDA/DDA, R01 et R02 (modèle Jouany Guerbet).

Pour la résine R02, les temps d'incapacitation des animaux décroissent rapidement lorsque la masse de résine engagée augmente, même si cette diminution est plus nette pour le TI que pour le TA. L'effet incapacitant des produits de thermolyse de cette résine s'exerce donc précocement et de façon brutale.

#### IV.4.3. Conclusion :

Les résines TGMDA/DDS, R01 et TGMDA/DDA présentent des CL50 voisines comprises entre 210 et 220 g/m<sup>3</sup>, ce qui ne permet pas de les différencier. La résine R02 apparaît, par contre, beaucoup plus dangereuse puisque la CL50 de ses produits de thermolyse, évaluée à 135 g/m<sup>3</sup>, est nettement plus basse.

L'étude de l'incapacitation confirme la tendance relevée à la lecture des CL50. La résine R02 apparaît comme celle dont les produits de thermolyse sont les plus incapacitants.

On constate donc, sur la base de critères physicochimiques et biologiques, que la résine industrielle R02 est la plus défavorable des résines étudiées.

## **CONCLUSION**

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de la présente étude était d'apporter une contribution à la compréhension du processus de dégradation thermique de résines époxydes et parallèlement d'évaluer leur comportement au feu. Cette étude a été réalisée sur des systèmes modèles TGMDA/DDS et TGMDA/DDA ainsi que sur les résines industrielles correspondantes R01 et R02.

L'étude montre que la dégradation thermo-oxydante de ces matériaux débute vers 250°C et s'effectue principalement en deux étapes.

Au delà des techniques d'analyses thermiques classiques, nous avons utilisé et développé une méthode d'exploitation (IKP) apportant des informations sur la cinétique de la dégradation. Cette méthode nous a permis d'avoir accès aux paramètres cinétiques invariants. Les calculs montrent, en particulier, que pour les deux systèmes étudiés, l'énergie d'activation invariante est de l'ordre de 125 kJ/mol. Il apparaît que la vitesse de dégradation est toutefois plus élevée pour le système TGMDA/DDA.

Nous avons également montré que leur mode de dégradation peut être modélisé par des fonctions correspondant à des lois d'ordre  $f(\alpha) = 1/n (1-\alpha)^{1-n}$  et des lois potentielles  $f(\alpha) = 1/n \alpha^{1-n}$ .

Cette étude à été complétée par l'analyse des produits qui se forment aux températures caractéristiques du processus de dégradation et définies par analyse thermogravimétrique.

La caractérisation des espèces formées à l'aide de diverses techniques (RMN, I.R., analyse élémentaire), montre qu'aux basses températures ( $T < 350^{\circ}\text{C}$ ), il y a principalement des réactions de déshydratation.

Lorsque la température augmente ( $T > 350^{\circ}\text{C}$ ), une évolution importante des propriétés des espèces formées est observée. On a formation d'un résidu carboné expansé thermiquement plus stable. Par ailleurs, une étude comparative sous gaz inerte nous a montré l'influence et l'importance de l'oxygène moléculaire dans la formation de cette structure.

Une étude approfondie de cette dernière a été réalisée à l'aide de techniques spécifiques à la caractérisation du carbone (RX, Raman, RPE). Elles nous ont permis de mettre en évidence une organisation progressive de la phase carbonée quand la température augmente. Cette phase est constituée d'espèces polyaromatiques oxygénées qui se développent selon un empilement en couches parallèles. Une étude par résonance paramagnétique électronique montrent que le processus de carbonisation est radicalaire et nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une compétition entre la réaction de condensation des espèces polyaromatiques et la dégradation de la structure.

Parallèlement, l'étude de la dégradation dans les conditions d'une combustion a été réalisée. D'une part, les propriétés "retard au feu" ont été évaluées en utilisant le calorimètre à cône. D'autre part, l'évaluation de la toxicité des effluents générés au cours de la combustion a été réalisée à travers une double approche analytique et biologique.

Les quantités de chaleur libérées au cours de la combustion (r.h.r.) sont plus élevées avec les systèmes utilisant la dicyandiamide que ceux utilisant une diamine aromatique. L'analyse des effluents gazeux met en évidence le dégagement, en quantité importante, de toxiques majeurs, corroboré par des valeurs de CL50 considérées comme dangereuses. Ces études thermiques, analytiques et toxicologiques s'accordent pour dire que l'utilisation d'une amine aromatique permet d'avoir un matériau présentant le meilleur compromis en terme de sécurité "feu". Par contre, les résultats sont au désavantage de la résine R02.

L'étude cinétique du mode de dégradation et l'étude du comportement au feu des résines époxydes, nous ont permis de bâtir et de valider un modèle, permettant d'avoir accès à des paramètres caractéristiques de la dégradation dans les conditions d'un "feu" ( $T_d$  température de front de dégradation et  $X(t)$  distance du front de dégradation au support). Les résultats montrent que la température de front de dégradation est constante (450°C) et identique pour les deux systèmes.

Une telle démarche doit être poursuivie, elle constitue un préliminaire nécessaire à la compréhension du comportement thermique des matériaux et à l'optimisation de nouveaux matériaux répondant aux exigences aéronautiques en ce qui concerne la sécurité au "feu".

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] P. Schlack (IG Farben Industrie)  
German Patent, 676,117 (1939); US Patent, 2, 136, 928 (1939)
- [2] P. Castan (Trey Frères)  
British Patent, 518, 057 (1940); (Gerbruder de trey) Swiss Patent 211,116 (1940); US Patent, 2, 324 (1944)
- [3] H. Lee, K. Neville, Epoxy Resins, Mc Graw hill, New York (1957)
- [4] H.C. Anderson, Polymer, 2, 451 (1961)
- [5] R.J. Morgan, E.T. Mones, J. Appl. Polym. Sci., 33(4), 999–1020 (1987)
- [6] L.F. Fieser, M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, John Wiley & Sons New York
- [7] J. Jones, W.J. Oville, Thomas Trans Faraday Soc., 55, 193 (1959)
- [8] B. Costes, rapport Aérospatiale RE N°52014/2 (1990)
- [9] M.P. Bente, "Réactivité à l'état fondu de systèmes epoxyde/cyanamide–dicyanamide–mélamine", Thèse de l'Université de Pau et des pays de l'Adour (1993).
- [10] C.E. Stoner, T.B. Brill, Combustion and Flame, 83, 302–308 (1991)
- [11] L. Costa, G. Camino, J. Calorim. therm. thermodyn. Chim. 17, 213 (1986)
- [12] A.M. Batt, P. Applegard, Proc. SPI Annu. Tech./Mark. Conf., 32 nd (Polyurethanes 89), 433–42 (1989)

- [13] B. Costes, "Etude structurale du réticulat tétraglycidyl diamino diphényl méthane (TGMDA) diamino diphényl sulfone (DDS)". Thèse de l'Université du Maine (1989)
- [14] A. Apicella, L. Nicolais, M. Iannone, P. Passerini, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29 (6), 2083–2096 (1984)
- [15] B. Costes, Rapport Aérospatiale DCR/M 60492/F-92 (1992)
- [16] T.F. Saunders, M.F. Levy, J.F. Serino, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 5, 1609 (1967)
- [17] S.A. Zahir, *Adv. Org. Coat. Sci. Technol. Ser.*, 4, 83 (1982)
- [18] M.D. Gilbert, N.S. Schneider, W.J. Macknight, *Macromolécules*, 24(2), 360–369 (1991)
- [19] Y.G. Lin, H. Sautereau, J.P. Pascault, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 24, 2171–2184 (1986)
- [20] M. Fedtke, F. Domaratus, K. Walter, A. Pfitzmann, *Polym. Bull.*, 31, 429–435 (1993)
- [21] M. Opresnik, A. Sebenik, M. Zigon, U. Osredkar, *Vest. Slov. Kem. rus.*, 39(1), 33–46 (1992)
- [22] A. Pfitzmann, A. Fischer, K. Fryauf, M. Fedtke, *Polym. Bull.*, 27, 557–564 (1992)
- [23] T. Güthner, B. Hammer, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 50, 1453–1459 (1993)
- [24] Pang, Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 39, n°4, 909–933 (1990)
- [25] Gan, Gillham, Prime, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 37, n°3, 803–816 (1989)

- [26] J. Galy, A. Sabra, J.P. Pascault, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1514 (1986)
- [27] J.M. Barton, *Compos. Polym.* 3(3), 197–209 (1990)
- [28] D.P. Bishop et D.A. Smith, *Ind. Ing. Chem.*, 59, 8, 32 (1967)
- [29] Jacobi C.H., Andre L., *Insulation*, 8 (7), 24 (1962)
- [30] Lemon P.H.R.B., *Brit. Plastics*, 36, 336 (1963)
- [31] Ehlers G.F.L., *Polymers*, 1, 304 (1960)
- [32] Neiman M.B., M.B. Kovarskaya, L.I. Golubenkova, A.S. Strizhkova, I.I. Levantovskaya et M.S. Akutin, *J. Polym. Sci.* 56, 383 (1962)
- [33] Lee L.H., *J. Polym. Sci., Part. A, Vol 3*, 859 (1965)
- [34] Stuart J.M. et Smith D.A., *J. Appl. Polym. Sci., Vol 9*, 3195–3214 (1965)
- [35] Keenan D.A., Smith D.A., *J. Appli. Polym. Sci., Vol 11*, 1009–1026 (1967)
- [36] Bishop D.P.; Smith D.A., *J. Appl. Polym. Sci., Vol 14*, 205–223 (1970)
- [37] Patterson– Jones J.C., Smith D.A., *J. Appli. Polym. Sci., Vol 12*, 1601–1620 (1968)
- [38] Patterson Jones J.C., *J. Appl. Polym. Sci., Vol 19*, 391–403 (1975)
- [39] Patterson Jones J.C., *J. Appl. Polym. Sci., Vol 19*, 1539–1547 (1975)

- [40] Leisegang E.C., Stephen A. M., Paterson-Jones J.C., J; Appl. Polym. Sci., Vol 14, 1961–1981 (1970)
- [41] S.C. Lin, B.J. Bulkin, E.M. Pearce, J. of Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Vol 17, 3121–3148 (1979)
- [42] Park W.R.R. et J. Blount, paper presented at 130th American Chemical Society Meeting, Atlantic City, NJ ( Sept 1956) Preprints Div. Paint., Plastics Printing Ink. Chem. 16 N°2, 56 (1956)
- [43] Conley R.T. et Quinn D.F., Flame Retardant Polymeric Materials, Edited by M. Lewih, S.M. Atlas et E.M. Pearce (1975) Plenum Press, New-York p. 356–362.
- [44] Sugita T., J. Polym. Sci. Part C, 23,765 (1968)
- [45] Grayson M.A., Wolf C.J., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Vol. 22, 1897–1907 (1984)
- [46] R.J. Morgan, E.T. Mones, J. Appl. Polym. Sci., 33, 999 (1987)
- [47] Nakagawa H., Tsuge S., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 12(2), 97–113 (1987)
- [48] Nakagawa H., Wakatsuka S., Tsuge S., Koyama T., Polym. J., Vol 20 N°1, 9–16 (1988)
- [49] Plage B, Schulten H.R., Macromolecules, 21,N°7, 2018–2027 (1988)
- [50] Inger Frölen Lindgren, Natl. SAMPE Symp. exhib., 29th., 1395–1404 (1984)

- [51] Noël D., Cole K.C., Hechler J.J., Chouliotis A., Overbury K.C., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 10(1), 13–30 (1986)
- [52] Tomi P., Cassan J., Elégant L., Roubaudi M.C., Bourdin M., Pérrisol P., Augier G., *Rev. Gen. Electr.*, N°10, 5–13 (1988)
- [53] J.Z. Sako *J. of Phys.Chim.*, 72 (7), 2406 (1968).
- [54] H. Tanaka, S. Ohsima, S. Ichiba, H. Negita *Thermochim. Acta*, 48,137 (1981).
- [55] C. Santiago Gonzales De Garibay, A. Irabien Gulias A.R. Arnaiz Lazaro *Thermochim. Anal.*, 27,325 (1983).
- [56] H.H. Horowitz, G. Metzger *Anal. Chem.*, 10, 1464 (1963).
- [57] H.L. Friedman *J. Polym. Sci.*, 6, 183 (1965).
- [58] Barco L., Belleri G., Beruto D., *Mater.Chem.*, Vol 1, 3, 243–254 (1976)
- [59] Barco L., Belleri G., Beruto D., *Mater.Chem.*, Vol.1, 1, 87–95 (1976)
- [60] Patel R.H., Patel V.S., Patel R.G., *Thermochim. Acta*, 141, 77–86 (1989)
- [61] Bansal R.K., Agarwal R., Kevhav K., *Angew. Makromol. Chem.*, 117, 211–218 (1983)
- [62] A.I. Lesnikovich, S.V. Lechchick, V.G. Guslev, *Thermochim. Acta*, 77, 357 (1984)
- [63] A.I. Lesnikovich, S.V. Levchick *J. of Therm. Anal.*, 27, 89, (1983)

- [64] S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras, Y. Schmidt *J. Chim. Phys.*, 89, 1835–1852 (1992)
- [65] A.E. Venger, Yu. E. Fraiman, F.B. Yurevich *J. of Therm. Anal.*, 27,325 (1983)
- [66] A.V. Nikoalev, V.A. Logvinenko, V.M. Gorbarchev *J. Therm. Anal.*, 27, 325 (1983)
- [67] N.Rose, M. Le Bras, R. Delobel, B. Costes, Y. Henry, *Polym. Deg. Stab.*, 42, 307–316 (1993)
- [68] N. Ouassou, "Etude d'un nouveau système intumescent retard au feu pyrophosphate diammonique–pentaerythritol. Application au polypropylène.", Thèse Université de Lille (1991).
- [69] G. Camino, G. Martinasso, L. Costa and R. Gobetto, *Polym. Deg. Stab.*, 28, 24 (1990).
- [70] M. J. D. Low and C. Morterra, "Structure and reactivity of surface", C. Morterra, A. Zecchina and G. Costa, Ed. Elsevier Sci., Amsterdam, 607 (1989).
- [71] G. Morterra and M.D. Low, *Carbon*, 21(3), 286 (1983).
- [72] E.E. Wolf and F Alfani, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24(3), 339–340 (1982).
- [73] M.F. Grenier– Loustalot and P. Grenier, *British Polymer Journal*, 22, 303–313 (1990).
- [74] M.F. Grenier– Loustalot and P. Grenier, *Polymer*, 33(6) (1992).
- [75] T.M. Duncan, D.C. Douglass, *Chem. Phys.*, 87, 339 (1984).
- [76] W.F. Farl, D.L. Vanderhart, *J. Magn. Reson.*, 48, p35–54 (1982)

- [77] G.E. Maciel, V.J. Bartuska, F.P. Miknis, *Fuel*, vol 58, p391 (1979)
- [78] L.S. Singer, I.C. Lewis and R.A. Greinke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 132, 65 (1986).
- [79] Tse-Haoko and Ping-Chein Chen, *J. Mater. Sci. Lett.*, 10, 301-303 (1991).
- [80] Z. Lausevic and S. Marinkovic, *Carbon*, 24(5), 575-580 (1986).
- [81] M.A. Short and P.L. Walker, *Carbon*, 1, 3-9 (1963).
- [82] J.L. Lemaitre, P. Goving Menon and F. Delannay, "Heterogeneous catalyst" 15, F. Delannay Ed., M. Dekker, New-York, 229 (1984).
- [83] P. Lespade, A.L. Sishe, M.S. Dresselhaus, *Carbon*, 20(5) (1982).
- [84] N. Nakamizo, *Carbon*, 29(6), 339 (1988).
- [85] D. Cottinet, P. Couderc, J.L. Saint Romain and P. Dhamelincourt, *Carbon*, 26(3), 339-344 (1988).
- [86] P. Lespade, A. Marchal, M. Couzi and F. Cruege, *Carbon*, 22(4/5), 375-385 (1984).
- [87] I.C. Lewis, L.S. Singer, *J.Phys. Chem.*, 85, 354-360 (1981).
- [88] A.Pascault, J. Uebersfeld, "les carbones" (Tome I), A. Pascault Ed., Masson, Paris, 306 (1975)
- [89] J. Breedon Jones, L.S.Singer, *Carbon*, 20 (5), 379 (1982).

- [90] I.C. Lewis and S. Singer, "Chemistry and Physics of Carbon", P.L. Wather and P.P. Throter (Ed. Marcel Dekker, New-York), 17, 1-88 (1984).
- [91] L.S. Singer, I.C. Lewis and D.M. Riffle, *J. Phys. Chem.*, 91, 2408-2415 (1987)
- [92] B. Martel - Actes du 2ème colloque sur l'ignifugation des polymères, p. 13 (Edité par L. Delfosse, U.S.T.L.F.A., Lille (1987).
- [93] A. Tkac, "Developments in Polymer Stabilisation", pp155, (Edité par G. Scott), *Appl. Sci.*, Londres (1982).
- [94] Y. Henry, B. Costes, C. Kuras, B. Carriere, "Les plastiques et la sécurité au feu dans les transports individuels et collectifs". Colloque SFIP/SPMP/MESR (1994).
- [95] W.Thornton, "The relation of oxygen to heat of combustion of organic compounds", *Philosophical Magazine and J. of Science*, Vol.33, n°196 (1917).
- [96] C. Hugget, "Estimation of the rate of heat release by means of oxygen consumption", *J. of Fire & Flammability*, Vol.12 (1980).
- [97] S.J. Grayson, *Heat Release in Fire*, Elsevier, (1992).
- [98] J. Buckmaster, C. Anderson and A. Nachman, *Int. Engng. Sci.*, 24(3), 263 (1986).
- [99] S. Bourbigot, M. Le Bras and R. Delobel, *J. of Fire Sci.*, Sous presse, (1995)
- [100] S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras and Y. Schmidt, *J. Chim. Phys.*, 89, p. 1835, (1992)

[101] R. Delobel, S. Bourbigot, M. Le Bras, Y. Schmidt and J. M. Leroy, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 74, p. 59, (1993)

[102] J.M. Jouany, R. Delobel, M. Guerbet, A. Marchal, Mineral & Organic Functional Filler in Polymer, International Symposium", Namur, Belgique (1993).

[103] Cahiers de notes documentaires n°95 p259 (1979).

[104] M. Kerguelen, "Influence de la pression barométrique et de la ventilation sur la toxicité des "produits de thermodégradation des matériaux utilisés en aéronautiques", UFR mixte de médecine et pharmacie, Université de Rouen haute Normandie (1993)

**ANNEXES**

**METHODE DES PARAMETRES CINETIQUES INVARIANTS  
ET  
TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## METHODE DES PARAMETRES CINETIQUES INVARIANTS

Dans cette méthode, nous n'utilisons pas une seule loi cinétique mais un ensemble de fonctions données dans la littérature (18 fonctions  $f_j(\alpha)$  précédemment indexées p53 dans le tableau 4). Ceci présente l'avantage de ne pas faire d'hypothèse sur le type de dégradation du système.

Cette méthode suppose simplement que la vitesse de réaction  $d\alpha/dt$ , où  $\alpha$  représente le degré d'avancement de la réaction, dépend uniquement de  $\alpha$  (comme en conditions isothermes):

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

avec  $k$  = constante de vitesse

$$\alpha = \text{le degré de conversion défini par } \alpha = \frac{W_o - W_t}{W_o - W_f},$$

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 l'hypothèse que la loi d'Arrhénius 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 le cas d'une vitesse de chauffe linéaire  $\beta_v$ , la combinaison des équations (1) et (2) donne l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\alpha}{f_j(\alpha)} = \frac{A_j}{\beta_v} \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) dT \quad (3)$$

Différentes méthodes d'intégration de l'équation (3) 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.

L'intégration de l'équation (3) par la méthode de Coats et Redfern donne la relation suivante

(4):

$$\log\left(\frac{g_i(\alpha_{iv})}{T_{iv}^2}\right) = \log\left(\frac{A_{jv}R}{\beta_v E_{jv}}\right) - \frac{E_{jv}}{2,3RT_{iv}} \quad (4)$$

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  $\beta_v$  et une fonction de dégradation  $f_j(\alpha)$ , l'énergie d'activation apparent  $E_{jv}$  et le facteur pré-exponentiel  $A_{jv}$  peuvent être obtenus.

L'application de la méthode des paramètres invariants repose sur l'étude de l'effet de compensation [5]. En effet, la méthode d'intégration 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  $f_j(\alpha)$ ,  $\log(A_j)$  est tracé en fonction de  $E_j$  et si un effet de compensation est observé, une relation linéaire définie par l'équation suivante (5) est obtenue pour une vitesse de chauffe  $\beta_v$  donnée ( $1 < v < n$  où  $n$  est le nombre de vitesse de chauffe utilisé).

$$\log A_{jv} = B_v + I_v E_{jv} \quad (5)$$

La signification de  $B_v$  et  $l_v$  a été discutée par Lesnikovich [6] et il a été démontré que :

$$B_v = \log(k_v)$$

$$l_v = \frac{1}{2.3RT_v}$$

où  $k_v$  représente une constante de vitesse invariante du système à la température  $T_v$ .

Le but de cette méthode est de trouver un faisceau de courbes (déterminé par l'effet de compensation) en faisant varier les conditions expérimentales (vitesse de chauffe  $\beta_v$ ) 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 peut déterminer à l'aide de la droite [7].

$$B_v = \log A_{inv} - E_{inv} l_v \quad (6)$$

En résumé, pour  $p$  vitesses de chauffe,  $p$  couples  $(B_v, l_v)$  sont obtenus et en traçant  $B_v = f(l_v)$  l'effet de compensation implique une relation linéaire  $B_v = \log A_{inv} - E_{inv} l_v$  dont la pente égale à  $-E_{inv}$  donne l'énergie d'activation invariant et l'ordonnée à l'origine égale à  $\log A_{inv}$ , le facteur préexponentiel invariant du système.

#### Calcul des probabilités associées à chaque fonction cinétique de dégradation :

En utilisant les valeurs de  $E_{inv}$  et  $\log A_{inv}$  obtenues, les fonctions  $f_j(\alpha)$  peuvent être discriminées. La somme résiduelle des carrés de la dispersion pour chaque fonction  $f_j(\alpha)$  et pour chaque vitesse de chauffe  $\beta_v$  peut être calculée (7) :

$$(n-1)S_{jv}^2 = \sum_{i=1}^{i=n} \left| \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{iv} - \frac{A_{inv}}{\beta_v} \exp\left(\frac{-E_{inv}}{RT_{iv}}\right) f_j(\alpha) \right|^2 \quad (7)$$

La fonction la plus probable est alors choisie par la valeur moyenne minimale  $\bar{S}_j$  définie par la relation (8) :

$$\bar{S}_j = \frac{1}{p} \sum_{v=1}^{v=p} S_{jv} \quad (8)$$

avec p le nombre de vitesses de chauffe utilisées

La probabilité associée à chaque fonction  $f_j(\alpha)$  peut être calculée par le rapport suivant (9) :

$$F_j = \frac{\bar{S}_j^{-2}}{\bar{S}_{\min}^{-2}} \quad (9)$$

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

Le rapport  $F_j$  obéit à une loi de distribution de Fisher F (10):

$$q(F_j) = \frac{\Gamma(v)}{\Gamma^2(\frac{v}{2})} \times \frac{F_j^{\frac{v}{2}-1}}{(1+F_j)^v} \quad (10)$$

où v est le nombre de degré de liberté pour chaque dispersion et  $\Gamma$  représente la fonction classique Gamma [8].

Les probabilités de la j<sup>ème</sup> fonction sont calculées en supposant que les L fonctions cinétiques choisies sont décrites dans un système d'événements complets et indépendants (11) :

$$\sum_{j=1}^{j=L} P_j = 1 \quad (11)$$

On obtient alors (12) :

$$P_j = \frac{Z_j}{\sum_{j=1}^{j=L} Z_j} \quad (12)$$

avec  $Z_j = 1 - \frac{\Gamma(v)}{\Gamma^2(\frac{v}{2})} \int_0^{F_j} x^{\frac{v}{2}-1} (1+x)^{-v} dx$

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### I. ANALYSES THERMIQUES

#### I.1. Analyse thermogravimétique :

##### *Conditions d'analyse :*

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance MTB 10-8 SETARAM avec différentes montées de température (4,4°C/mn, 7,7°C/mn, 10,4°C/mn et 12,9°C/mn) sous un débit d'air synthétique ou de gaz inerte de  $5.10^{-7} \text{Nm}^3/\text{s}$ . Les analyses sont réalisées sur des échantillons de 15 mg.

La précision sur la mesure de température est de  $\pm 1,5^\circ\text{C}$  dans l'intervalle de température 20-700°C (zone dans laquelle la dégradation des matériaux 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 de  $\Delta T_{\text{moy}} = 1,25^\circ\text{C}$  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.

##### *Acquisition et traitement des données :*

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 calculs cinétiques utilisant la méthode des paramètres cinétiques invariants sont réalisés à l'aide d'une application développée au Laboratoire écrite dans le langage de macrocommandes de "Quattro Pro pour Windows".

## I.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC) :

Les thermogrammes sont obtenus à l'aide d'un calorimètre à flux thermique (DSC–Netzsch 444). Les analyses sont réalisées sur des échantillons de 10 mg avec une montée en température de 7,5°C/mn et sous un débit d'air synthétique ou de gaz inerte.

## II. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (HPLC)

### *Principe :*

La séparation des différents constituants d'un mélange est effectuée sur une colonne remplie de silice greffée, par un solvant polaire selon les différences de polarité de ces constituants. Compte tenu de la nature de la colonne et de l'éluant, l'ordre d'élution est celui de la polarité décroissante (chromatographie en phase inverse).

### *Paramètres analytiques utilisés :*

- colonne C18  $\mu$  Bondapack – 10  $\mu$ m,
- débit : 1ml/mm,
- injection : 10  $\mu$ l,
- longueur d'onde de détection : 230nm
- étalon interne DEHPT (di 2-éthylhexylphtalate)
- solvant : mélange d'eau et d'acétonitrile de composition variable au cours du temps
- gradient d'élution :

temps (mn)	% H <sub>2</sub> O	% CH <sub>3</sub> CN
0	50	50
20	0	100
30	0	100
35	50	50

Le temps de remise en équilibre entre deux échantillons est de 10 mn.

**Exploitation des résultats [9-10]:**

Cette méthode permet de repérer rapidement l'évolution de certains pics du chromatogramme par un simple rapport d'aire entre deux pics. Ainsi, il est possible de définir un indice dit de "stade-B".

(Le "stade-B" de la résine étant défini comme le premier produit de réaction entre la résine et le durcisseur, et caractérise l'état d'avancement du matériau.)

$$i_{\text{stade - B}} = \frac{A_{\text{stade - B}}}{A_{\text{TGMDA}(\text{monomère})}}$$

Lorsqu'un pic du chromatogramme est parfaitement identifié (monomère TGMDA, DDS, ...) (produit dont on peut par ailleurs se procurer une référence de pureté connue >99%), il est possible de déterminer sa concentration en solution en utilisant la méthode de l'étalon interne.

Le calcul de la concentration du produit X dans la solution à doser s'effectue à partir des deux chromatogrammes (solution échantillon et référence)

Solution référence

pic X : poids  $x_0$

aire  $Ax_0$

pic E.I. : poids  $e_0$

aire  $Ae_0$

Solution échantillon

pic X : poids  $x$

aire  $Ax$

pic E.I. : poids  $e$

aire  $Ae$

Le coefficient de réponse  $\alpha$  de X par rapport à l'étalon interne E.I. est défini par :

$$\alpha = \frac{Ax_0}{Ae_0} \cdot \frac{e_0}{x_0} \quad \text{et de même} \quad \alpha = \frac{Ax}{Ae} \cdot \frac{e}{x}$$

Le poids  $x$  de X dans la solution échantillon s'écrit donc :

$$x = \frac{Ax}{Ae} \cdot \frac{e}{\alpha} = \frac{Ax}{Ae} \cdot \frac{Ae_0}{Ax_0} \cdot \frac{e}{e_0} \cdot x_0$$

Pour faciliter l'exploitation, on prend généralement  $\epsilon = \epsilon_0$

$$x = \frac{Ax}{Ae} \cdot \frac{Ae_0}{Ax_0} \cdot x_0$$

### III. ANALYSES SPECTROSCOPIQUES

#### III.1. Spectroscopie I.R.

Les spectres d'absorption sont enregistrés dans la gamme spectrale 4000–300  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 683 (pouvoir de résolution 1,2  $\text{cm}^{-1}$  à 2000  $\text{cm}^{-1}$ ). Les échantillons sont analysés entre deux pastilles KBr ou après broyage (1 à 3% massique) dans du KBr (Prolabo Qualité Spectroscopique) et pastillage du mélange.

#### III.2. Spectroscopie R.M.N. à l'état solide : CP/DD/MAS–RMN $^{13}\text{C}$

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre de type Bruker CXP100 opérant à 25,2 MHz (2,35 T) en utilisant les techniques de rotation à l'angle magique (MAS), avec un découplage dipolaire des protons (DD) et avec polarisation croisée (CP) entre  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . La condition de Hartman–Hahn de la polarisation croisée est obtenue en ajustant la puissance du canal des protons pour le FID (Free Induction Decay) maximum du  $^{13}\text{C}$  du signal de l'adamantane. On note que la condition de Hartman–Hahn est réglée sur l'adamantane et non sur le produit analysé à cause du nombre d'accumulations que nécessite nos échantillons.

Pour obtenir un bon rapport signal sur bruit, des accumulations de 10 000 scans ont été nécessaires pour nos échantillons pyrolysés. Les vitesses de rotation utilisées sont de l'ordre de 3,5 kHz et les mesures de déplacements chimiques ont été faites par rapport au tétraméthylsilane (TMS).

### III.3. Diffraction des R.X.

Les diagrammes de poudre obtenus ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens D500 (40 keV, 20 mA,  $K\alpha_{1,2}$  du Cu)

### III.4. Spectroscopie Raman

Les spectres sont réalisés sur un microspectromètre possédant une dispersion spectrographique et une détection multicanale (Microdil 28-Dilor). Un faisceau lumineux monochromatique, produit par un laser à Argon, est focalisé sur l'échantillon en utilisant un microscope optique (diamètre du "spot" sur l'échantillon : 1  $\mu\text{m}$ ). Pour éviter les échauffements au niveau de l'échantillon la puissance du laser est fixée à environ 10 mW. Parallèlement, l'observation visuelle de la surface de l'échantillon permet de vérifier sa non altération autour du point de focalisation. La longueur d'onde du laser est fixée à 514,5 nm et la largeur des fentes est de 150 à 200  $\mu\text{m}$  (largeur spectrale des fentes : 5  $\text{cm}^{-1}$ ).

### III.5. Spectroscopie R.P.E. (Résonance paramagnétique électronique)

#### *Conditions opératoires :*

Les spectres R.P.E. ont été enregistrés à 25°C sur un spectromètre Varian "E line". Une fréquence de  $9,5 \times 10^9$  Hz (X band), une modulation Klyston de 100 kHz, et le standard "Strong Pitch" Varian ont été utilisés. Les spectres ont été enregistrés sur une échelle de 40 G pendant 480 s avec une constante de temps de 0,1 s et une amplitude de modulation pic à pic fixée à 0,5 G. Des mesures de saturations ont été faites en déterminant l'amplitude pic à pic D de la dérivée première de la courbe R.P.E. en fonction de la puissance micro-onde (BPP plot) [11]. Le rapport  $R_S = (D/P^{1/2}) \cdot (D_u/P_u^{1/2})$  est égal à 1 en absence de saturation. Dans cette relation, P est une puissance variable, et  $P_u$  et  $D_u$  sont respectivement un niveau de puissance pour un régime non saturé et l'amplitude pic à pic correspondant.

**Principe général :**

Un système de spins s'oriente en l'absence de tout champ externe suivant une répartition due au hasard. Soumis à un champ magnétique, les spins, suivant l'énergie de chacun, s'orientent parallèlement ou antiparallèlement à ce champ. Ces deux niveaux, qui se partagent la population des spins, sont dits niveaux de Zeeman.

Le rapport des deux populations est régi par la loi :

$$N = e^{-\Delta E/kT}$$

où  $\Delta E$  : différence d'énergie entre les deux niveaux,

$k$  : constante de Boltzman,

$T$  : température en Kelvin

L'application d'un champ magnétique  $H_0$  a donc pour effet de lever la dégénérescence du niveau d'énergie de spin et l'écart d'énergie entre les deux niveaux a pour valeur :

$$\Delta E = g \cdot \beta \cdot H_0$$

avec  $g$  : facteur de Landé dans le cas de couplage spin-orbite ou facteur de structure dans le cas où  $H_0$  détruit le couplage spin-orbite.

et  $\beta$  magneton de Bohr

Un champ hyperfréquence, appliqué perpendiculairement à  $H_0$ , peut alors induire une transition entre les deux états, lorsque la fréquence vérifie la relation suivante :

$$h\nu = g \cdot \beta \cdot H_0 \quad \text{Condition de résonance}$$

En pratique, la fréquence est fixée et on fait varier  $H_0$  jusqu'à l'obtention de la résonance.

En plus de l'interaction Zeeman, il faut signaler une contribution à l'énergie des spins provenant de leur interaction avec le moment magnétique nucléaire. Cette interaction conduit à une séparation de chacun des niveaux Zeeman précédemment définis en  $2I+1$  niveaux. L'importance de cette interaction hyperfine réside en ce qu'on observe directement l'interaction de l'électron avec un ou plusieurs noyaux particuliers, ce qui constitue un élément majeur d'identification de l'espèce paramagnétique.

#### *Mesure du facteur g :*

L'intérêt de la cavité double est qu'elle permet d'enregistrer en même temps les deux signaux, celui de l'étalon et celui de l'échantillon, qui correspondent donc à la même fréquence  $\nu$  du Klystron.

Il est possible d'écrire

$$h \nu = g_i \cdot \beta \cdot H_i = g_{\text{ref}} \cdot \beta \cdot H_{\text{ref}}$$

#### *Mesure du nombre de spins :*

La concentration des espèces paramagnétiques a été calculée en utilisant la méthode d'intégration décrite par Ramond [12].

Quand la forme du signal est gaussienne ou lorentzienne, le calcul du nombre de spins peut être effectué en utilisant la formule relative aux premiers moments du signal dérivé.

L'étalon (noté ref.) est le "Strong pitch" Varian. Il a été étalonné par la Société Varian, en comparaison avec différents échantillons connus (DPPH,  $\text{Mn}^{2+}$ , ...), un centimètre de "Strong Pitch" contient  $3 \cdot 10^5$  spins et  $g_{\text{ref}} = 2,0028$ .

La puissance absorbée par un échantillon est proportionnelle à  $\chi''$ , partie imaginaire de la susceptibilité magnétique. Le nombre de centres magnétiques est donné par la formule :

$$N = \frac{2kT}{h\gamma\beta} Q \int \chi'' dH$$

Pour une substance  $i$ , de concentration en espèces paramagnétiques  $N_i$  inconnues, et pour laquelle la référence est quelconque :

$$\frac{N_i}{N_{ref}} = \frac{Q_i}{Q_{ref}} \times \frac{\int \chi_i'' dH}{\int \chi_{ref}'' dH} \quad (1)$$

où  $N_i$  : concentration en centres paramagnétiques de l'espèce i

$N_{ref}$  : concentration en centres paramagnétiques de l'espèce prise comme référence

Q : facteur de calibrage

$\chi''$  : partie imaginaire de la susceptibilité magnétique de l'espèce considérée.

Par conséquent 
$$\int \chi'' dH = \int (\int S \cdot dH) dH = A$$

Cette aire A est fonction de différents paramètres du spectromètre, en particulier :

- de l'amplitude de modulation Hm (l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à Hm)
- de la puissance micro-onde utilisée P (l'aire sous la courbe étant proportionnelle à  $P^{1/2}$ , en absence de saturation).
- du niveau de sortie du signal Ns (l'aire sous la courbe étant proportionnelle à Ns).
- du champ magnétique balayé H (l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à H).

La formule (1) devient :

$$\frac{N_i}{N_{ref}} = \frac{Q_i}{Q_{ref}} \times \frac{A_i}{A_{ref}} \times \frac{H_{mref}}{H_{mi}} \times \frac{\sqrt{P_{ref}}}{\sqrt{P_i}} \times \frac{N_{sref}}{N_{si}} \times \frac{H_i}{H_{ref}}$$

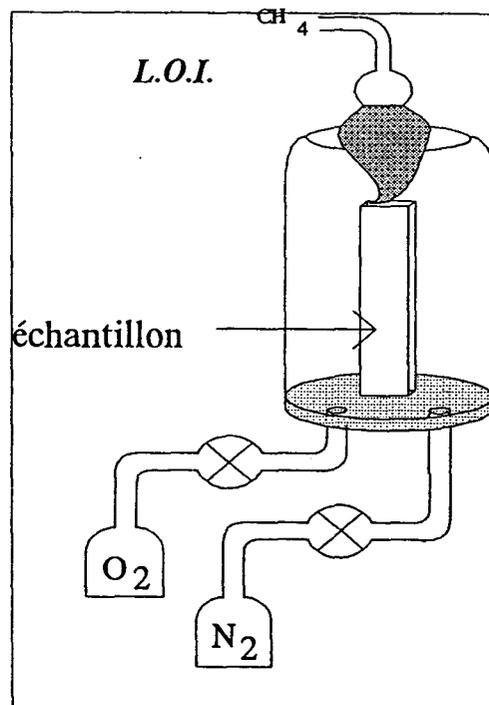
Dans le cas des solutions solides, il n'intervient pas de facteur de calibrage Q. De plus, lorsque la raie d'absorption provient de transitions multiples, l'expression précédente doit être sommée sur toutes les composantes de la raie.

## IV. TESTS AU FEU

### IV.1. Indice d'Oxygène Limite (I.O.L.) :

La mesure de l'Indice d'Oxygène Limite (IOL) est un essai normalisé qui permet de déterminer la teneur minimale en oxygène, dans un mélange oxygène–azote, nécessaire pour entretenir au plus juste la combustion de l'éprouvette testée. Cette méthode d'essai vise donc, à caractériser l'inflammabilité des matériaux et à établir une comparaison quantifiée entre ces derniers.

L'appareil de mesure utilisé est un Stanton Redcroft spécialement commercialisé pour la détermination du IOL. Le verre de la colonne et les gaz sont à la température ambiante ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) (figure 82). Des éprouvettes de formes parallélépipédiques sont placées sur le support d'éprouvette et enflammées par l'extrémité supérieure à l'aide d'un brûleur au propane.



*Figure 82 : Représentation schématique de l'appareil à mesurer les indices d'oxygène limites.*

Le principe de l'essai consiste à mesurer, pour une teneur en oxygène fixée, le temps durant lequel l'éprouvette brûle et la longueur parcourue par la flamme. Tant que l'éprouvette brûle moins de 3 mn et sur une longueur inférieure à 50 mm, le pourcentage d'oxygène est insuffisant et doit être augmenté.

La valeur de l'Indice d'Oxygène Limite est définie par l'équation :

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

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

#### IV.2. Test U.L. 94 vertical :

La réalisation du test UL-94 permet d'étudier le comportement au feu des plastiques sous forme de barreau. En particulier, on peut observer le gouttage des matériaux et leur possibilité à propager la flamme à l'environnement.

L'éprouvette, positionnée verticalement, est soumise à l'action d'un bec bunsen placé à l'extrémité inférieure de l'éprouvette. Le test s'effectue sur une série de cinq éprouvettes de dimension 127 mm x 12,7 mm et d'épaisseur inférieure ou égale à 12,7 mm. Dans notre cas, l'épaisseur des éprouvettes testées est d'environ 4 mm.

Le bec bunsen utilisé est de type Prolabo. La flamme bleue du brûleur (pour le gaz méthane) est réglée à 19 mm de hauteur. De la ouate de cellulose est placée sous l'éprouvette. La flamme est appliquée deux fois 10 secondes ( 2<sup>ème</sup> application dès extinction de la flamme éventuelle due à la première inflammation) (*figure 83*)

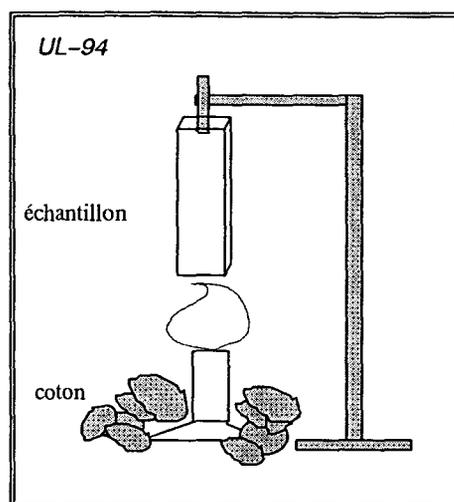


Figure 83 : Représentation schématique du test UL-94 vertical.

Les éprouvettes sont classées V-0, V-1, V-2 ou HB suivant leur comportement lors du test d'évaluation. Le tableau 20 présente les conditions requises pour chaque classe.

Classement	V-0	V-1	V-2
- Temps de combustion enflammée après chaque application de la flamme	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
- Durée totale de combustion enflammée après les dix applications de la flamme	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
- Combustion enflammée ou incandescence atteignant la fixation (127 mm)		NON	
- Temps de combustion de combustion incandescence après la deuxième application de la flamme	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
- Pour V-2 seul, combustion en test HB			≤ 102 mm

Tableau 20 : Classement du test UL-94.

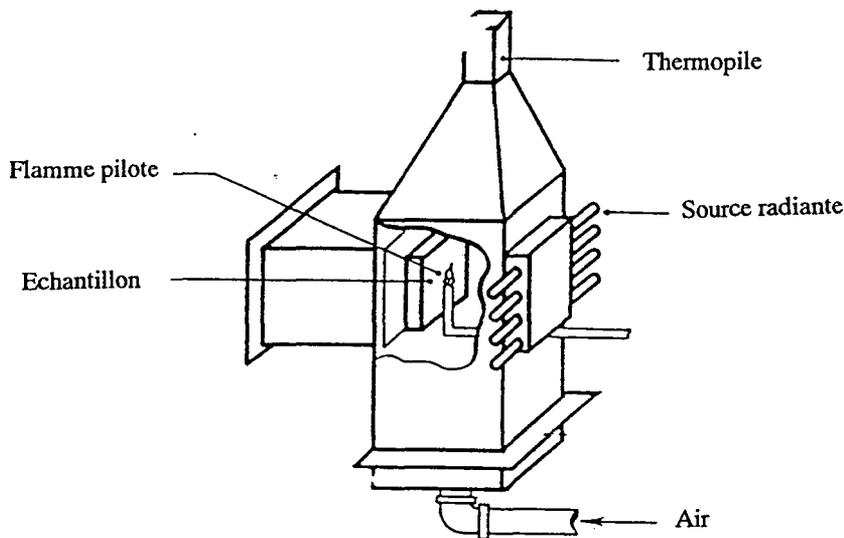
### IV.3. La chambre OSU

La chambre OSU (mis au point par l'Ohio State University) est appareil permettant la mesure de la quantité de chaleur dégagée HRR ("Heat Release Rate") et est considérée comme le test au feu de référence pour les matériaux aéronautiques (FAR 25 §25-853).

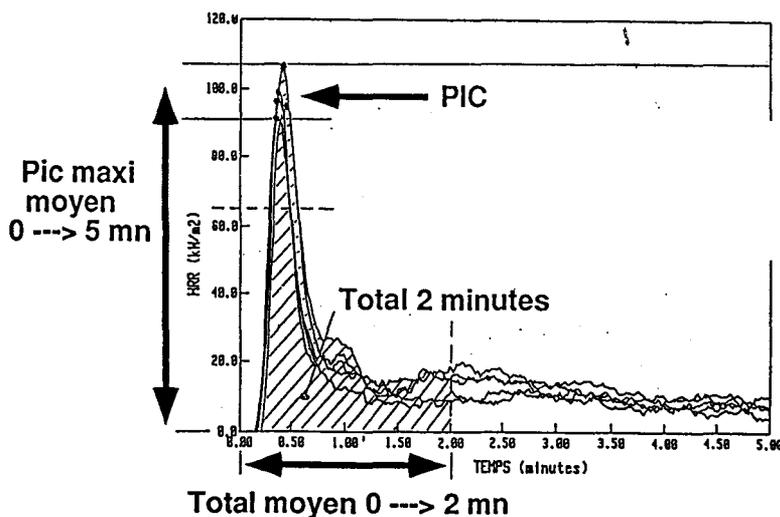
Le matériau est soumis à un flux thermique de  $3,5 \text{ W/cm}^2$  durant 5 minutes (*figure 84*).

Les critères d'acceptation du matériau sont :

- chaleur dégagée en moyenne sur 2 minutes  $< 65 \text{ kW.mn/m}^2$
- Pic maxi sur 5 minutes  $< 65 \text{ kW/m}^2$  (*figure 85*)



*Figure 84 : Chambre OSU*



*Figure 85 : Exemple de courbe OSU*

#### IV.4. Calorimètre à cône :

Cet appareil permet à la fois une qualification et une quantification des phénomènes liés au "feu" (inflammation, combustion, fumée,...). Ce test, effectué en condition "quasi réelle", s'affranchit des erreurs inhérentes aux méthodes calorimétriques classiques, étant basé sur le principe de la consommation en oxygène.

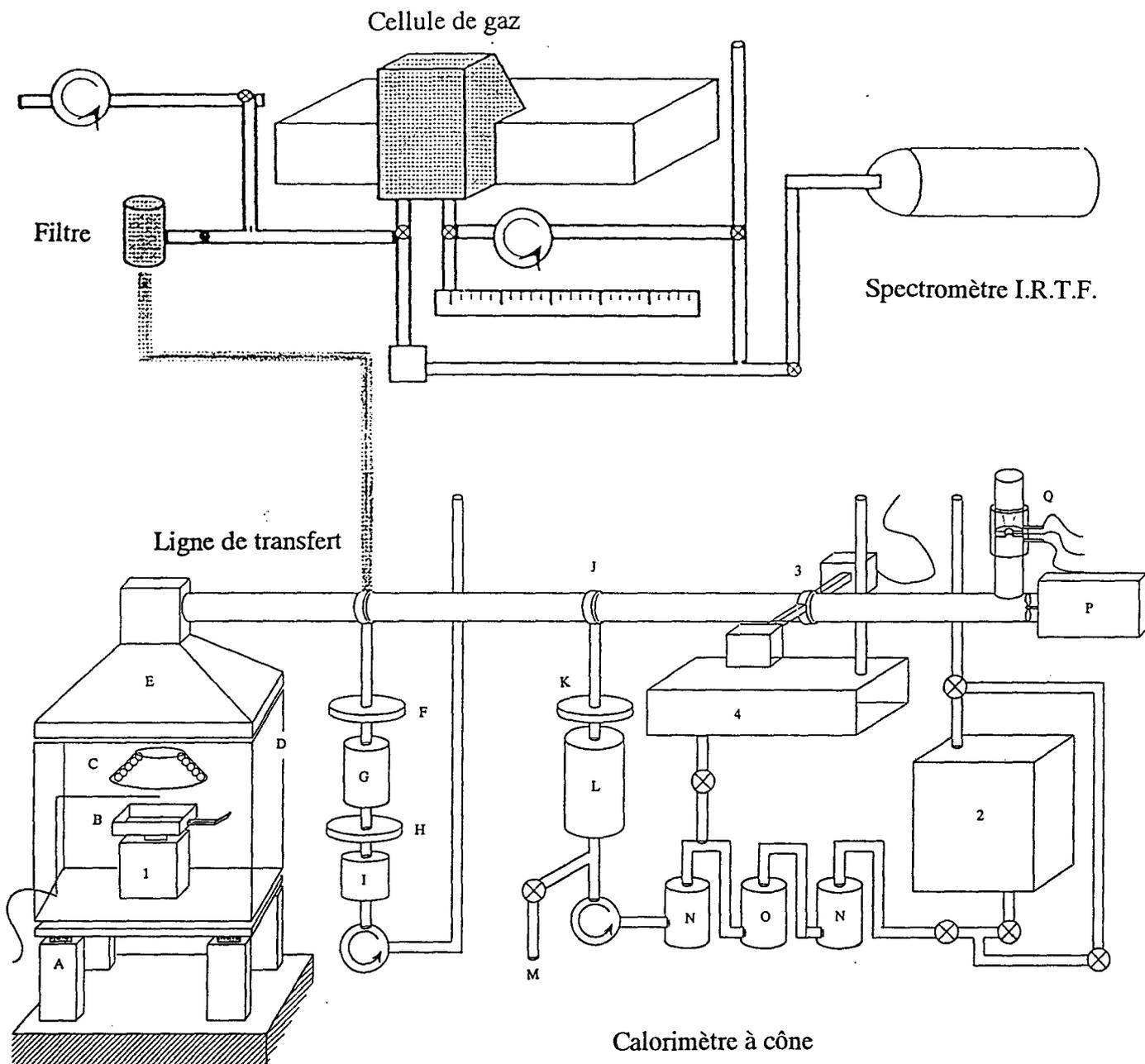
##### IV.4.1. Description de l'appareil :

Le calorimètre à cône est composé :

- un four à tronc conique dans lequel est enroulé 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 envoient 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 pompe, de débitmètres, de filtres, de pièges à gaz, de capteurs de pression, de thermocouples.

Le calorimètre à cône est également couplé à un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (I.R.T.F.) permettant l'analyse en dynamique des gaz générés lors de la combustion.

L'ensemble analytique associant le calorimètre à cône et l'I.R.T.F. est présenté *Figure 86*.



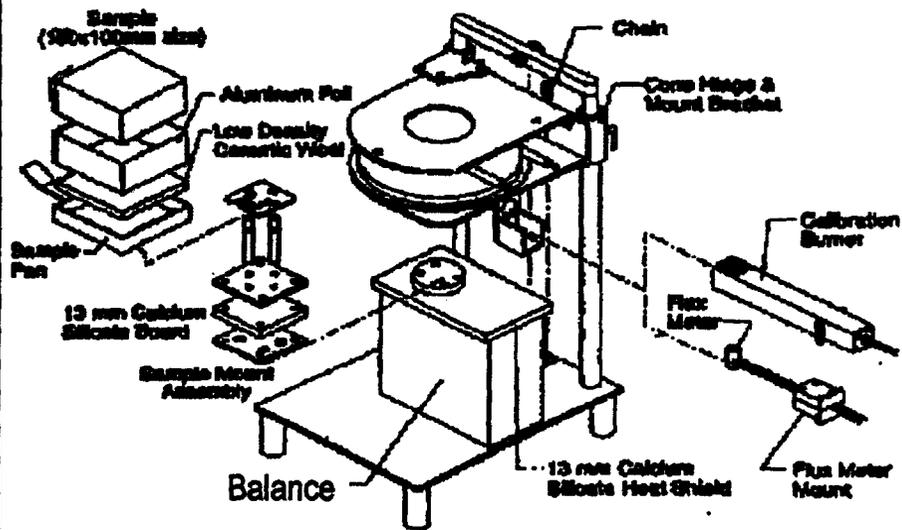
A : Table anti-vibration  
 B : Echantillon  
 C : Résistances chauffantes  
 D : Vitre de protection  
 E : Hotte  
 F : Filtre à suie  
 G : Condensateur  
 H : Filtre de protection  
 I : Débit-mètre massique

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

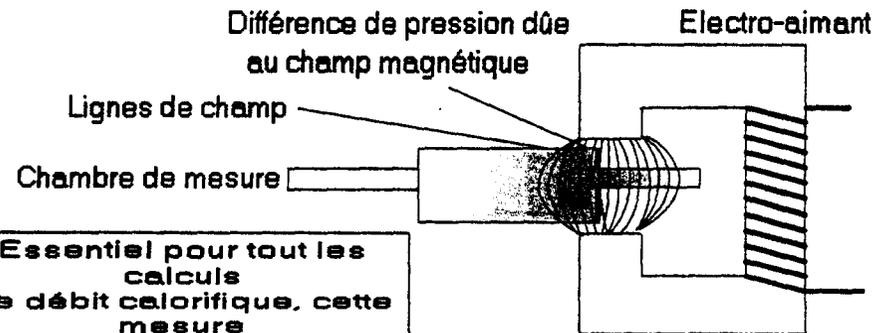
1 : Balance  
 2 : Analyseur d'oxygène  
 3 : Laser  
 4 : Analyseur CO et CO<sub>2</sub>

**Figure 86 : Ensemble analytique associant le calorimètre à cône et le spectromètre I.R.T.F. [13-14]**

# ① BALANCE



# ② Analyseur d'Oxygène

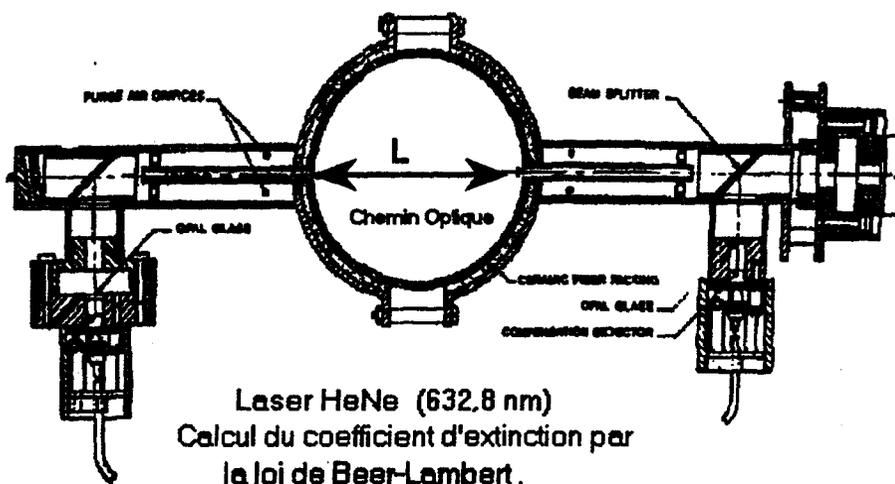


Essentiel pour tout les calculs de débit calorifique, cette mesure utilise les propriétés paramagnétiques de l'oxygène pour donner par l'intermédiaire d'une pression différentielle la concentration d'oxygène

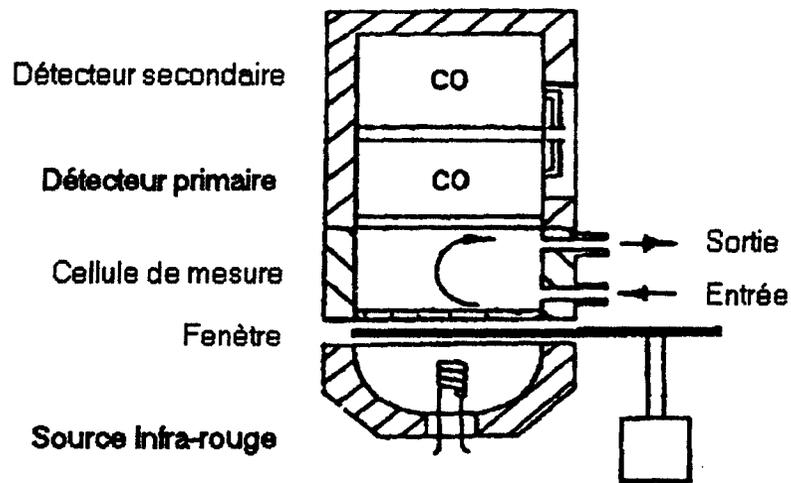
Le dégradé gris indique le gradient de concentration en oxygène

Précision : 50 ppm

# ③ Laser



# ④ Analyseur CO & CO<sub>2</sub>



#### IV.4.2. Principe de la mesure du débit calorifique:

Si on considère, par exemple, la combustion complète du propane :



$$m_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1 \times M_{\text{C}_3\text{H}_8}$$

$$m_{\text{O}_2} = 5 \times M_{\text{O}_2}$$

si  $r_o = \frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{C}_3\text{H}_8}}$  et  $\Delta H_c =$  la chaleur de combustion

alors la chaleur dégagée par gramme d'oxygène consommé par la combustion du propane s'écrit :

$$E = \frac{\Delta H_c}{r_o} \quad (1)$$

Huggett a montré dans ses travaux 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.

En écrivant l'équation (1) sous cette 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, au débit calorifique (q'):

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

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

$m'^{\circ} \text{O}_2$  = débit massique d'oxygène dans les conditions normales

$m' \text{O}_2$  = débit massique d'oxygène dans les gaz d'échappement (fonction du temps)

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

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

*Expression de ces variables en fonction de celles fournies par les différents analyseurs du calorimètre:*

- L'analyseur d'oxygène, nous donne la fraction molaire d'oxygène  $X_{O_2}$  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 (Schéma descriptif du cône). 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 :

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

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

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

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

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

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. En effet, 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 :

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

– 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.

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

avec  $\Delta P$  = différence de pression en sortie

$C$  = Constante de calibration

$T$  = température des gaz dans la cheminée

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  $X_{O_2}$ .

#### **Mesure de la consommation en oxygène :**

Elle se fait par l'intermédiaire d'un analyseur 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.

#### **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.

#### IV.4.3. 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.

#### IV.4.4. Mesure de la température sous l'échantillon $T_{éch}$ :

Les profils de température ont été mesurés à l'aide d'un thermocouple placé sous l'échantillon lors des essais au calorimètre à cône, comme le montre le schéma suivant :

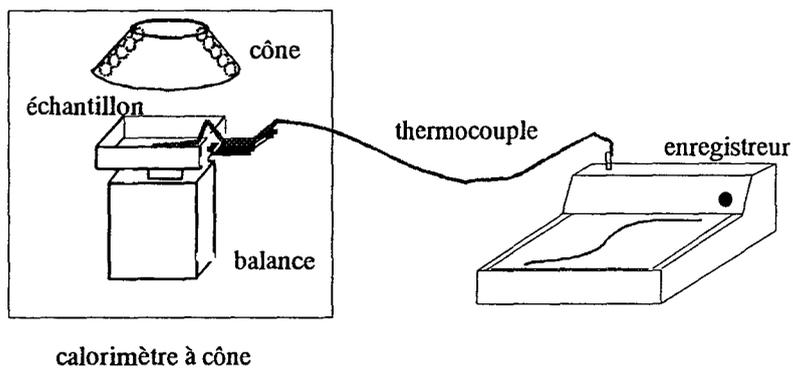


Figure 87 : Schéma descriptif de la mesure de la température  $T_{éch}$ .

#### IV.4.5. Conditions opératoires:

- Flux calorifique variant de 0 à 1000 kW/m<sup>2</sup>
- Orientation : horizontale
- Flux d'extraction : 0,024 m<sup>3</sup>/s
- Intervalle de mesure : 3 s

## IV.5. Analyse I.R.T.F. des effluents gazeux générés lors de la combustion

### IV.5.1. 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 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  $a(v,j)$  pour chaque nombre d'onde et chaque composé. Les concentrations des composés dans le mélange à analyser peuvent être calculées à partir des  $a(v,j)$  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 le choix des 25 composés ayant été effectué).

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

#### *Analyse qualitative :*

La *Figure 88* montre le mode de fonctionnement du programme.

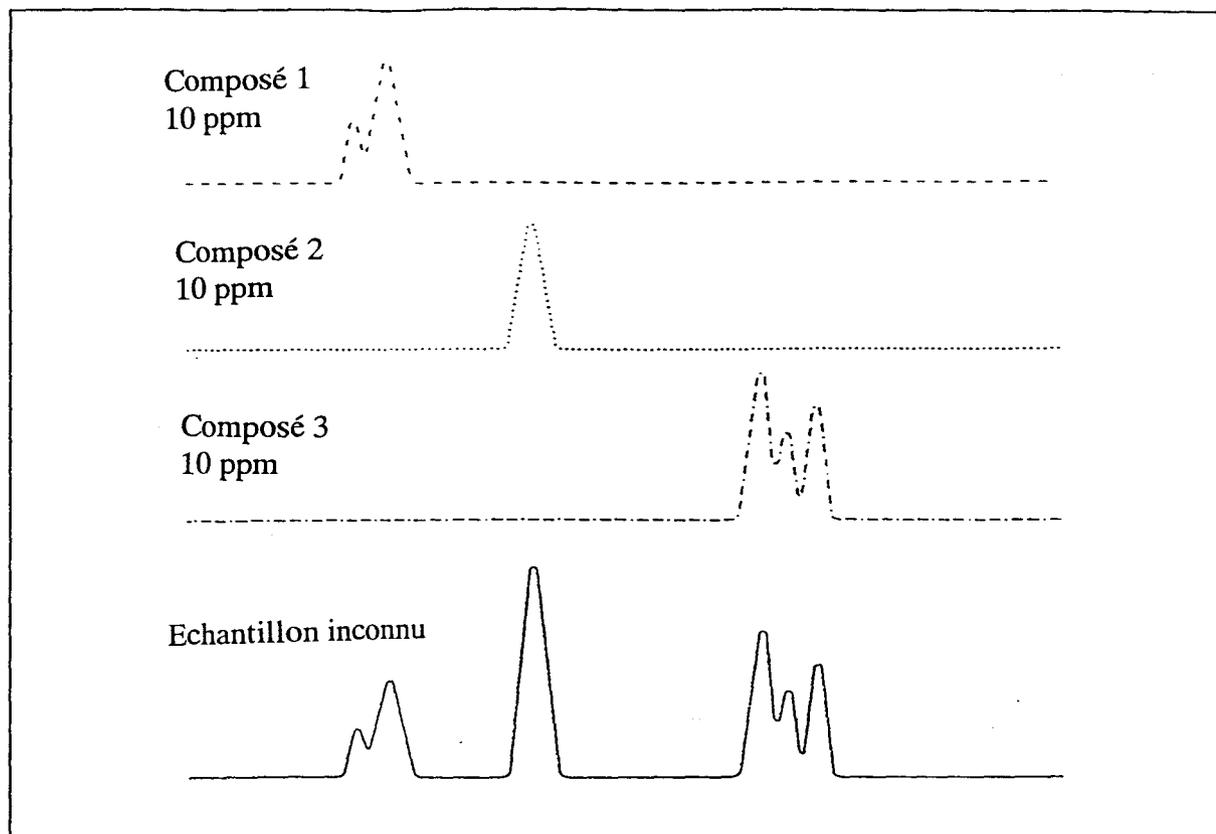
#### *Analyse quantitative :*

Le METHX calcule la concentration de chaque composé dans l'échantillon inconnu en "fittant" le spectre du composé pur au spectre de l'échantillon (*Figure 89*). On affecte ainsi un facteur multiplicatif à chaque spectre de gaz pur présent dans le mélange inconnu.

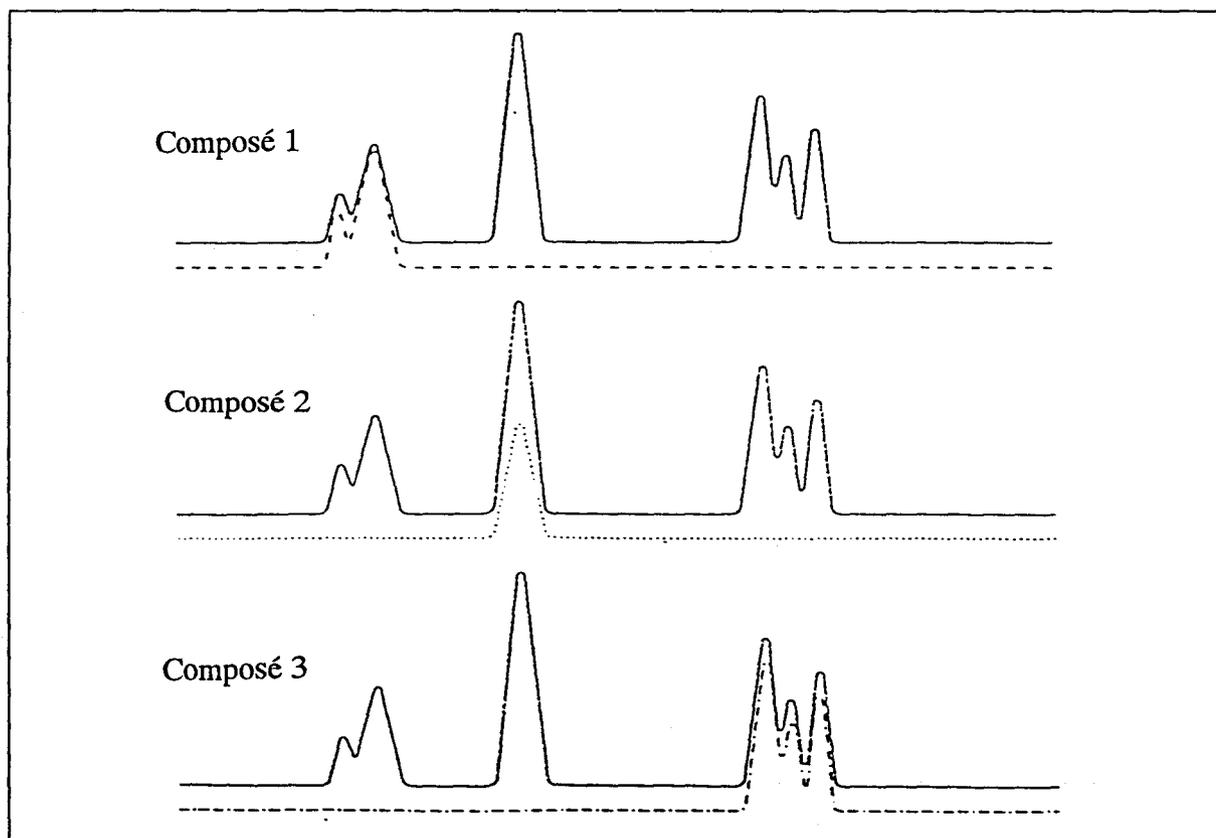
Les facteurs sont alors multipliés par la concentration du gaz de référence pour évaluer la concentration dans le mélange (3) :

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

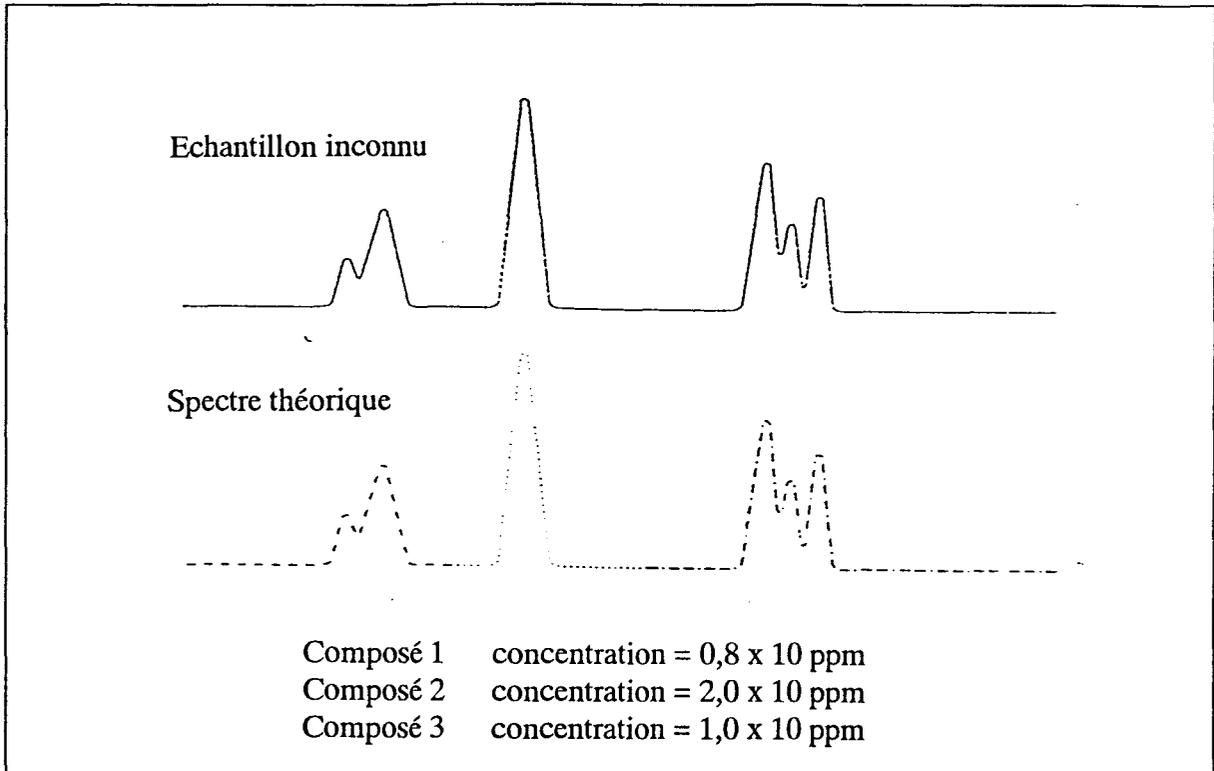
Il est donc possible de calculer un spectre synthétique à partir de la sommation des spectres des gaz purs affectés de leur facteur multiplicatif (*Figure 90*).



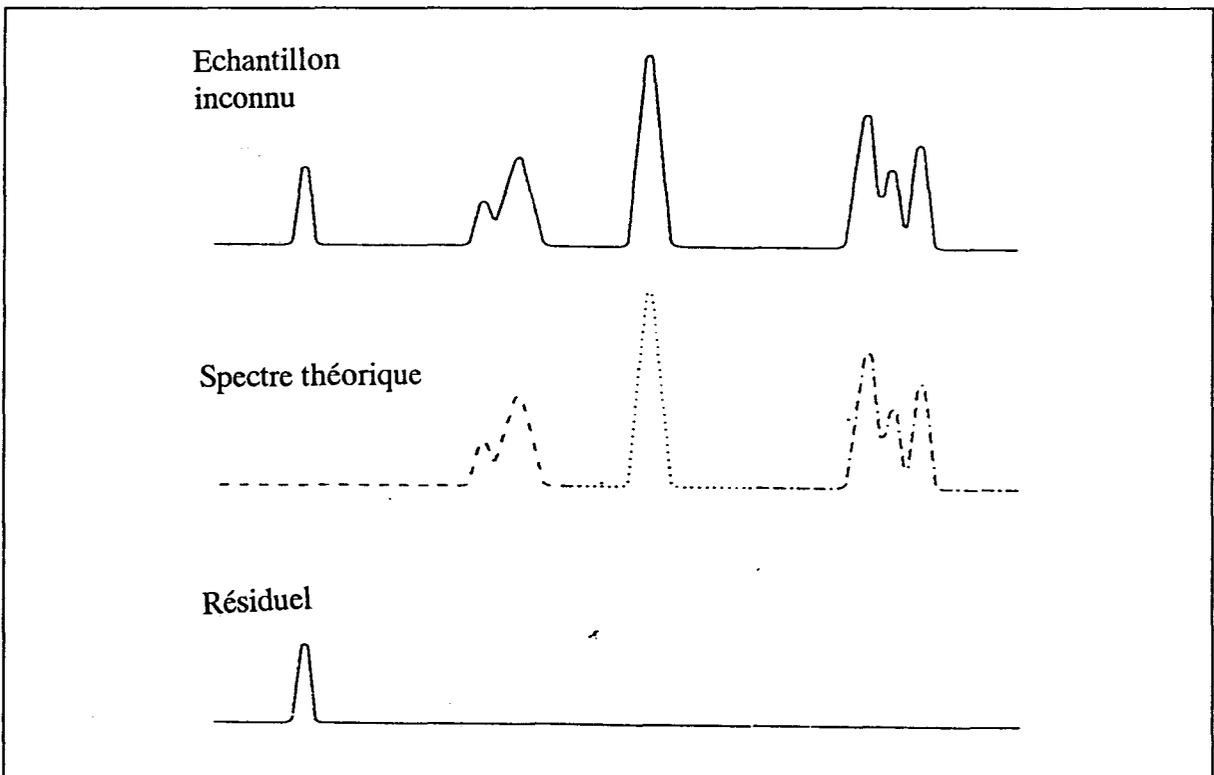
*Figure 88 : Analyse qualitative*



*Figure 89 : Analyse quantitative*



*Figure 90 : Analyse quantitative*



*Figure 91*

(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 (*figure 91*)).

#### ***IV.5.2. Conditions opératoires:***

- Spectromètre Nicolet 710
- Résolution  $4 \text{ cm}^{-1}$
- Longueur du trajet optique : 3,77 m
- Volume de la cellule : 0,75 l
- Débit d'extraction : 20 l/mn
- Intervalle de mesure : 15 s
- Ligne de transfert, cellule gaz et filtre chaud de dépoussiérage maintenus à  $183^{\circ}\text{C}$ .

#### **IV.6. Etude toxicologique sur l'animal**

L'étude toxicologique sur l'animal a été réalisée selon le protocole de Jouany-Guerbet. Le système est composé d'un four de thermolyse, d'un opacimètre, d'un système d'analyse de gaz ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ) et d'une chambre d'intoxication. Le schéma général de l'expérimentation est présenté sur la *figure 92*.

##### ***Description du modèle feu :***

C'est un cube en acier inoxydable d'un centimètre d'épaisseur et de 40 centimètres de côtés, correspondant donc à un volume de 64 litres.

Chaque panneau latéral et le plafond comportent un hublot en quartz permettant d'observer les événements en cours d'essai, l'inflammation de l'échantillon en particulier.

Dans un coin, à 15 cm au dessus du plancher, six épiradiateurs de 600 Watts chacun servant de source de thermolyse sont placés sous un angle de 45° au dessus d'un porte échantillon constitué par une plaque d'acier de 10 x 20 cm de côtés. Une plaque d'acier de 20 cm de hauteur située dans la partie centrale du modèle feu permet de concentrer une plus grande partie de l'énergie thermique dans la zone où se situe le porte échantillon.

Lors des expérimentations, l'air est aspiré par une pompe péristaltique située en sortie de four. La sortie des effluents gazeux s'effectue par une ouverture située dans le coin inférieure opposé au porte échantillon alors que l'entrée d'air frais dans le four est assurée par une ouverture latérale au niveau de la zone de thermolyse.

#### *Mesure de l'opacité des fumées :*

Entre le modèle feu et la pompe est placé un opacimètre dont la chambre a une longueur de 5 cm et une section de 1 cm<sup>2</sup>. Une cellule photoélectrique reliée à un enregistreur permet de visualiser en continu les fumées émises durant l'essai.

#### *Analyse des gaz (CO, O<sub>2</sub>):*

Un dosage en continu des concentrations d'oxyde de carbone CO et d'oxygène est réalisé durant l'expérimentation au moyen d'un analyseur Testoterm modèle Testo 32. Les principes de ces analyses reposent sur l'utilisation de cellules électrochimiques spécifiques. Le prélèvement d'atmosphère est pratiqué directement à l'intérieur du modèle feu, au niveau de la sortie de gaz de thermolyse.

#### *Paramètres biologiques :*

Les intoxications ont été effectuées en ventilation spontanée sur des souris mâles de race Swiss et de poids compris entre 20 et 25 g.

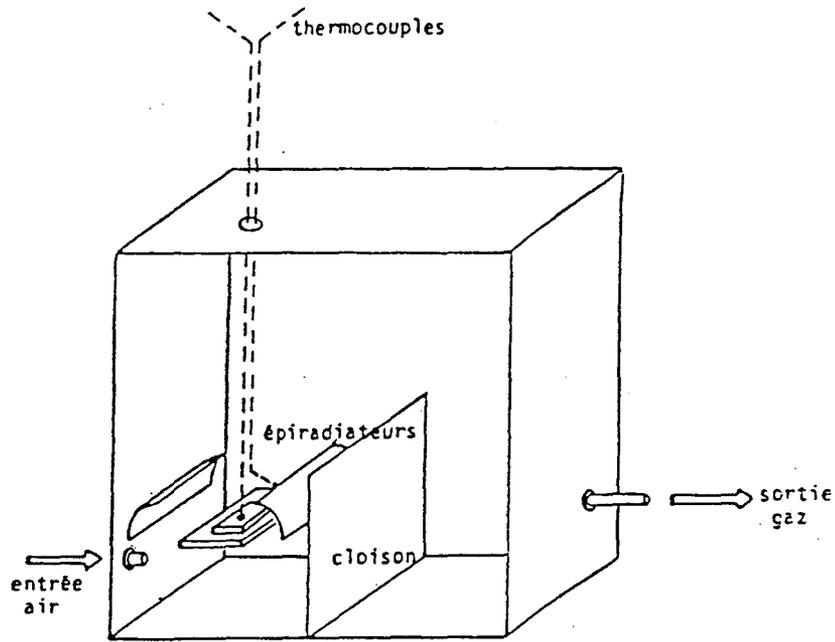


Schéma du four "mini corner test"

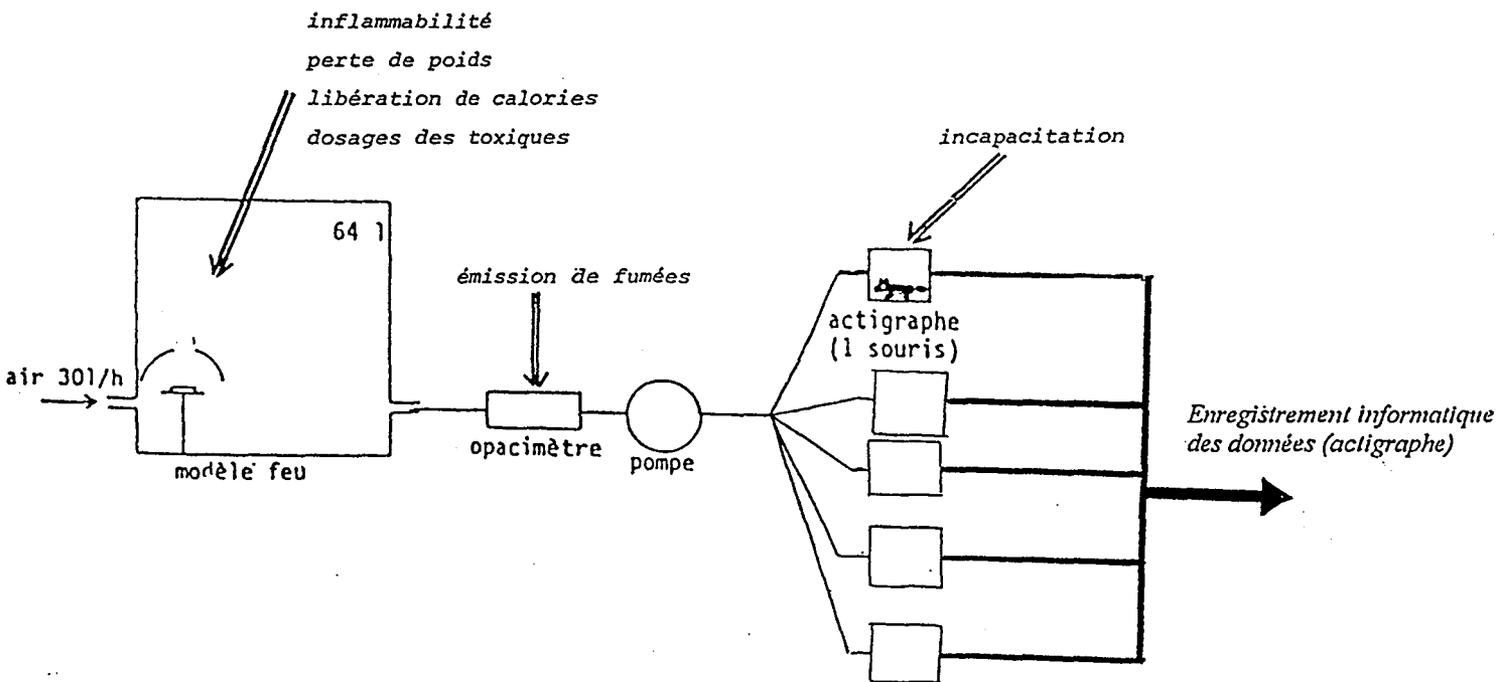


Figure 92 : Schéma général de l'expérimentation proposé et développé par Jouany-Guerbet

**Bibliographie (Annexe)**

- [1] T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn, 38(11), 1881 (1965)
- [2] J.H. Flynn, J. Thermal Anal., 27, 95 (1983)
- [3] A.W. Coats and J.P. Redfern Nature, 201, 68 (1964)
- [4] S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras et D. Normand, J. Chim. Phys., 90, 1909 (1993)
- [5] A.V. Nikoalev, V.A. Logvinenko et V.M. Gorbarchev, J. Thermal Anal., 27, 325 (1983)
- [6] A.I. Lesnikovich, S.V. Lechchick, V.G. Guslev, Thermochemica Acta, 77, 357 (1984)
- [7] A.I. Lesnikovich, S.V. Lechchick, J. Thermal Anal., 27, 89 (1983)
- [8] P.G. Hoel, Statistique Mathématique, Armand Colin, Paris (1991)
- [9] P. Abjean, "Etude du réticulat époxyde-amine : diglycidyl ether du bisphénol A (DGEBA)-diamino diphényl sulfone (DDS)" Thèse de l'Université du Maine (1988)
- [10] B.Costes, "Etude structurale du réticulat tétraglycidyl diamino diphényl méthane (TGMDA) diamino diphényl sulfone (DDS)". Thèse de l'Université du Maine (1989)
- [11] L.S. Singer, I.C. Lewis et D.M. Riffle, J. Phys. Chem., 91, 2408-1415 (1987)
- [12] S.A. Raymond, E.t. Mones, J.Appl. Polym. Sci., 33, p999 (1987)
- [13] A. Marchal, R. Delobel, M Le Bras, J.M. Leroy, "Effect of intumescence on polymer degradation", Gordon Research Conference on Pyrolysis & Oxidative Dégadation", Plymouth, NH, USA (1993)
- [14] A. Marchal, R. Delobel, M. Le Bras, "Calorimètre à cône: outil de développement et d'évaluation des matériaux", Colloque National Matériaux : Sciences et Industrie, Paris (1992)

