

T  
N° d'ordre : 1892

jan 2000 814  
50376  
1996  
320

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

**Nathalie PÉCOUL**



***IGNIFUGATION D'UN COPOLYMÈRE ÉTHYLÈNE/  
ACÉTATE DE VINYLE PAR DES CHARGES MINÉRALES.  
APPLICATION EN CÂBLERIE.***

Soutenue le 17 décembre 1996 devant la Commission d'Examen

Président	J. M. LEROY	Professeur
Rapporteurs	J. F. PAUWELS	Professeur
	P. VANDEVELDE	Professeur
Examineurs	C. BOUGHERARA	Ingénieur de recherche
	R. DELOBEL	Professeur
	P. GOUDMAND	Professeur
	T. ZAMBETAKIS	Ingénieur de recherche

*Ignis noster*, fit-il doucement, employant une  
formule alchimique que Bartholommé  
Campanus avait été le premier à lui enseigner.

Marguerite Yourcenar,  
*L'Œuvre au Noir*.

*A la mémoire de Marius Fabre.*

*A mes parents, Andrea, Elisabeth et Philippe.*

*Ce travail est le résultat d'une collaboration entre le laboratoire de Physicochimie des Solides, dirigé par Monsieur le Professeur Leroy, et les sociétés NKT KRAFTKABLER, GRECIAN MAGNESITE et HENKEL, sous le parrainage de l'Union Européenne.*

*Je remercie Monsieur Delobel, Professeur à l'Université de Lille I, pour son aide, ses conseils et sa minutieuse correction de ce mémoire.*

*Monsieur Vandewelde, Professeur à l'Université de Gand et Monsieur Pauwels, Professeur à l'Université d'Artois, m'ont fait l'honneur de juger ce travail : je leur exprime ici ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Bougherara, de la société NKT KRAFTKABLER, pour sa disponibilité, sa gentillesse, sa participation à ce jury et le bonnet de Noël que je conserve en souvenir de notre amicale collaboration.*

*Monsieur Zambetakis, de la société GRECIAN MAGNESITE, a délaissé les rives de la Méditerranée pour participer à ce jury après m'avoir apporté son aide au cours de ce travail. Je l'en remercie.*

*Je voudrais également remercier Monsieur Goudmand, Professeur à l'Université de Lille I, qui me fait l'honneur de siéger à ce jury.*

*Madame Le Tallec, Ingénieur de Recherche au CREPIM, a fréquemment interrompu sa fabrication de briques (les initiés comprendront) pour me prodiguer ses conseils et relire ce mémoire. Je lui en suis très reconnaissante.*

*Monsieur Bourbigot, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, m'a apporté une aide précieuse pour l'étude par spectroscopie de RMN des échantillons. Je lui exprime mes remerciements, ainsi qu'à Monsieur Revel qui a réalisé les spectres.*

*Comment ne pas mentionner mes camarades de laboratoire, notamment Arnaud, Laurence, Mireille, Nathalie, Olivier, Xavier et bien sûr notre indispensable secrétaire, Isabelle. Je garde un excellent souvenir de leur aide et des bons moments passés ensemble.*

*Mes remerciements vont aussi à l'équipe technique de l'E.N.S.C.L., en particulier à Philippe Lambourg qui a relié ce mémoire.*

*Enfin, je remercie celles et ceux dont l'affection et les encouragements m'ont aidée, au fil des jours, à mener ce travail à son terme. On me pardonnera de ne citer que deux noms parmi tous ceux qui me tiennent à coeur : le Chouchou de Paris et Marie-Noëlle trouveront ici le gage de mon amitié.*

## **Sommaire**

<b>CHAPITRE 1 : PRÉSENTATION ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX</b>
---

I- CARACTÉRISTIQUES ET PROPRIÉTÉS DE L'EVA	6
I.1- Dégradation thermique	7
I.1.1- Dégradation thermique sous atmosphère d'azote	8
I.1.2- Dégradation thermique sous atmosphère oxydante	9
I.2- Combustion de L'EVA	10
I.2.1- Les mécanismes de la combustion	10
I.2.2- Les conséquences de la combustion	12
I.2.2.1- Les effets thermiques	12
I.2.2.2- Les produits de la combustion	12
I.2.2.3- La toxicité des gaz de combustion	13
II- IGNIFUGATION PAR UTILISATION DE CHARGES MINÉRALES	15
II.1- Principe d'action des hydroxydes minéraux	16
II.2- Méthodes de synthèse de l'hydroxyde de magnésium	17
II.2.1- Procédé « direct » à partir de saumures	18
II.2.2- Re-cristallisation des précipités	18
II.2.3- Hydratation contrôlée de l'oxyde de magnésium	19
II.3- Paramètres influençant les propriétés ignifugeantes de l'hydroxyde de magnésium	19
II.4- Dégradation thermique de l'hydroxyde de magnésium	22
II.5- Recherche d'un effet de synergie : utilisation des borates de zinc	25
II.5.1- Principe d'action	25
II.5.2- Présentation des borates utilisés	26
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	28

## CHAPITRE 2 :

### DÉGRADATION THERMIQUE ET COMBUSTION DES POLYMÈRES CHARGÉS

I- DÉGRADATION THERMIQUE DES POLYMÈRES CHARGÉS	32
II- ÉVALUATION DE LA RÉACTION AU FEU	36
II.1- Essais d'inflammabilité	36
II.1.1- Indice d'Oxygène Limite	36
II.1.2- UL 94 vertical	37
II.1.3- Résultats et discussion	38
II.2- Le calorimètre à cône	41
II.2.1- Généralités	41
II.2.2- Conditions expérimentales	42
II.2.3- Résultats et discussion	45
II.2.3.1- Cas de l'EVA pur	45
II.2.3.2- Cas de l'EVA chargé	47
II.2.3.3- Influence des borates de zinc	52
III- ESSAIS EN SEMI-VRAIE GRANDEUR	54
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	57

## CHAPITRE 3 :

### ÉTUDE DE L'OPACITÉ DES FUMÉES ET DE LA TOXICITÉ DES EFFLUENTS GAZEUX

I- ÉTUDE DES FUMÉES GÉNÉRÉES PAR LA COMBUSTION	60
I.1- Etude bibliographique	60
I.2- Opacité des fumées en régime statique	61
I.2.1- Principe de l'essai, conditions opératoires	62
I.2.2- Grandeurs retenues	63
I.2.3- Résultats	64

I.2.3.1- Essais sans flamme pilote	64
I.2.3.2- Essais avec flamme pilote	66
I.2.4- Conclusion	68
I.3- Opacité des fumées en régime dynamique	68
I.3.1- Grandeurs retenues	68
I.3.2- Résultats	69
I.3.2.1- Cas de l'EVA pur	70
I.3.2.2- Cas des EVA chargés	71
I.4- Conclusion	75
II- ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE DES EFFLUENTS GAZEUX ISSUS DE LA COMBUSTION	77
II.1- Effets physiologiques des substances émises lors de la combustion	77
II.2- Méthode d'analyse	79
II.3- Résultats	81
II.3.1- Cas de l'EVA pur	81
II.3.2- Cas de l'EVA chargé	87
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	90

#### CHAPITRE 4 :

### CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS PAR RMN À L'ÉTAT SOLIDE

I- INTRODUCTION	93
II- ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	94
II.1-RMN du <sup>25</sup> Mg	94
II.2- RMN du <sup>11</sup> B	96
III- CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	98
III.1- Mode opératoire	98
III.1.1- RMN du <sup>13</sup> C	98

III.1.2- RMN du $^{25}\text{Mg}$	98
III.1.3- RMN du $^{11}\text{B}$	98
III.2- Mise au point d'une séquence d'écho solide pour l'observation du $^{25}\text{Mg}$	99
IV- RÉSULTATS ET DISCUSSION	103
IV.1- Étude des produits purs	103
IV.1.1- Caractérisation du polymère	103
IV.1.2- Caractérisation de l'hydroxyde de magnésium	104
IV.1.3- Caractérisation des borates de zinc	104
IV.2- Étude des échantillons après malaxage	106
IV.3- Étude des résidus de combustion	110
IV.3.1- RMN du carbone	110
IV.3.2- RMN du magnésium	111
IV.3.3- RMN du bore	112
V- CONCLUSION	115
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	116
CONCLUSION GÉNÉRALE	120
ANNEXES	123



## ***Glossaire***

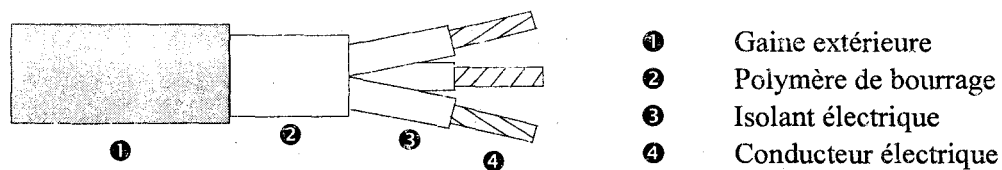
Alc7	Hydroxyde de magnésium (ALCAN)
Alc10	Hydroxyde de magnésium (ALCAN)
ATG	Analyse thermogravimétrique
CP	Polarisation croisée (Cross Polarization)
DD	Découplage dipolaire (Dipolar Decoupling)
Dm	Valeur maximale de densité optique spécifique
Ds	Densité optique spécifique
DSC	Analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry)
DTG	Dérivée première du thermogramme en fonction de la température
EHC	Chaleur effective de combustion (Effective Heat of Combustion)
EVA	Copolymère Ethylène-Acétate de Vinyle (ELF-ATOCHEM)
FB290	Borate de zinc de stoechiométrie 2 ZnO, 3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3,5 H <sub>2</sub> O (BORAX FRANCAIS)
FB415	Borate de zinc de stoechiométrie 4 ZnO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O (BORAX FRANCAIS)
IOF	Indice d'obscurcissement dû à la fumée
IOL	Indice d'Oxygène Limite
MAS	Rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning)
RHR	Rate of Heat Release
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SEA	Zone d'obscurcissement due aux particules de fumées (Specific Extinction Area)
SP	Paramètre de fumées (Smoke Parameter)
t <sub>16</sub>	Temps nécessaire pour atteindre Ds = 16
TG	Thermogramme
THE	Chaleur totale dégagée (Total Heat Evolved)
t <sub>ig</sub>	Temps d'allumage ou d'inflammation (ignition time)
TLV	Valeurs limites de concentration tolérables pour l'homme, en ppm (Threshold Limit Values)
t <sub>m</sub>	Temps nécessaire pour atteindre Dm
TSV	Volume total de fumées (Total Smoke Volume)
UL94	Essai normalisé de réaction au feu

- VOF4** Obscurcissement dû à la fumée au cours des quatre premières minutes de l'essai
- VSP** Volume de production de fumées (Volume of Smoke Production)
- Zer10** Hydroxyde de magnésium (SOLEM)
- Zer10m** Hydroxyde de magnésium, identique à Zer10 et traité en surface (SOLEM)
- Zer60** Hydroxyde de magnésium (SOLEM)

***Introduction Générale***

Dans de nombreux domaines, les polymères ont remplacé partiellement ou totalement les matériaux traditionnels tels que le bois, les métaux, le verre ou les fibres naturelles. Cependant, leur inflammabilité pose un problème majeur. En effet, les incendies dans lesquels ils sont impliqués conduisent à des pertes dramatiques, tant sur le plan humain que sur le plan matériel. Pour réduire l'inflammabilité des polymères, l'une des voies utilisables est l'adjonction d'agents « ignifugeants » ou retardateurs de flamme. Ces composés se divisent en deux grands groupes : les produits halogénés d'une part et les non-halogénés d'autre part. Les ignifugeants à base d'halogènes, bien que très efficaces, présentent l'inconvénient de dégager durant la combustion des quantités importantes de fumées opaques et toxiques. La réglementation internationale est de plus en plus sévère en ce qui concerne l'utilisation de ces produits. Certains agents sans halogène font donc l'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années car ils ne dégagent pas de gaz toxiques et/ou corrosifs lors de la combustion et ont de plus un effet positif sur les émissions de fumées. Dans cette optique, les charges hydratées telles que l'hydroxyde d'aluminium et l'hydroxyde de magnésium représentent une alternative intéressante aux produits halogénés. La demande pour de tels matériaux qui satisfont au double critère « pas d'halogène, peu de fumées » a considérablement augmenté dans certains domaines d'activité tels que les transports ferroviaires, la marine, les installations off-shore et les installations électriques. C'est ce dernier domaine qui a focalisé notre intérêt.

Trois qualités différentes de polymères entrent généralement dans la constitution d'un câble (*figure 1*). Le *tableau 1* présente les caractéristiques requises pour chacun de ces différents constituants [1].



*Figure 1* : Constitution d'un câble électrique.

Propriété	Isolant électrique	Polymère de bourrage	Gaine extérieure
Résistance au feu	Secondaire	Moyenne	Excellente
Isolation électrique	Excellente	Moyenne	Moyenne
Tenue à long terme	- Bonne isolation électrique - Faible sensibilité à l'eau	Non critique	Propriétés mécaniques acceptables

*Tableau 1 : Importance relative de quelques propriétés pour les différentes qualités de polymère entrant dans la constitution d'un câble.*

Ce travail a pour premier objectif la mise au point, l'évaluation et la caractérisation de polymères retardants de flamme utilisables en tant que gaines extérieures de câbles électriques. L'étude est réalisée sur des systèmes modèles associant un EVA comme polymère à différentes charges. Le deuxième objectif consiste, à partir des résultats obtenus, à développer une formulation industrielle.

Les copolymères Ethylène/Acétate de vinyle (EVA) sont d'un usage courant dans le domaine de la câblerie. Avec un contenu en acétate de vinyle variant entre 20 et 60%, ils tolèrent des taux de charge élevés sans altération significative de leurs propriétés physiques. Nous avons choisi comme matrice polymère un EVA à 24% d'acétate de vinyle.

En ce qui concerne la charge ignifugeante, l'hydroxyde de magnésium a été préféré à l'hydroxyde d'aluminium. En effet, contrairement à l'hydroxyde d'aluminium qui commence à se décomposer aux alentours de 180°C, l'hydroxyde de magnésium est stable jusqu'à 300°C environ. En conséquence il peut être employé dans une large gamme de polymères. Cinq variétés différentes d'hydroxyde de magnésium ont été utilisées.

Les hydroxydes minéraux doivent être incorporés en grande quantité (de l'ordre de 60% en masse) pour montrer une réelle efficacité, ce qui entraîne généralement une diminution des performances mécaniques des polymères. Afin de pallier cet inconvénient, ils

peuvent être traités en surface, par exemple par des silanes ou des dérivés d'acides gras [2], pour assurer une meilleure cohésion entre le polymère et la charge. Il est également envisageable d'essayer d'obtenir des effets de synergie en substituant une partie de la charge par d'autres additifs. Dans cette optique, deux borates de zinc ont été utilisés.

La première partie de ce mémoire est consacrée à la présentation des matériaux, à leur caractérisation physico-chimique et à l'étude de leur dégradation thermique.

La deuxième partie traite de la dégradation thermique des polymères ignifugés et de l'étude de leur réaction au feu.

Dans la troisième partie est abordée l'influence des charges sur les émissions de fumées et les gaz dégagés lors de la combustion.

Enfin, la quatrième partie aborde la compréhension des mécanismes d'action des charges minérales à travers la caractérisation par RMN à l'état solide des différents types d'échantillon [3-4].

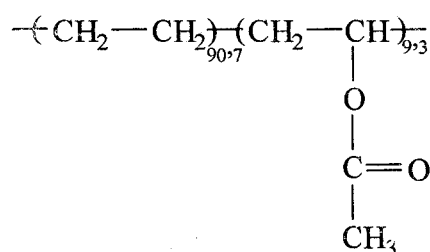
*Chapitre 1 :*

**Présentation et caractérisation des matériaux**



## I- CARACTÉRISTIQUES ET PROPRIÉTÉS DE L'EVA

Les copolymères éthylène/acétate de vinyle, communément appelés EVA, sont largement employés dans la fabrication des câbles électriques. Il s'agit de copolymères statistiques, synthétisés par voie radicalaire [5]. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi comme matrice polymère un EVA contenant 24% d'acétate de vinyle et présentant un indice de fluidité de 3g/10 min (ISO 1133, ASTM D 1238). Il offre un bon compromis entre propriétés mécaniques et indice de fluidité après charge. Sa formule est la suivante :



La figure 1.1 présente le spectre IR de l'EVA et le tableau 1.1 donne l'attribution des principales bandes d'absorption observées.

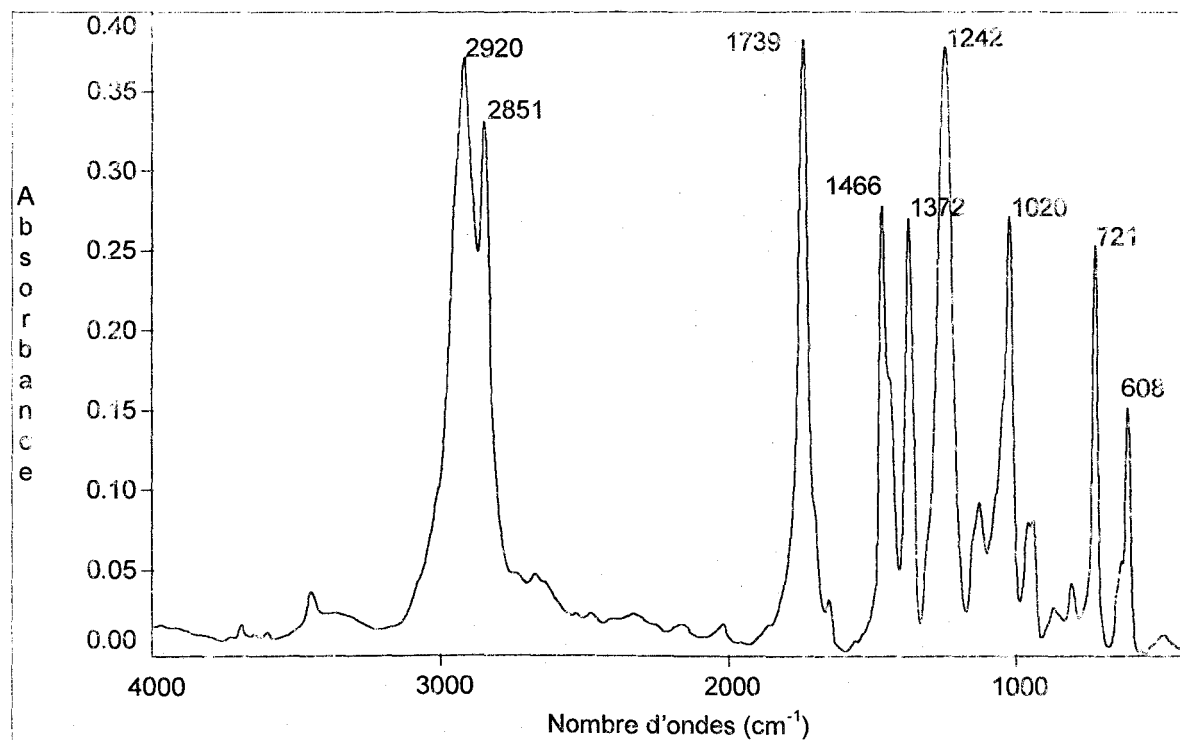


Figure 1.1 : Spectre infrarouge en absorbance de l'EVA pur.

Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration	Attribution
2920 et 2851	v <sub>a</sub> et v <sub>s</sub>	CH <sub>2</sub>
1739	v	fonction ester C=O
1466	δ	CH <sub>2</sub>
1372	δ <sub>s</sub>	CH <sub>3</sub>
1242	v <sub>a</sub>	C-O
1020	v	O-R
		R = $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}-\text{CH}_2)\text{---} \\   \end{array}$
721	δ hors du plan	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> avec n ≥ 4

Tableau 1.1 : Attribution des bandes d'absorption du spectre infrarouge de l'EVA pur,  
v : vibration de valence, δ : vibration de déformation, s : symétrique, a : antisymétrique.

## I.1- DÉGRADATION THERMIQUE

Lors d'un incendie, l'EVA est soumis à une source externe de chaleur (flamme, flux thermique, ...). L'élévation de température provoquée par cette source de chaleur amène le polymère à se décomposer, le transformant ainsi en une source de combustible. L'étude de la combustion de l'EVA nécessite donc dans un premier temps une bonne connaissance des conditions de la dégradation thermique et de la composition du mélange gazeux produit.

La dégradation thermique des polymères conduit à la formation de produits de faibles masses moléculaires, souvent inflammables. Pour apprécier l'influence de l'oxygène, elle est réalisée sous azote et sous air.

Les analyses sont menées de la température ambiante à 800°C. La vitesse de chauffe est de 7,5°C.min<sup>-1</sup> et le débit de gaz (azote ou air synthétique selon les cas) de 5.10<sup>-7</sup> Nm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. La masse de l'échantillon est de 10 mg environ.

### I.1.1- Dégradation thermique sous atmosphère d'azote

La figure 1.3 présente le thermogramme (TG) de l'EVA et sa courbe dérivée première (DTG).

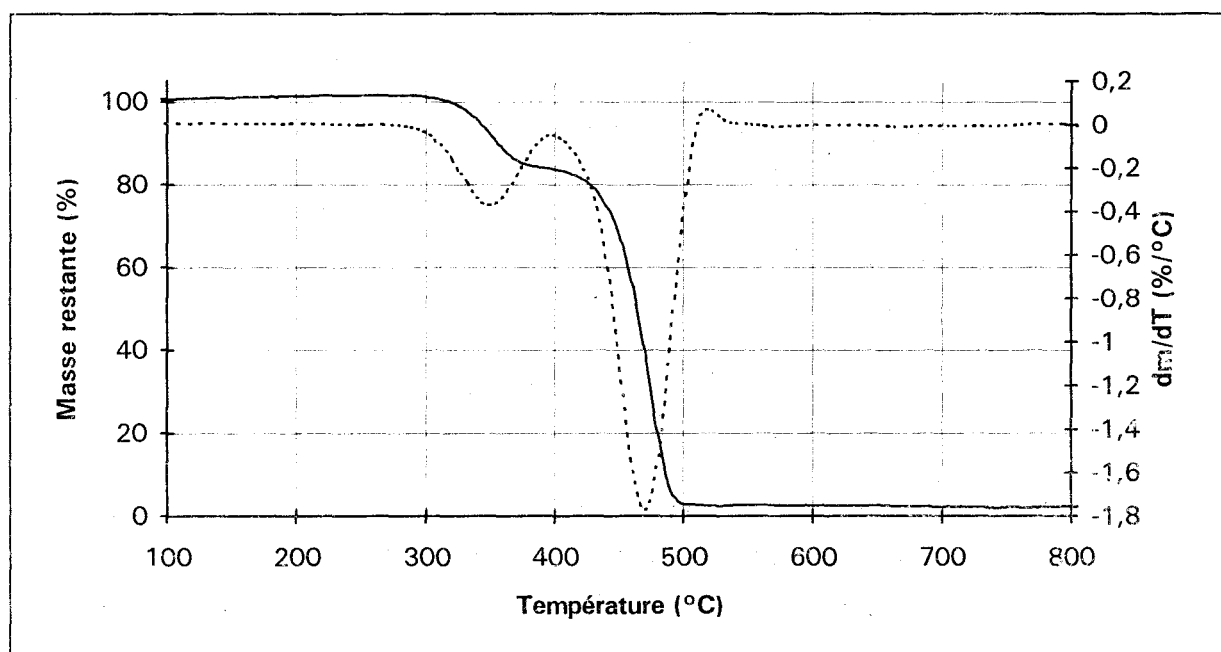
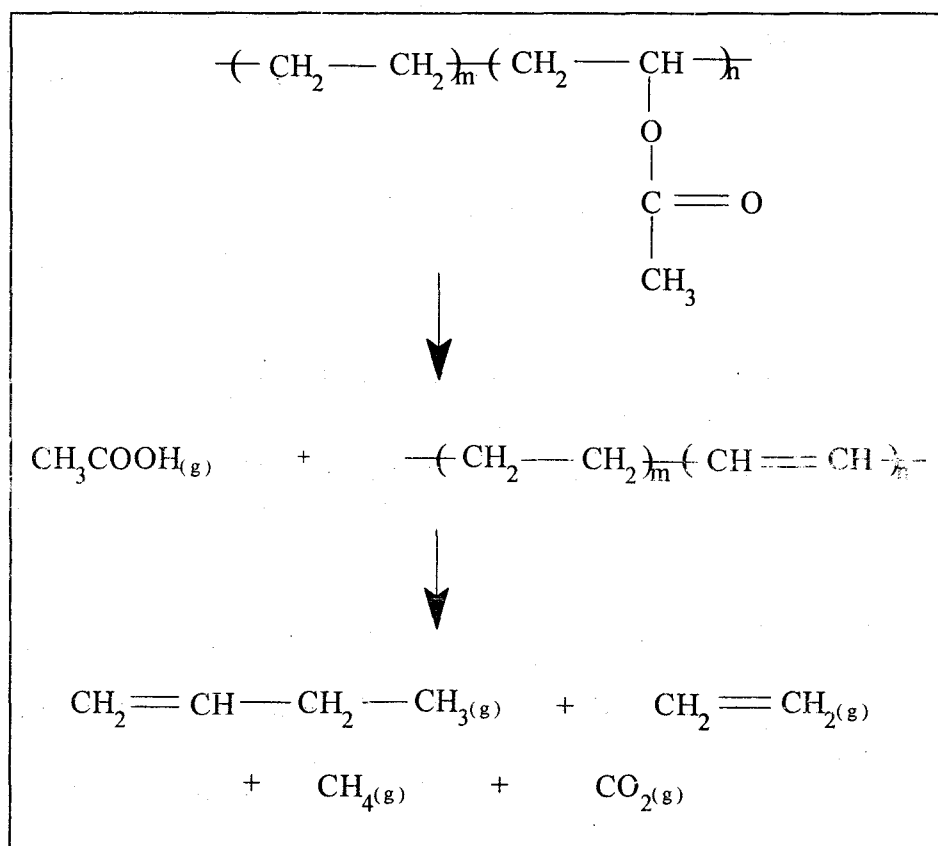


Figure 1.3 : Courbes TG (—) et DTG (---) de l'EVA pur sous azote.

Aucune interaction entre les monomères éthylène et acétate de vinyle n'a été mise en évidence. Le modèle de dégradation du copolymère peut donc être prédit d'après le comportement des deux homopolymères : le polyéthylène et le polyacétate de vinyle [6].

La dégradation thermique a lieu en deux étapes. La première commence vers 300°C. Elle peut être attribuée au dégagement d'acide acétique dû à l'élimination des groupes latéraux. En effet, l'analyse par spectrométrie infrarouge des produits volatils de la dégradation [6] met en évidence, au cours de la première étape, la formation d'acide acétique, de traces de cétènes et de dioxyde de carbone. Cette élimination est due à la pyrolyse des esters [7-8] qui entraîne l'apparition d'insaturations dans la chaîne. La perte de masse enregistrée durant cette première étape est de 16%, ce qui correspond effectivement à la valeur attendue sur la base d'un dégagement quantitatif d'acide acétique. La seconde étape, qui

début vers 400°C, correspond à la dégradation de la chaîne hydrocarbonée restante. La spectrométrie ultraviolette [9] indique clairement l'existence de polyènes dans le polymère dégradé. L'analyse des produits volatils [6] montre qu'il y a formation d'éthylène et d'autres hydrocarbures saturés et insaturés ainsi que de faibles quantités d'acide acétique et de dioxyde de carbone. La présence de ces deux derniers produits serait due à un léger chevauchement des deux zones de dégradation. Plus récemment, Maurin *et al* [10] ont proposé le schéma de pyrolyse représenté *figure 1.4*.



*Figure 1.4* : Schéma de pyrolyse de l'EVA selon Maurin *et al*.

### I.1.2- Dégradation thermique sous atmosphère oxydante

Le thermogramme (TG) et la courbe dérivée première (DTG) que nous avons obtenus dans le cas de l'EVA dégradé sous air sont présentés *figure 1.5*. Trois étapes sont mises en évidence.

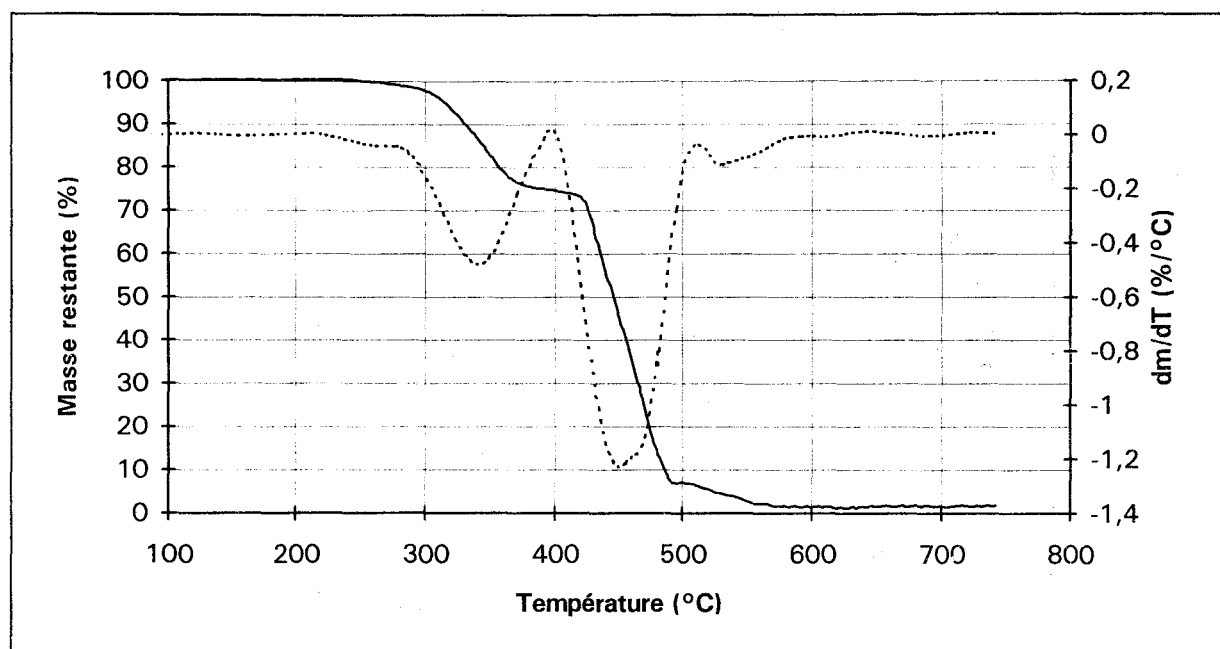


Figure 1.5 : Courbes TG (—) et DTG (···) de l'EVA pur sous air.

Le polymère amorce sa décomposition à une température légèrement inférieure (environ 250°C au lieu de 280°C) et la vitesse maximale de dégradation de la première étape est plus importante. La perte de masse enregistrée durant cette étape est de 23%. La deuxième étape commence à 400°C et s'achève peu après 500°C et la vitesse maximale de dégradation est moins importante sous atmosphère oxydante que sous atmosphère inerte. Par rapport à la dégradation sous azote, il y a apparition d'une étape supplémentaire de vitesse très faible.

L'oxygène a une influence sur le processus de décomposition. Nous proposons la formation d'espèces oxydées qui se dégradent à des températures plus élevées, entraînant l'apparition de la troisième étape.

## I.2- COMBUSTION DE L'EVA

### I.2.1- Les mécanismes de la combustion

La combustion des polymères organiques est un processus complexe durant lequel les étapes suivantes ont été identifiées [11] :

- **L'échauffement** : une source externe de chaleur (flamme, flux thermique, ...) amène le polymère à une température suffisante pour qu'il commence à se décomposer, libérant des gaz combustibles. La décomposition est un processus endothermique qui a lieu via des réactions radicalaires.

- **L'allumage** : le mélange gaz inflammables/air peut être allumé par une flamme ou une étincelle externe voire s'auto-allumer si la température est suffisamment élevée. Il y a alors naissance d'une réaction d'oxydation vive et exothermique en phase gazeuse avec émission de lumière (flamme).

- **La propagation de la flamme** : la réaction de combustion exothermique renforce la dégradation du polymère par transfert thermique et alimente ainsi la flamme.

Ce que l'on entend généralement par propagation de la flamme dans le cas de la combustion des polymères est la propagation de surface (à la différence de la flamme concernant un mélange de gaz combustibles, lesquels sont accumulés dans un certain volume).

La figure 1.6 donne une représentation simplifiée du processus de combustion des polymères.

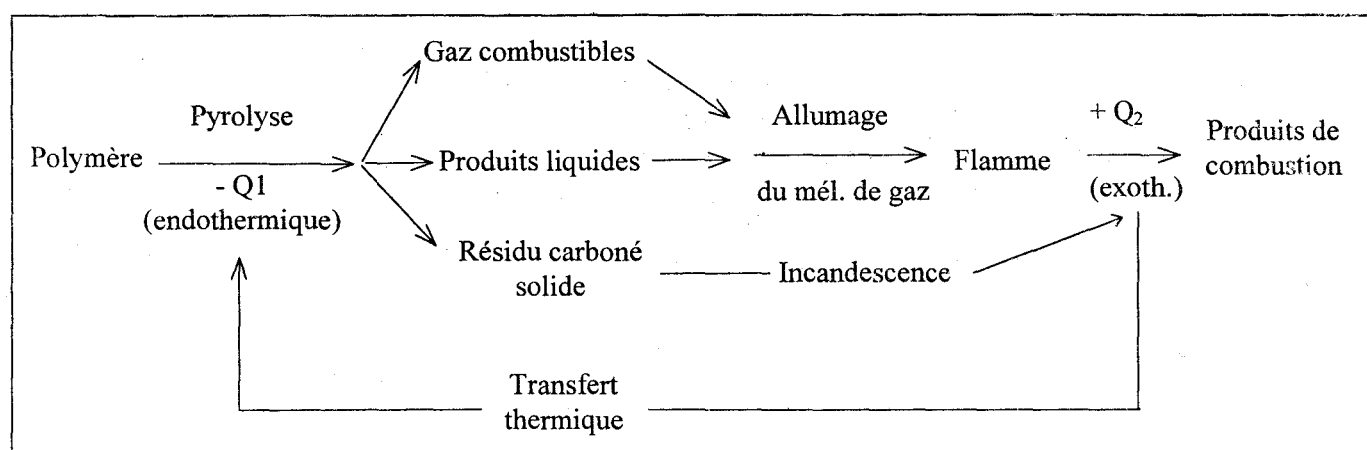


Figure 1.6 : Principales étapes de la combustion des polymères.

## **1.2.2- Les conséquences de la combustion**

Les conséquences de la combustion de l'EVA et des matières plastiques en général sont de plusieurs ordres. Il faut distinguer les effets thermiques dus à l'enthalpie de combustion des effets dus à la nature (opacité, toxicité) des produits de combustion.

### ***1.2.2.1- Les effets thermiques***

Au niveau macroscopique, le déroulement d'un incendie peut être divisé en plusieurs étapes [11].

Une source enflamme des matériaux combustibles. En brûlant, ces matériaux génèrent de la chaleur, échauffant et enflammant ainsi d'autres matériaux situés à proximité. La chaleur dégagée et l'élévation de température des éléments aux alentours qui en résulte augmentent la vitesse à laquelle se développe le feu. A ce stade, la température atteint un niveau tel que la totalité de la charge combustible (mobilier, tissus d'ameublement, revêtements de sol, ...) émet par pyrolyse des gaz inflammables qui se mélangent à l'air par convection [12].

Dès que ce mélange de gaz et d'air s'allume il y a embrasement (ou "flash-over") et la deuxième étape, dite "embrasement généralisé", est atteinte. La température peut alors excéder 1000°C et la totalité de la charge combustible brûle.

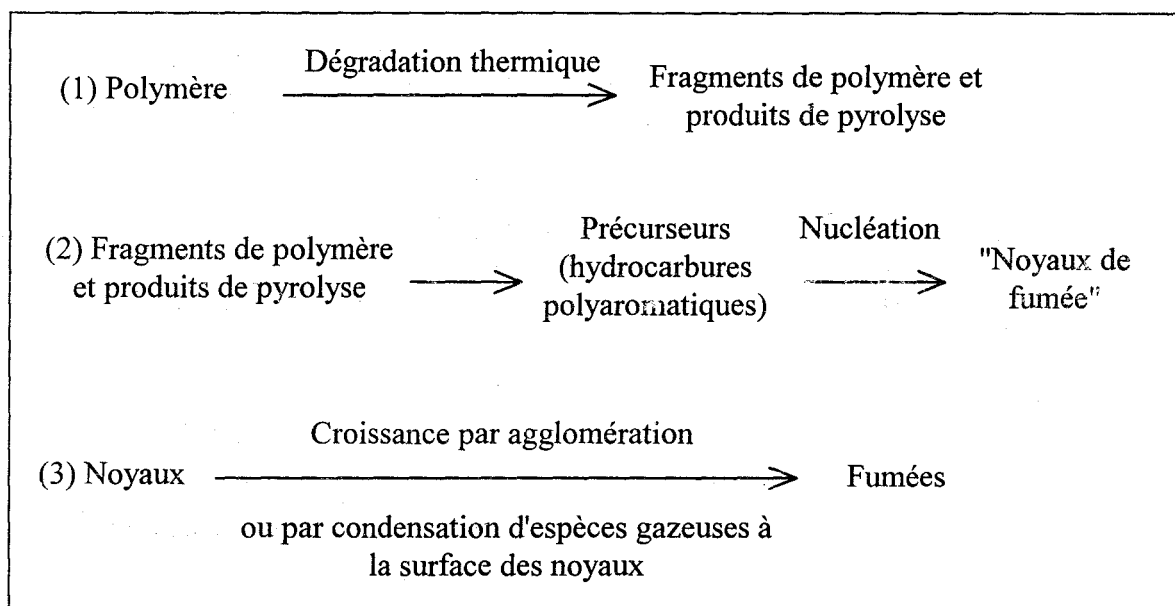
Selon l'importance de cette charge et les conditions de ventilation, l'incendie atteint son apogée puis entre dans une phase de décroissance.

### ***1.2.2.2- Les produits de la combustion***

De nombreuses études permettent d'affirmer que la majorité des décès survenant lors d'un incendie est due à l'exposition aux substances formées lors de la dégradation thermique des matériaux plutôt qu'au contact direct des flammes [11, 13-15].

Les particules entraînées par les courants gazeux peuvent être liquides (aérosols) ou solides. Elles constituent les fumées et représentent un danger pour la vie humaine particulièrement lors de la phase initiale d'un incendie, car elles obscurcissent plus ou moins l'atmosphère. Ce phénomène d'obscurcissement génère un effet de panique pouvant empêcher l'évacuation. Elles peuvent en outre favoriser la propagation de l'incendie par effet de transfert par rayonnement de l'énergie de la flamme.

La majeure partie des fumées est constituée de particules de suies (ou "noir de carbone"). Il existe plusieurs modèles pour décrire la formation de ces suies. La *figure 1.7* s'inspire de celui proposé par Pasternak *et al* [16].



*Figure 1.7 : Formation des suies d'après Pasternak et al.*

### 1.2.2.3- La toxicité des gaz de combustion

La toxicité des effluents gazeux générés au cours d'un incendie est un facteur de risque essentiel. La pyrolyse ou la combustion entraînent la formation d'une large gamme de produits dont la quantité varie en fonction des apports d'énergie et d'oxygène. La combustion complète de la plupart des produits conduit, en théorie, à la formation de CO<sub>2</sub>, d'H<sub>2</sub>O et, selon les



atomes présents, de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , ... En absence d'oxygène, il y a pyrolyse avec apparition de carbone et d'une série complexe de produits de faibles masses moléculaires. Dans les conditions réelles d'un incendie, la raréfaction de l'oxygène empêche la combustion complète et provoque notamment la formation de CO et d'HCN.

La plupart des gaz produits par combustion sont généralement classés en deux catégories essentielles [13] : les asphyxiants (parmi lesquels  $\text{CO}_2$ , CO, HCN) et les irritants (parmi lesquels l'acroléine, l'ammoniac et les hydracides halogénés et plus particulièrement dans le cas de l'EVA l'acide acétique). La déplétion en oxygène entraîne par elle-même des troubles, notamment au niveau de l'activité musculaire, voire la mort par asphyxie dans les cas extrêmes.

## II- IGNIFUGATION PAR UTILISATION DE CHARGES MINÉRALES

L'instant où se produit l'embrassement généralisé est de première importance car à ce stade l'incendie ne peut plus être contrôlé et il ne s'agit plus que d'essayer de limiter sa propagation au reste d'un bâtiment ou aux constructions voisines. Au contraire, avant l'embrassement, le feu peut être combattu et éteint. C'est ici que l'utilisation de retardants de flamme prend tout son intérêt, par action sur des processus tels l'allumage, la propagation de la flamme et le dégagement de chaleur.

Selon leur nature, les agents ignifugeants agissent chimiquement et/ou physiquement en phase gazeuse, liquide ou solide. Il est généralement admis que les retardants de flamme qui inhibent le processus de combustion par voie chimique sont plus efficaces que ceux qui agissent par voie physique. Cependant, dans de nombreux cas, la frontière entre effets physiques et chimiques est extrêmement floue et il est difficile d'évaluer précisément leurs contributions respectives. Nous décrivons brièvement ci-après les principaux modes d'action des ignifugeants.

- Refroidissement du substrat par des processus endothermiques.
- Formation d'une couche protectrice (« coating »). Le combustible solide peut être isolé par une couche protectrice elle-même solide ou gazeuse. Ceci limite la diffusion de l'oxygène vers la phase condensée et réduit le transfert de chaleur de la flamme vers le polymère.
- Dilution par incorporation de charges ou d'additifs qui dégagent des gaz incombustibles lors de la décomposition.
- Réaction en phase gazeuse : modification des mécanismes radicalaires intervenant lors de la combustion.
- Intumescence.

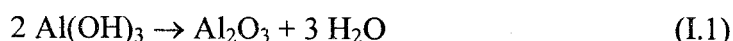
Parmi les nombreux agents retardants de flamme commercialisés, les plus couramment utilisés sont des systèmes associant le trioxyde d'antimoine et des dérivés halogénés. L'utilisation de telles formulations présente un inconvénient majeur, à savoir l'émission de fumées opaques et de gaz corrosifs et toxiques au cours de la dégradation thermique. En conséquence, certains secteurs de l'industrie, notamment ceux de la microélectronique et de la câblerie, ont entrepris des recherches afin de développer des ignifugeants sans halogène ayant un effet positif sur l'émission de fumées. Parmi les composés les plus étudiés dans cette optique, figurent les hydroxydes minéraux, en particulier l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et l'hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Ces charges, contrairement aux systèmes halogénés, agissent par voie physique et doivent être utilisées en grande quantité (de l'ordre de 60 % en masse) pour montrer une réelle efficacité. Ces pourcentages élevés entraînent généralement une diminution des performances mécaniques des polymères. Afin de pallier cet inconvénient, les charges sont souvent traitées en surface, par exemple par des silanes ou des dérivés d'acides gras [2]. Il est également envisageable d'essayer d'obtenir des effets de synergie en substituant une partie de la charge par d'autres additifs. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé les borates de zinc.

## II.1- PRINCIPE D'ACTION DES HYDROXYDES MINÉRAUX

Le principe d'action des hydroxydes minéraux peut être résumé comme suit [17] :

- Leur décomposition est endothermique. Elle réduit donc l'apport d'énergie au substrat et retarde ainsi la dégradation thermique. Elle commence vers 180-200°C pour  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et vers 300°C pour  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  selon les équations ci-dessous :



- La décomposition de la charge s'accompagne parallèlement d'un dégagement de gaz inerte, en l'occurrence de la vapeur d'eau, qui dilue les gaz combustibles.

- La quantité de charge élevée requise pour obtenir un effet retardant de flamme satisfaisant dilue la phase solide.

L'hydroxyde d'aluminium est actuellement le composé retardant de flamme le plus utilisé dans le monde, avec une consommation de 170 000 tonnes en 1991 [14]. Son principal inconvénient réside dans sa stabilité thermique. En effet, il commence à se décomposer vers 180-200°C.

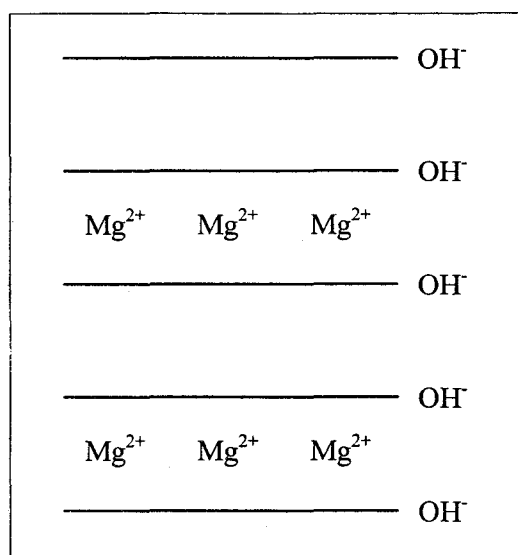
L'hydroxyde de magnésium, de par sa stabilité thermique plus élevée, peut être incorporé avec succès dans des polymères thermoplastiques dont la mise en oeuvre nécessite des températures trop élevées pour utiliser l'hydroxyde d'aluminium. Cette stabilité thermique supérieure permet d'envisager son utilisation dans une large gamme de polymères.

Les mécanismes de la réaction de décomposition thermique de l'hydroxyde de magnésium détaillés dans la littérature sont au nombre de trois : il s'agit des modèles homogène et hétérogène [18] et d'un modèle de nucléation et croissance proposé plus récemment [19].

## II.2- MÉTHODES DE SYNTHÈSE DE L'HYDROXYDE DE MAGNÉSIUM

La majorité de l'hydroxyde de magnésium employé comme charge ignifugeante est d'origine synthétique, bien que des sources naturelles soient mentionnées en Chine et sur le continent américain [20].

Sa masse molaire est de  $58,33 \text{ g.mol}^{-1}$  et sa maille est hexagonale avec  $a = 0,3147 \text{ nm}$  et  $c = 0,4769 \text{ nm}$  [19]. L'hydroxyde de magnésium ou brucite présente une structure du type feuilleté, analogue à celle de l'iodure de cadmium (*figure 1.8*). Plusieurs procédés permettent sa préparation. Ils sont brièvement décrits ci-après.



*Figure 1.8 : Schéma de la structure feuilletée de l'hydroxyde de magnésium.*

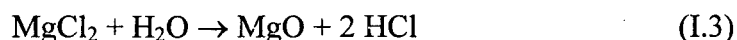
### II.2.1- Procédé « direct » à partir de saumures

Dans ce procédé, l'hydroxyde de magnésium est un intermédiaire obtenu par précipitation lors de la préparation de l'oxyde de magnésium. Cependant, le produit précipite sous forme de petits cristaux de surface spécifique élevée (de l'ordre de  $10 \text{ à } 40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) qui sont difficiles à filtrer et laver [21]. Malgré de nombreuses recherches, la précipitation directe de cristaux utilisables à un coût raisonnable s'est avérée impossible. Deux autres procédés ont été mis au point dans ce but : la re-cristallisation des précipités et l'hydratation contrôlée de l'oxyde de magnésium.

### II.2.2- Re-cristallisation des précipités

Le précipité issu de la réaction entre une base (ammoniacque ou soude) et un sel de magnésium purifié est traité à température et pression élevées afin de produire des cristaux assez gros pour être facilement filtrés et lavés. Ce procédé, malgré un coût élevé, est largement répandu. L'une de ses variantes consiste à injecter une solution de chlorure de magnésium dans un réacteur chauffé (« spray roasting ») et à collecter l'oxyde de magnésium

formé qui est ensuite hydraté [22]. La réaction impliquée dans ce procédé est représentée par l'équation (I.3). La rentabilité du procédé dépend pour une large part des possibilités d'utilisation de l'acide chlorhydrique produit.



### II.2.3- Hydratation contrôlée de l'oxyde de magnésium

Une deuxième variante du procédé de re-cristallisation consiste à hydrater un oxyde ou un hydroxyde calciné de magnésium. Le procédé est attractif car il n'y a pas de sous-produit mais présente les difficultés suivantes :

- l'obtention d'un oxyde suffisamment pur à un coût raisonnable (car il n'y a pas ou peu d'étapes de purification),
- l'obtention d'une morphologie adéquate durant l'hydratation.

## II.3- PARAMÈTRES INFLUENÇANT LES PROPRIÉTÉS IGNIFUGEANTES DE L'HYDROXYDE DE MAGNÉSIUM

Bien que la décomposition endothermique soit reconnue comme le principal facteur déterminant la résistance au feu, d'autres paramètres tels la surface spécifique, la dispersibilité semblent avoir leur importance [20]. En effet, Miyata *et al* montrent que la chaleur de combustion du polymère est absorbée de façon plus homogène par la décomposition endothermique de la charge si celle-ci est bien dispersée [23].

Selon Kalisky *et al* [22], certains critères doivent être respectés pour obtenir une efficacité optimale : les grains constituant la poudre doivent être petits tandis que les cristallites constituant les grains doivent être les plus grands possible. Le cas idéal serait celui de grains constitués d'un seul cristallite. Si les cristallites sont petits, le degré d'agglomération est élevé et la dispersibilité est alors faible. La surface spécifique est un paramètre étroitement

lié aux précédents : quand la taille de cristallite augmente, la surface spécifique diminue. En conséquence, une faible surface spécifique serait un critère favorable pour un hydroxyde de magnésium utilisé comme retardateur de flamme.

### *Surface spécifique*

Dans le cadre de notre étude, plusieurs variétés d'hydroxydes de magnésium sont utilisées. Leurs surfaces spécifiques sont données dans le *tableau 1.3*. Ces mesures sont réalisées selon la méthode B.E.T. [24-25].

Charge	Alc10	Alc7	Zer10	Zer10m	Zer60
Surface Spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	9,7	4,5	6,3	5,1	4,3

*Tableau 1.3 : Surfaces spécifiques des hydroxydes de magnésium utilisés.*

### *Dispersibilité*

La dispersibilité des échantillons est également examinée par Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.); à l'aide d'un appareil de type JEOL JSM 5300. Expérimentalement, les poudres sont dispersées dans l'éthanol. Quelques gouttes de la suspension sont ensuite déposées sur un plot conducteur. Après évaporation du solvant, les plots sont revêtus d'un film de carbone et sont alors prêts pour l'analyse. Les photos obtenues sont présentées *figures 1.9 à 1.13*.

Les échantillons Alc10 et Alc7 se caractérisent par la présence de nombreux grains réguliers, bien dispersés (d'un diamètre de l'ordre de 1µm). Par contre les échantillons Zer10, Zer10m et Zer60 ont un aspect beaucoup plus hétérogène caractérisé par des agglomérats de grains probablement constitués de petits cristallites.

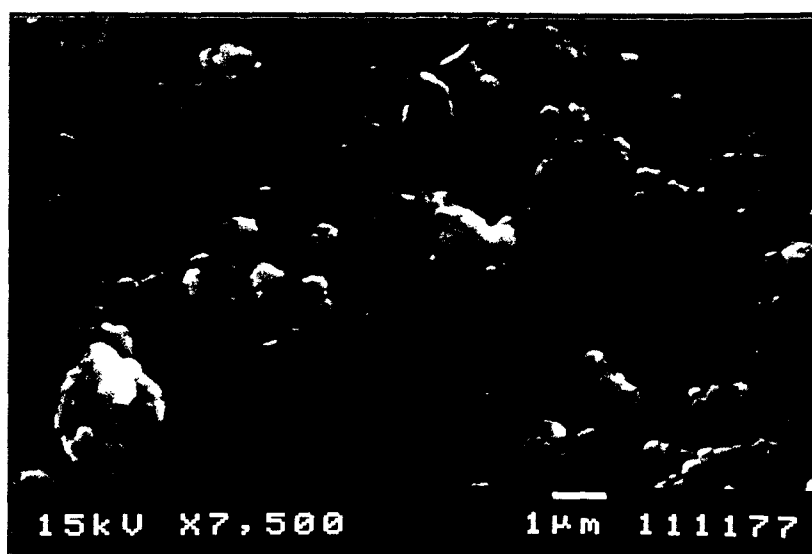


Figure 1.9 : Analyse au microscope électronique à balayage de l'hydroxyde de magnésium Alc10.

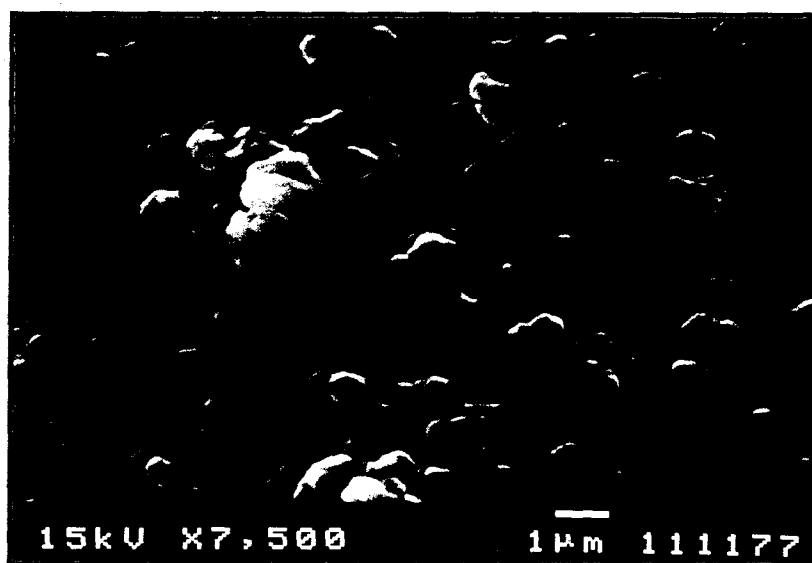


Figure 1.10 : Analyse au microscope électronique à balayage de l'hydroxyde de magnésium Alc7.

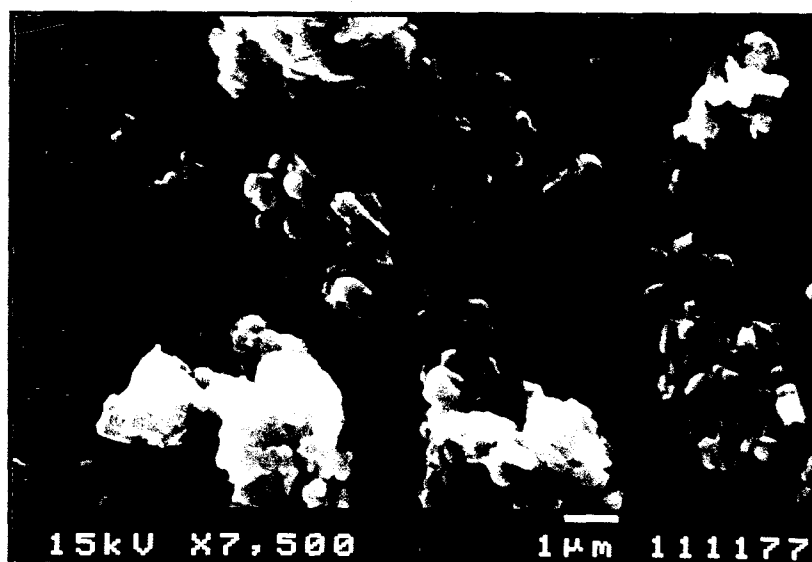


Figure 1.11 : Analyse au microscope électronique à balayage de l'hydroxyde de magnésium Zer10.



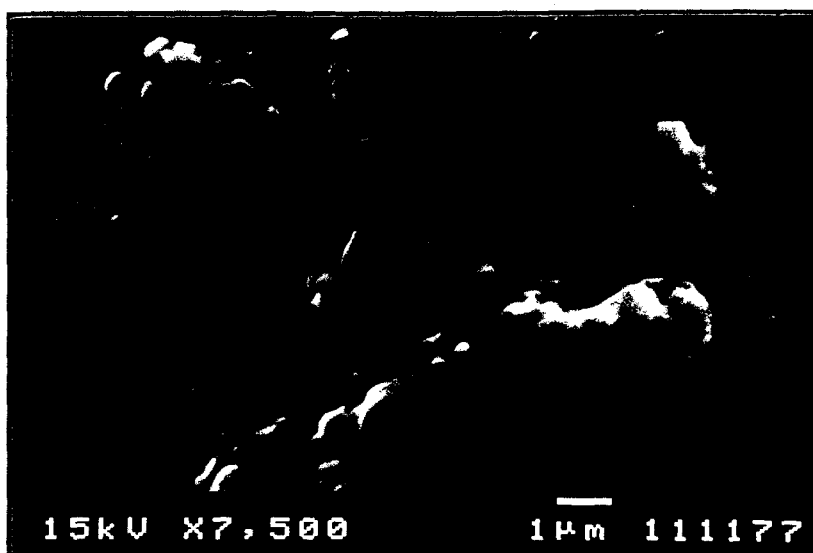


Figure 1.12 : Analyse au microscope électronique à balayage de l'hydroxyde de magnésium Zer10m.



Figure 1.13 : Analyse au microscope électronique à balayage de l'hydroxyde de magnésium Zer60.

#### II.4- DÉGRADATION THERMIQUE DE L'HYDROXYDE DE MAGNÉSIUM

L'analyse thermique (ATG et DSC) a été largement utilisée pour l'étude de la dégradation thermique de l'hydroxyde de magnésium [17, 26-27]. Il convient cependant de souligner que les détails de la procédure analytique (taille de l'échantillon, vitesse de chauffe, type de creuset) peuvent largement influencer le comportement apparent de décomposition, en particulier l'enthalpie de décomposition [28]. A titre d'exemple, les valeurs d'enthalpie données dans la littérature varient entre 1300 et 2900 J.g<sup>-1</sup> [3, 29-30]. L'analyse par DSC des

hydroxydes de magnésium utilisés dans le cadre de cette étude a donné des valeurs d'enthalpie variant entre 1700 et 2040 J.g<sup>-1</sup>.

Les thermogrammes pour les échantillons Alc10, Alc7, Zer10 et Zer60 sont sensiblement identiques. La *figure 1.14* donne à titre d'exemple les courbes obtenues pour la référence Alc10. Par contre, l'échantillon Zer10m a une évolution différente qui est présentée *figure 1.15*.

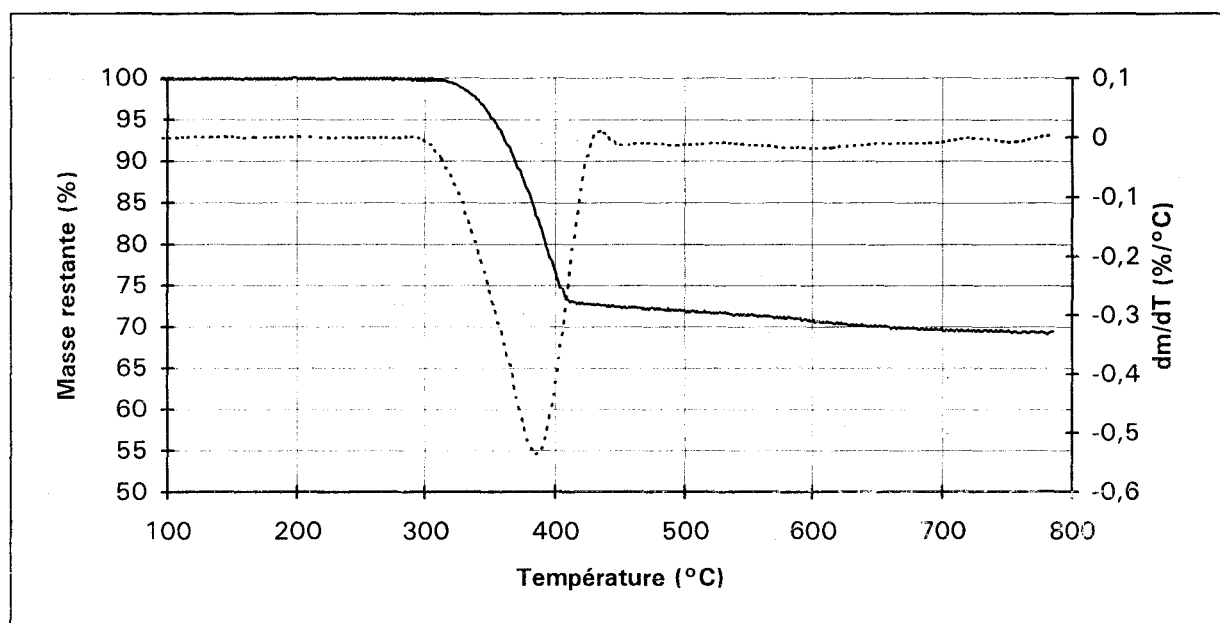


Figure 1.14 : Courbes TG (—) et DTG (···) de l'Alc10.

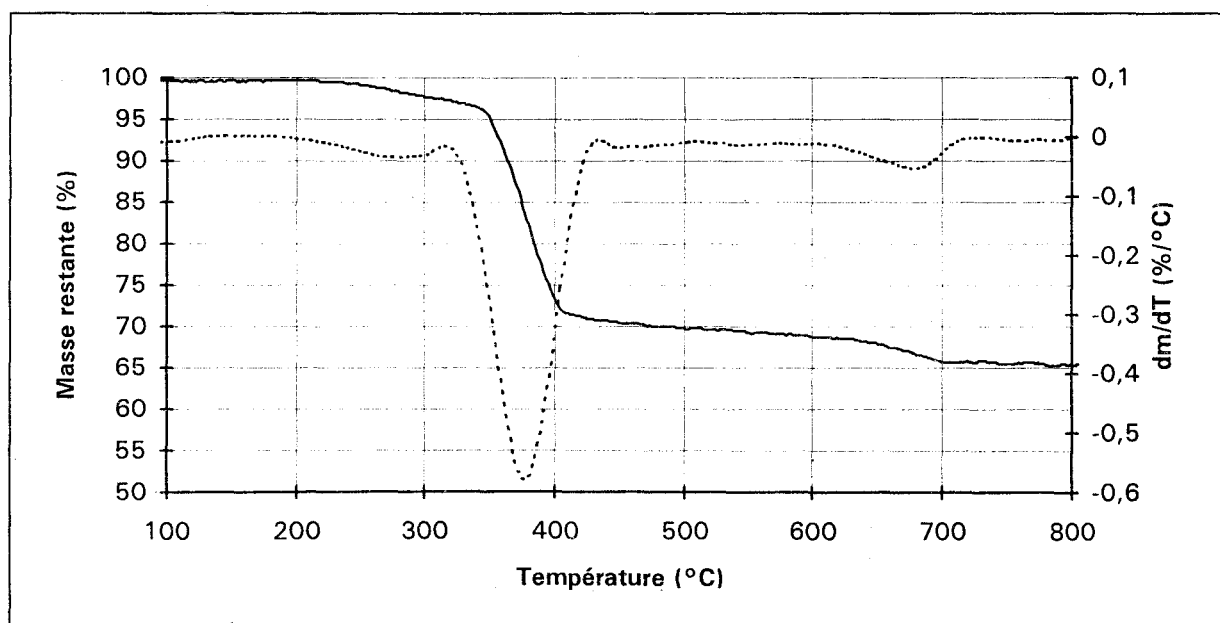


Figure 1.15 : Courbes TG (—) et DTG (···) de Zer10m.

Dans le premier cas, l'étude du thermogramme et de sa dérivée montre que la déshydratation de l'hydroxyde de magnésium a lieu en deux étapes. La première, entre 290 et 440°C environ, correspond à une perte de masse de 27% en moyenne. A partir de 440°C, la perte d'eau est beaucoup plus lente. Vers 800°C, elle est à peu près de 31%, ce qui correspond à une déshydratation complète. Watson [31] rappelle que la perte de masse dépend en partie de la pureté chimique de l'hydroxyde (laquelle varie avec la méthode de synthèse utilisée). La décomposition peut notamment être activée par certains éléments, tel que le fer.

Dans le deuxième cas, la référence Zer10m présente la particularité de commencer à se décomposer à température plus faible que les autres (dès 200°C). Ceci provient du fait que cette poudre, identique à l'origine à la référence Zer10, a été traitée en surface par du stéarate de calcium, composé fréquemment utilisé comme agent de couplage. L'étape de dégradation de vitesse faible, observée entre 600 et 700°C, correspond probablement à la décomposition du carbonate de calcium issu de la réaction *in situ* entre le calcium et le dioxyde de carbone résultant de la décomposition de la phase organique.

L'étude de la dégradation thermique a également été réalisée à température constante sur les quatre échantillons suivants : Alc10, Alc7, Zer10 et Zer60 (non traités). La figure 1.16. présente les courbes obtenues en montant le plus rapidement possible en température jusqu'à 380°C et en stabilisant le four à cette valeur.

Les vitesses de perte de masse augmentent dans le sens :

$$\begin{array}{c} \text{Zer60} < \text{Zer10} < \text{Alc7} < \text{Alc10} \\ \hline \text{Vitesse de dégradation} \\ \text{croissante} \end{array} \quad (\text{I.4})$$

Ce résultat est à mettre en relation avec celui obtenu en observant les échantillons au Microscope Electronique à Balayage. Il apparaît que moins les hydroxydes présentent d'agglomérats, plus ils se déshydratent rapidement.

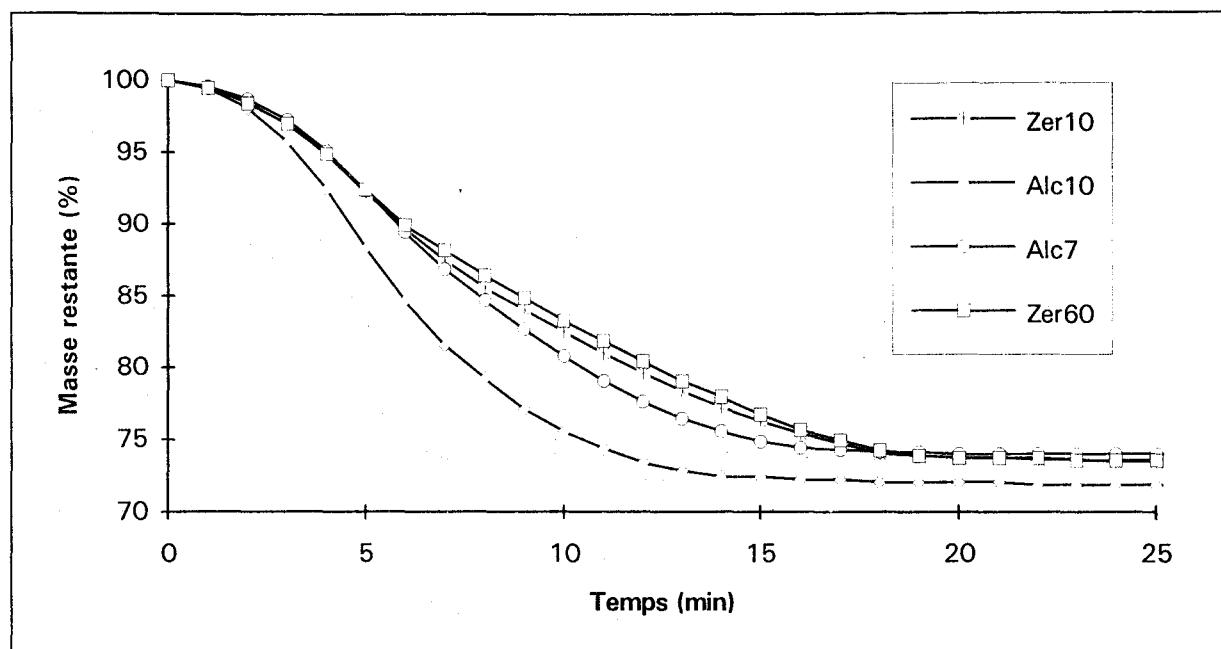


Figure 1.16 : Décomposition à 380°C des quatre hydroxydes de magnésium non traités.

## II.5- RECHERCHE D'UN EFFET DE SYNERGIE : UTILISATION DES BORATES DE ZINC

### II.5.1- Principe d'action

Les borates de zinc sont des composés qui associent en quantités variables l'oxyde de zinc, l'oxyde de bore et l'eau. Les mécanismes d'action des composés du bore restent controversés. On peut néanmoins considérer que ces produits ont des effets en phase condensée et également dans certains cas en phase gazeuse.

La dégradation de ces composés est endothermique avec dégagement d'eau. Pour le composé de stoechiométrie  $2 \text{ ZnO}$ ,  $3 \text{ B}_2\text{O}_3$ ,  $3,5 \text{ H}_2\text{O}$ , Shen [32] enregistre une perte d'eau représentant 14% de la masse initiale entre 290 et 450°C. Selon Troitzsch [11], il se forme ensuite un revêtement vitreux qui protège le substrat. Les borates favorisent la carbonisation des polymères contenant de l'oxygène comme la cellulose. La combinaison de ces deux effets (formation d'une couche vitreuse et carbonisation marquée) protège efficacement le substrat de l'oxygène de l'air et de la chaleur. Selon Touval [33], c'est plutôt la réaction du composé

boré avec des groupements hydroxyles (de la cellulose par exemple) qui entraîne la formation d'une substance vitreuse. Un type d'action similaire serait observable dans le système bore/trihydrate d'alumine.

Les composés du bore peuvent être utilisés seuls mais également en combinaison avec l'oxyde d'antimoine. Cette association entraîne un effet inhibiteur sur la flamme par modification des processus radicalaires mis en jeu.

### II.5.2- Présentation des borates utilisés

Deux produits borés différents ont été utilisés. Le premier, désigné sous la référence FB290, a la stoechiométrie  $2 \text{ ZnO}, 3 \text{ B}_2\text{O}_3, 3,5 \text{ H}_2\text{O}$  ( $M = 434,68 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Il est obtenu soit par réaction entre l'oxyde de zinc et l'acide borique à  $90-100^\circ\text{C}$ , soit à partir de solutions contenant du borax ( $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{B}_2\text{O}_3, 10 \text{ H}_2\text{O}$ ), du chlorure de zinc et de l'hydroxyde de sodium [34]. Le deuxième, désigné sous la référence FB415, est un produit calciné de formule  $4 \text{ ZnO}, \text{ B}_2\text{O}_3, \text{ H}_2\text{O}$  ( $M = 413,16 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Les figures 1.17 et 1.18 présentent les courbes d'analyse thermogravimétrique obtenues pour ces deux composés. La perte de masse est de 14% pour la référence FB290 et de 4% pour la référence FB415. Dans les deux cas, elle correspond à la perte d'eau.

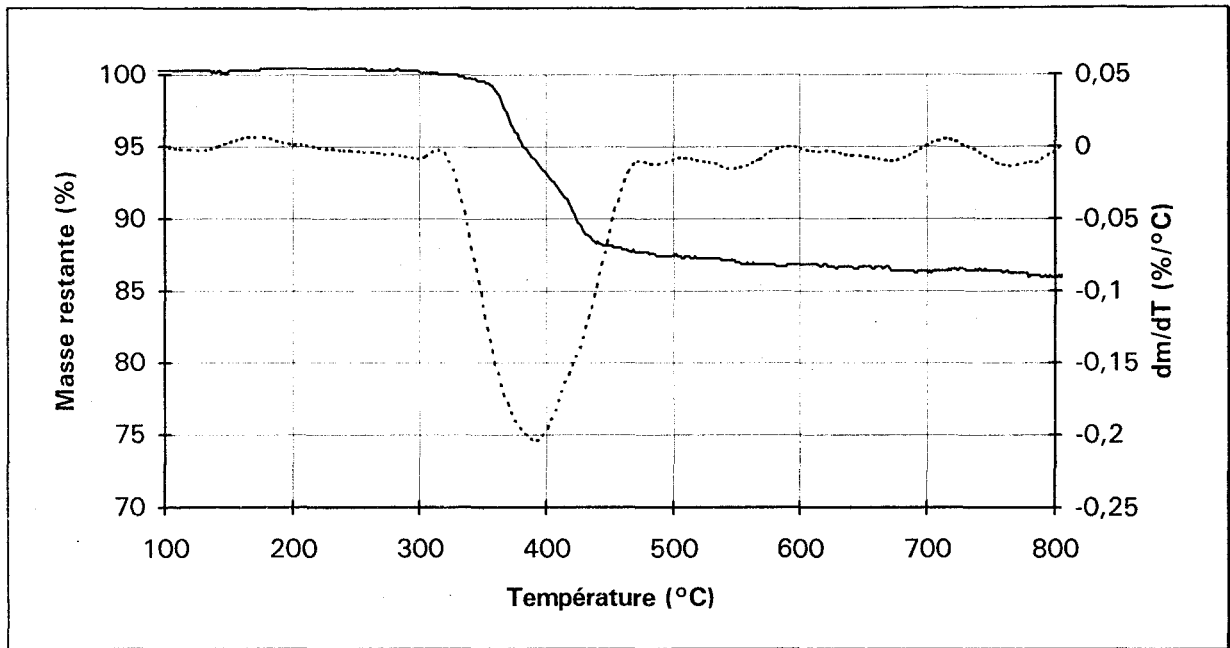


Figure 1.17 : Courbes TG (—) et DTG (···) du FB290.

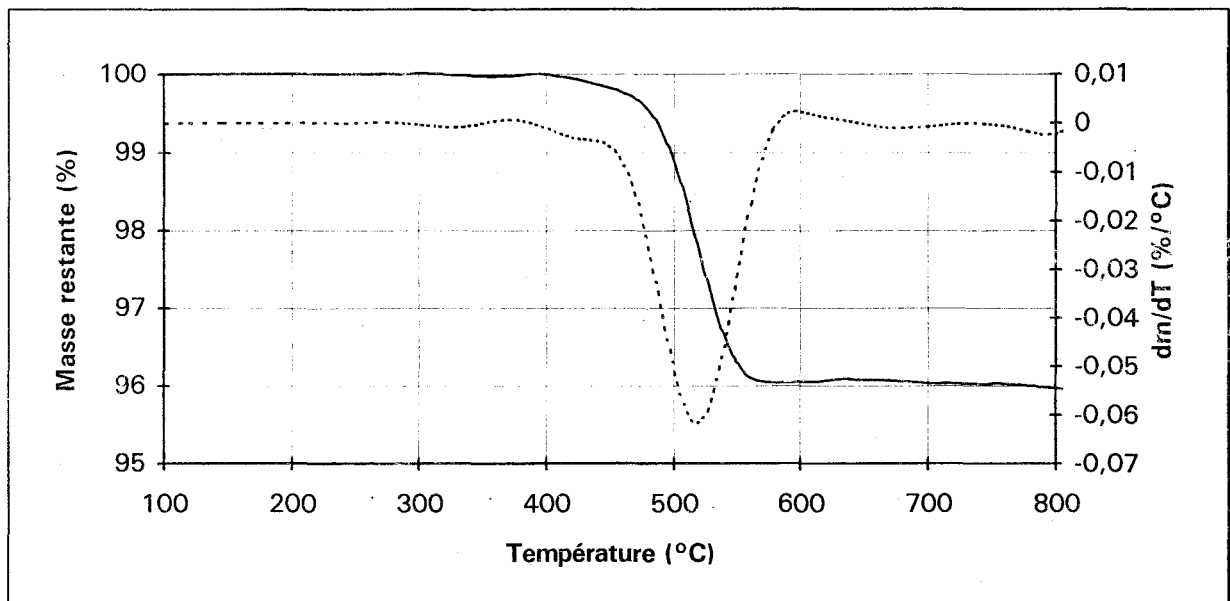


Figure 1.18 : Courbes TG (—) et DTG (···) du FB415.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BOUGHERARA, C. ; Rapport interne pour le projet ILFPO, 1995.
- [2] HOLLOWAY, L. R. ; Rubber Chem. Technol., 1988, **61**, 186-193.
- [3] HORNSBY, P. R. ; WATSON, C. L. ; Plastic and Rubber Processing and Applications, 1986, **6**, 169-175.
- [4] DELFOSSE, L. ; BAILLET, C. ; BRAULT, A. ; BRAULT, D. ; Polymer Degradation and Stability, 1989, **23**, 337-347.
- [5] COSTELLO, C. A. ; SCHULZ, D. N. ; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Interscience, New York, 4<sup>th</sup> edition, **7**, 349-381.
- [6] Mc NEILL, I. C. ; JAMIESON, A. ; TOSH, D. J. ; Mc CLUNE, J. J. ; European Polymer Journal, 1976, **12**, 305-312.
- [7] VOLLHARDT, K. P. C. ; « Traité de chimie organique », De Boeck-Wesmael, éd., Bruxelles, 1990.
- [8] Mc NEILL, I. C. ; AHMED, S. ; MEMETEA, L. ; Polymer Degradation and Stability, 1995, **47**, 423-433.
- [9] GARDNER, D. L. ; Mc NEILL, I. C. ; Journal of Thermal Analysis, 1969, **1**, 389-402.
- [10] MAURIN, M. B. ; DITTERT, L. W. ; HUSSAIN, A. A. ; Thermochemica Acta, 1991, **186**, 97-102.
- [11] TROITZSCH, J. ; International Plastics Flammability Handbook, Hanser Publishers, Munich, 1990.
- [12] DELBOURGO, R. ; MELLOTTÉE, H. ; Techniques de l'Ingénieur, {AM2}, A3170.
- [13] PIRARD, N. ; Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Licencié en Sciences Sanitaires, Université de Liège, 1981.
- [14] GANN, R. G. ; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Interscience, New York, 4<sup>th</sup> edition, **10**, 931-936.
- [15] KIRSCHBAUM, G. ; Flame Retardants '90, Elsevier Applied Science, 143-155.
- [16] PASTERNAK, M. ; ZINN, B. T. ; BROWNER, R. F. ; Combustion Science and Technology, 1982, **28**, 263-270.

- [17] HORNSBY, P. R. ; WATSON, C. L. ; Polymer Degradation and Stability, 1990, **30**, 73-87.
- [18] GREEN, J. ; Journal of Materials Science, 1983, **18**, 637-651.
- [19] KIM, M. G. ; DAHMEN, U. ; SEARCY, A. W. ; Journal of the American Ceramic Society, 1987, **70**, 146-154.
- [20] ROTHON, R. N. ; Eurofillers 1995, Mulhouse, France, sept. 95.
- [21] ROTHON, R. N. ; RYDER, A. M. ; BOURKE, A. G. ; EP 0 568 488 A2, 1993.
- [22] KALISKY, O. ; MUREINIK, R. J. ; WEISMANN, A. ; REZNIK, E. ; 4<sup>th</sup> Annual BCC Conference on Flame Retardancy, Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Stamford, Connecticut, 1993, 140-148.
- [23] MIYATA, S. ; IMAHASHI, T. ; ANABUKI, H. ; Journal of Applied Polymer Science, 1980, **25**, 415-425.
- [24] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. ; TELLER, E. ; Journal of the American Chemical Society, 1938, **60**, 309.
- [25] Norme NF X 11-621, nov. 1975.  
Détermination de l'aire massique (surface spécifique) des poudres par adsorption de gaz. Méthode B.E.T. : mesure volumétrique par adsorption d'azote à basse température.
- [26] RYCHLY, J. ; VESELY, K. ; GAL, E. ; KUMMER, M. ; JANCAR, J. ; RYCHLA, L. Polymer Degradation and Stability, 1990, **30**, 57-72.
- [27] ASHLEY, R. J. ; ROTHON, R. N. ; Plast. Rubber Compos. Process. Appl., 1991, **15**, 19-21.
- [28] HORNSBY, P. R. ; Fire and Materials, 1994, **18**, 269-276.
- [29] HORNSBY, P. R. ; WANG, J. ; COSSTICK, K. ; ROTHON, R. ; JACKSON, G. ; WILKINSON, G. ; Progress in Rubber and Plastics Technology, 1994, **10**, 204-220.
- [30] HORNSBY, P. R. ; Eurofillers 1995, Mulhouse, France, sept. 95.
- [31] WATSON, C. L. ; PhD Thesis, Brunel University, 1987.
- [32] SHEN, K. K. ; Plastics Compounding, 1988, Nov-Dec, 26-34.



- [33] TOUVAL, I. ; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Interscience, New York, 4<sup>th</sup> edition, 10, 936-954.
- [34] SMITH, R. A. ; Mc BROOM, R. B. ; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Interscience, New York, 4<sup>th</sup> edition, 4, 365-413.

*Chapitre 2 :*

**Dégradation thermique et combustion  
des polymères chargés**

## I- DÉGRADATION THERMIQUE DES POLYMÈRES CHARGÉS

La combustion des polymères est un processus complexe se déroulant en plusieurs étapes. La première correspond à une dégradation thermique du polymère qui conduit à la formation de produits de faibles masses moléculaires, souvent inflammables. Il apparaît donc indispensable d'étudier dans un premier temps la dégradation thermique des polymères chargés pour tenter de comprendre les mécanismes mis en jeu.

L'étude thermogravimétrique réalisée sur les hydroxydes seuls a montré que quatre des cinq composés étudiés présentent une étape de dégradation principale entre 290 et 440°C, avec une vitesse de dégradation maximale vers 390°C. Pour le composé Zer10m, la déshydratation commence à une température inférieure.

L'EVA pur commence à se dégrader à une température légèrement inférieure à celle de l'hydroxyde. La *figure 2.1* montre que la déshydratation de l'hydroxyde se fait dans le domaine de température qui correspond globalement à la première étape dans le processus de dégradation de l'EVA.

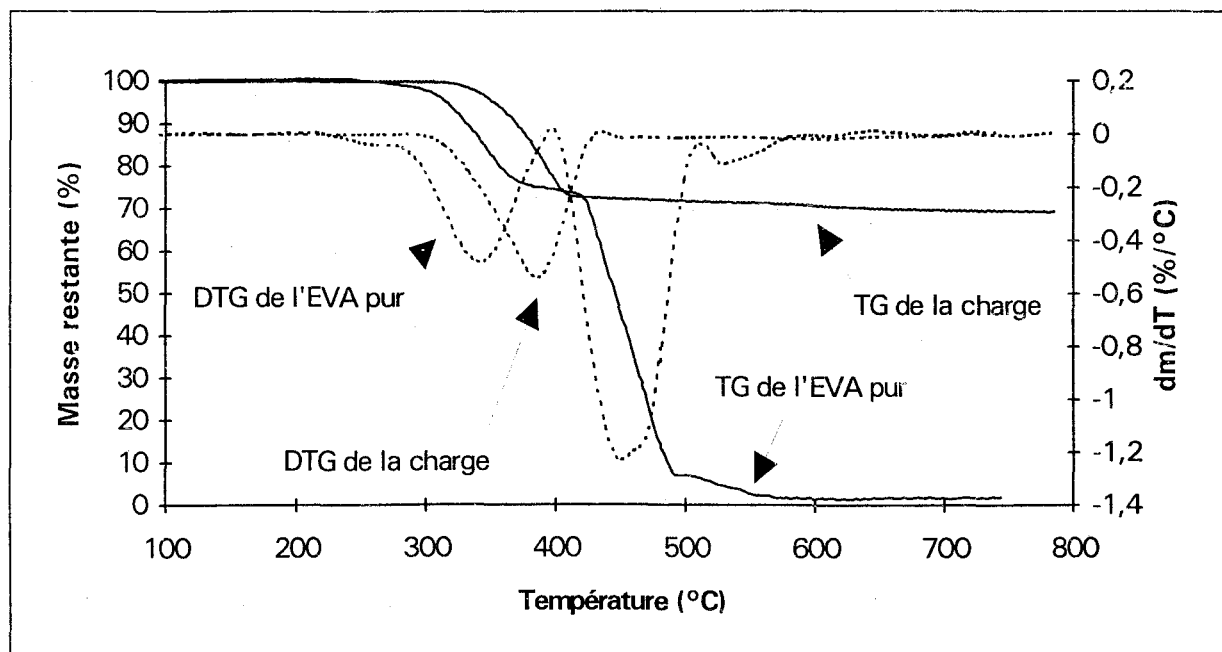


Figure 2.1 : Courbes TG et DTG de l'EVA pur et de l'Alc10, sous air.

Les courbes de perte de masse sont similaires quel que soit l'hydroxyde de magnésium utilisé. Les figures 2.2 à 2.5 présentent, à titre d'exemple, les thermogrammes (TG) et les dérivées premières des thermogrammes (DTG) pour l'EVA contenant l'hydroxyde de magnésium Zer60.

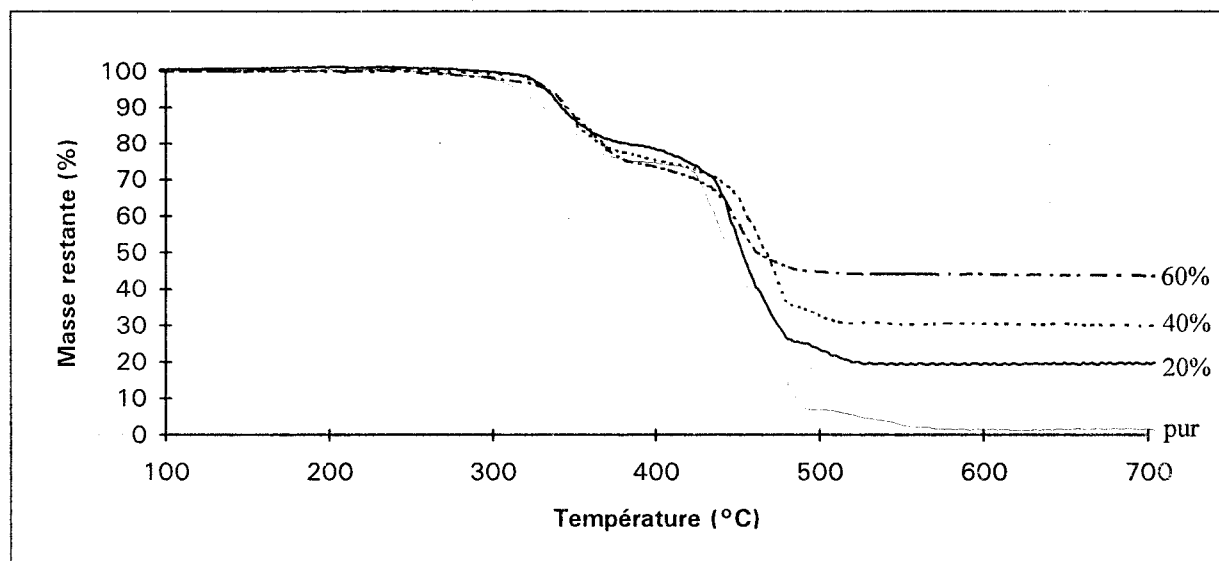


Figure 2.2 : TG de l'EVA contenant 20, 40 et 60% d'hydroxyde de magnésium.

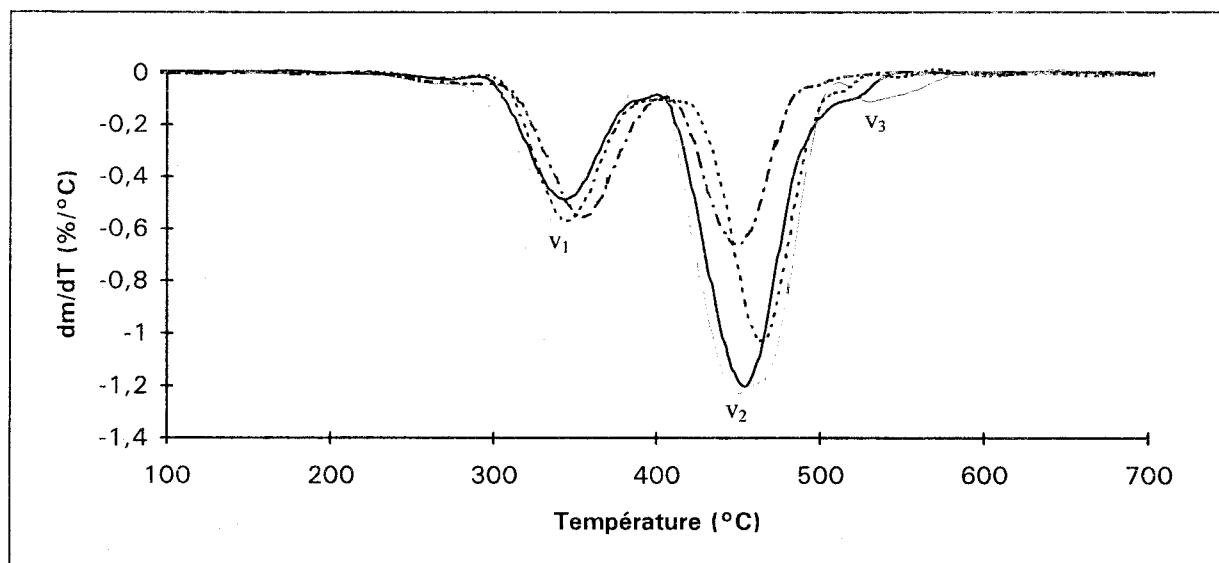


Figure 2.3 : DTG de l'EVA contenant 20, 40 et 60% d'hydroxyde de magnésium.

L'analyse des résultats permet de conclure que l'ajout de charge retarde légèrement le début de la première étape de dégradation. Par ailleurs, la vitesse de la deuxième étape diminue fortement et la troisième étape disparaît. Ceci est dû à l'effet de dilution de l'hydroxyde de magnésium.

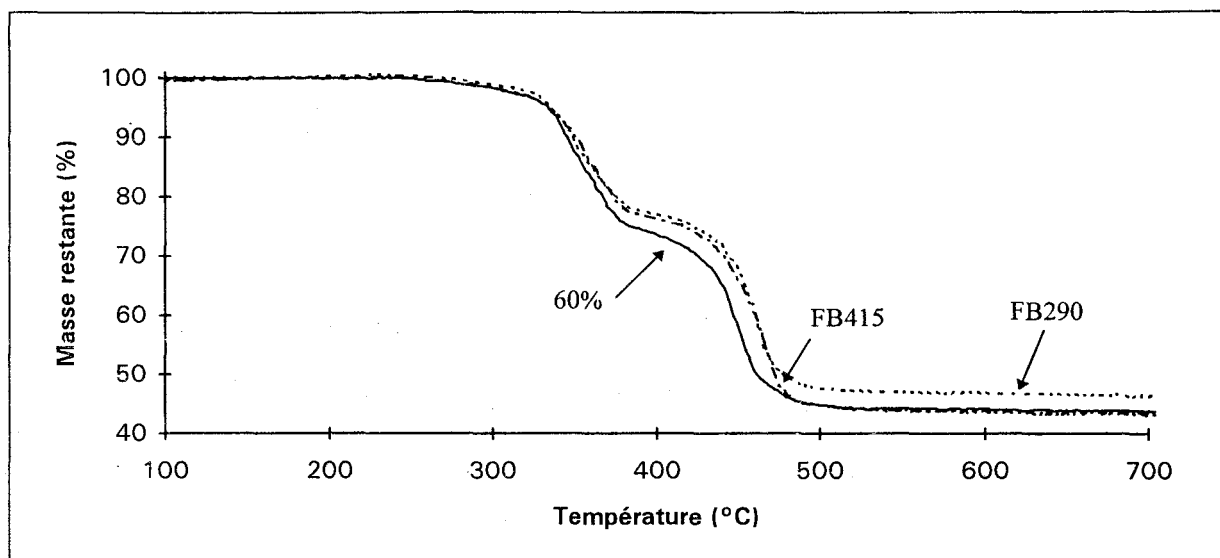


Figure 2.4 : TG de l'EVA contenant 60% d'hydroxyde de magnésium  
ou 53% d'hydroxyde de magnésium et 7% de borate de zinc.

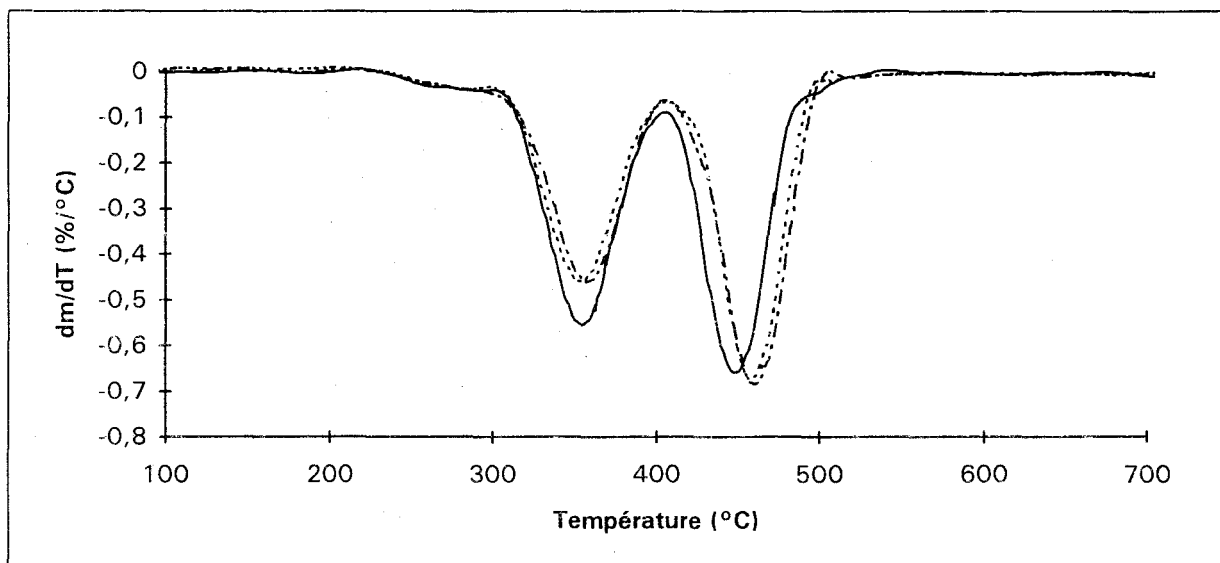


Figure 2.5 : DTG de l'EVA contenant 60% d'hydroxyde de magnésium  
ou 53% d'hydroxyde de magnésium et 7% de borate de zinc.

La présence des borates de zinc ne modifie pas sensiblement la dégradation par rapport à l'échantillon chargé à 60% d'hydroxyde de magnésium.

La figure 2.6 présente la courbe de perte de masse théorique, sur la base d'une dégradation individuelle des composants, superposée à la courbe expérimentale pour l'EVA contenant 60% d'hydroxyde de magnésium.

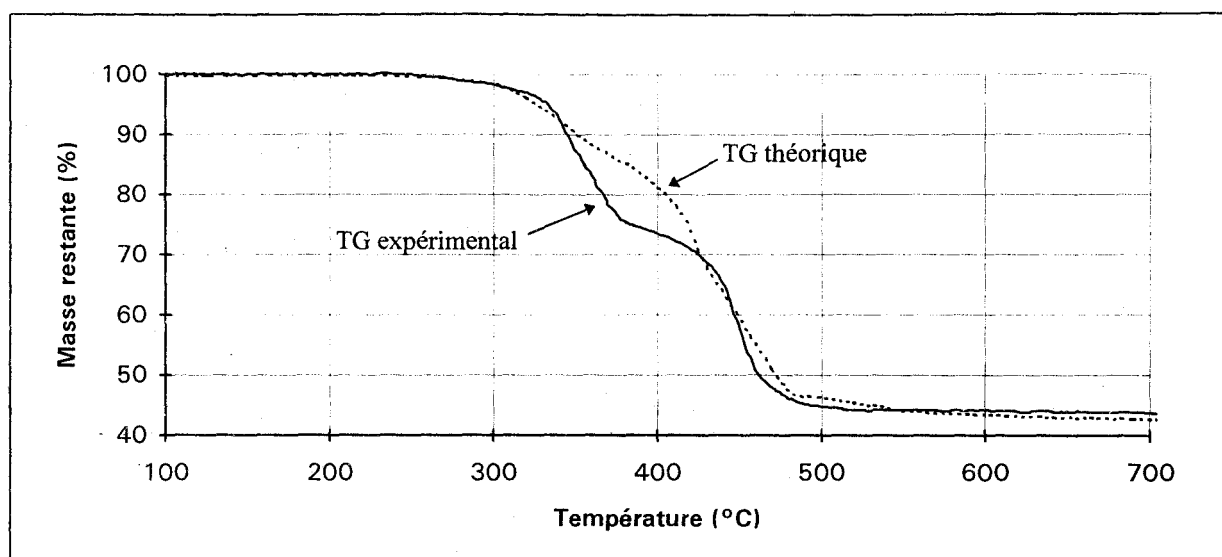
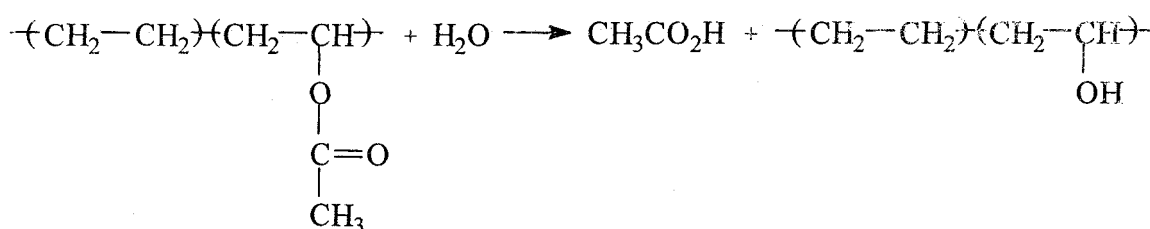


Figure 2.6 : TG pour l'EVA contenant 60% d'hydroxyde de magnésium, courbes théorique et expérimentale.

Les courbes montrent qu'il y a une interaction entre le polymère et la charge, la vitesse de perte de masse entre 340 et 380°C étant plus élevée que celle qui était prévisible. Ce phénomène est probablement dû à une hydrolyse de la fonction ester du polymère selon la réaction suivante [1] :



La thermogravimétrie est une technique intéressante pour étudier la décomposition thermique des polymères. Elle est néanmoins insuffisante pour simuler les conditions d'un feu car la présence d'une flamme au niveau de l'échantillon dans les conditions de l'analyse n'est pas prouvée. Il est donc indispensable d'utiliser d'autres méthodes pour évaluer la performance au feu de nos échantillons.

## II- EVALUATION DE LA RÉACTION AU FEU

Les échantillons ont été évalués à l'aide de deux essais d'inflammabilité : l'Indice d'Oxygène Limite (I.O.L.) et l'UL 94 vertical ; puis avec le calorimètre à cône.

### II.1- ESSAIS D'INFLAMMABILITÉ

#### II.1.1- Indice d'Oxygène Limite

Fenimore *et al* ont été les premiers à utiliser l'Indice d'Oxygène pour caractériser l'inflammabilité des plastiques et des textiles. Leurs travaux ont été publiés en 1966 [2]. Depuis l'Indice d'Oxygène, souvent appelé Indice d'Oxygène Limite, a été largement employé particulièrement dans le domaine de la câblerie. La mesure de l'I.O.L. est un essai normalisé [3]. L'indice est défini comme le pourcentage minimal d'oxygène, dans un mélange oxygène-azote, qui permet d'enflammer de petites éprouvettes verticales et d'entretenir au plus juste leur combustion dans des conditions spécifiées. L'appareil de mesure utilisé est représenté *figure 2.7*. Des éprouvettes de  $(100 \times 80 \times 3) \text{ mm}^3$  sont placées sur un support et enflammées par leur extrémité supérieure à l'aide d'un brûleur.

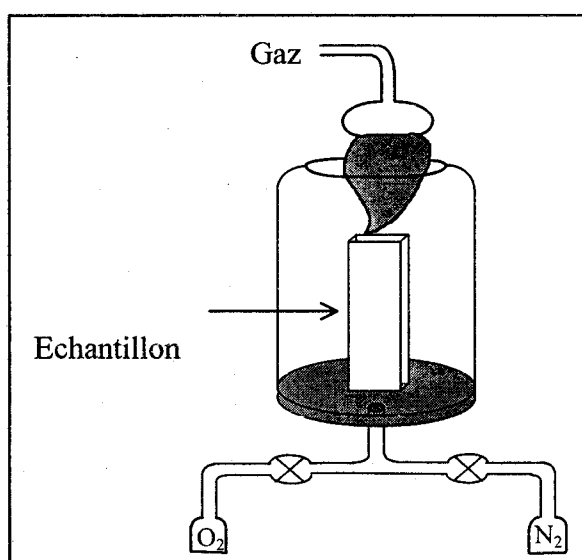


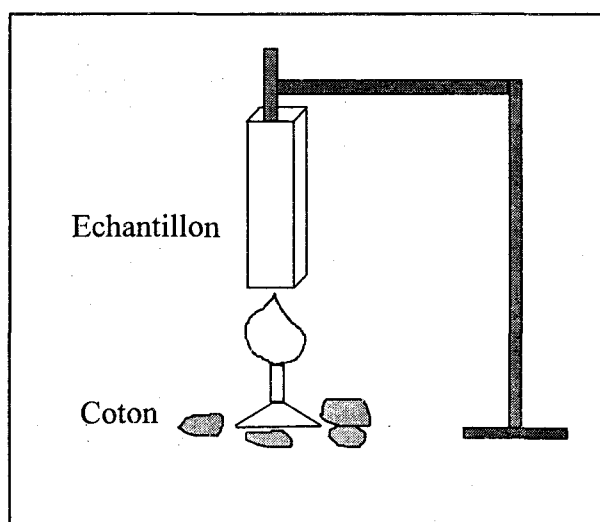
Figure 2.7 : Schéma de l'appareil de mesure des Indices d'Oxygène Limite (I.O.L.)

## II.1.2- UL 94 vertical

L'UL 94 vertical est un mode de classement établi par Underwriters Laboratories pour faciliter les transactions entre fabricants et utilisateurs de plastiques. Il s'agit d'une méthode de sélection préliminaire. Pour une application déterminée, le classement ainsi établi ne préjuge pas de la conformité du matériau essayé aux spécifications particulières de l'ensemble dans lequel il sera utilisé [4].

La réalisation de l'essai UL 94 vertical permet d'étudier la réaction au feu des plastiques sous forme de barreau. En particulier, il est possible d'observer la tendance des matériaux à goutter et à propager la flamme à l'environnement.

L'éprouvette, positionnée verticalement, est soumise à l'action d'un bec bunsen placé à son extrémité inférieure. L'essai s'effectue sur une série de cinq éprouvettes de  $(127 \times 12,7 \times 3) \text{ mm}^3$ . La flamme est appliquée deux fois dix secondes (deuxième application dès extinction de la flamme éventuelle due à la première inflammation). L'ensemble est schématisé *figure 2.8*.



*Figure 2.8 : Schéma du test UL 94 vertical.*



Les matériaux sont classés de V-0 à V-2 par ordre décroissant, ou non classés. Le *tableau 2.1* présente les conditions requises pour chaque classe.

Critères	V-0	V-1	V-2
Temps de combustion enflammée après chaque application de la flamme (en s)	≤ 10	≤ 30	≤ 30
Durée totale de combustion enflammée après les dix applications de la flamme (en s)	≤ 50	≤ 250	≤ 250
Combustion enflammée ou incandescente atteignant la fixation (127 mm)		NON	
Temps de combustion incandescente après la deuxième application de la flamme (en s)	≤ 30	≤ 60	≤ 60
Pour V-2 seul, combustion en test HB			≤ 102 mm

*Tableau 2.1 : Critères de classement pour le test UL 94 vertical.*

### II.1.3- Résultats et discussion

L'EVA pur présente un I.O.L. égal à 20 et est non classé selon le test UL 94 vertical. Le *tableau 2.2* présente les valeurs I.O.L. des mélanges étudiés, en fonction du pourcentage massique d'hydroxyde de magnésium. Les mélanges à 60% de charge sont classés V-0 selon le test UL 94 vertical, excepté celui contenant Zer10m qui est non classé.

Taux de charge (%)	Alc10	Alc7	Zer10	Zer10m	Zer60
20	22	22	23	22	22
40	23	22	24	22	25
60	39	36	38	31	32

*Tableau 2.2 : Valeurs I.O.L. des mélanges étudiés.*

L'analyse des résultats montre, en accord avec la littérature [5-7], la nécessité de travailler à des taux de charge de l'ordre de 60% pour améliorer de façon significative la performance au feu. La morphologie de l'hydroxyde semble avoir une importance significative puisque ce sont les poudres les mieux dispersées qui présentent les I.O.L. les plus élevés. L'écart d'I.O.L. observé entre l'EVA chargé avec Zer10 et l'EVA chargé avec Zer10m montre l'influence négative de la phase organique utilisée comme traitement de surface de la charge. Ce traitement de surface représente en effet une quantité de combustible supplémentaire. De plus, en diminuant la viscosité du mélange, il peut réduire la « ténacité » du résidu minéral l'empêchant ainsi de protéger le substrat [8-9].

Durant les mesures d'I.O.L., le comportement des échantillons diffère :

- Le polymère pur brûle avec une flamme vive, dégage des fumées noires et coule (à la façon d'une bougie). Après extinction le résidu a un aspect goudronneux.
- Le polymère chargé brûle avec une flamme moins vive, ne coule pas et ne dégage pas ou peu de fumées noires. Il apparaît dans ce cas un phénomène d'incandescence dont l'importance augmente avec le taux de charge. A 60%, la flamme est très faible et l'incandescence très prononcée. Après extinction, le résidu est une cendre minérale blanche ou grise majoritairement constituée d'oxyde de magnésium.

### *Influence des borates*

La substitution de 7% d'hydroxyde de magnésium par 7% de borate de zinc ne modifie pas le classement UL 94 : les mélanges contenant Alc10, Alc7, Zer10 ou Zer60 restent classés V-0 et le mélange contenant Zer10m reste non classé.

Les valeurs I.O.L. obtenues sont rassemblées dans le *tableau 2.3* et montrent que l'utilisation des borates n'a pas d'influence significative sur ce paramètre.

Taux de charge	Alc10	Alc7	Zer10	Zer10m	Zer60
60%	39	36	38	31	32
53% + 7% FB290	38	37	36	33	34
53% + 7% FB415	41	36	36	34	34

Tableau 2.3 : Valeurs I.O.L. des mélanges contenant les borates de zinc.

L'essai UL 94 vertical est une bonne simulation d'une source d'incendie mais il n'est valable que sur des échantillons de petite taille [10]. La mesure de l'I.O.L. est facile à réaliser et présente une bonne répétabilité. La méthode est donc extrêmement utile comme instrument de contrôle de qualité. Cependant, l'échantillon y brûle du haut vers le bas. Or cette configuration ne se rencontre pas fréquemment dans les situations réelles d'incendie. De nombreux auteurs [5, 11-13] soulignent que l'I.O.L. est insuffisant pour prédire la performance au feu d'un matériau, principalement pour les raisons suivantes :

- Le transfert de chaleur de la flamme au substrat est anormalement faible dans cette configuration où l'échantillon brûle par son sommet.
- L'effet de « dripping » a une importance considérable et affecte fortement l'I.O.L. dans le cas des thermoplastiques. En effet, certains polymères coulent facilement quand ils sont exposés à la flamme. Ce phénomène de coulage retire de l'énergie de la zone de combustion, ce qui peut conduire à une surestimation de l'I.O.L.

La réglementation oriente actuellement la normalisation vers des essais de réaction au feu moins empiriques qui permettent d'accéder à des paramètres physico-chimiques plus représentatifs du comportement d'un matériau. Le calorimètre à cône est l'un des appareils permettant d'accéder à ces paramètres.

## II.2- LE CALORIMÈTRE À CÔNE

### II.2.1- Généralités

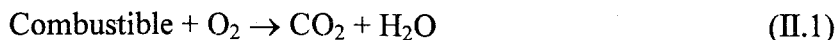
L'une des premières questions à se poser à propos du danger présenté par un incendie est « quelle est la taille du feu ? ». Jusqu'à une période récente, il n'existait aucun moyen de poser ou de répondre à cette question de façon quantitative. Le débit calorifique apparaît actuellement comme le paramètre le plus représentatif pour quantifier la taille d'un incendie.

Développé dans les années 80, le calorimètre à cône est l'un des appareils permettant d'avoir accès à ce paramètre. Reconnu sur le plan international, il fait l'objet de la norme ASTM E 1354-90 et de la norme ISO 5660 [14-15].

L'essai permet une caractérisation des phénomènes liés au feu (inflammabilité, débit calorifique, opacité des fumées, etc). Effectué en conditions « quasi-réelles », il s'affranchit des difficultés inhérentes aux méthodes calorimétriques classiques. En effet, il est basé sur le principe de la calorimétrie par consommation d'oxygène.

Ce principe repose sur les découvertes de Thornton qui montra dès 1917 que pour un grand nombre de liquides et de gaz la quantité de chaleur dégagée rapportée à la masse d'oxygène consommée est une constante E. Plus récemment Huggett [16-17] reprit ces travaux et étendit la relation à la plupart des matériaux combustibles, naturels ou synthétiques, utilisés dans la construction. Ses expériences lui permirent de montrer que la constante E, souvent appelée constante de Huggett, a une valeur moyenne de  $13,1 \text{ kJ.kg}^{-1}$ , à 5% près.

Pour une réaction du type :



la relation d'Huggett peut s'écrire :

$$q = \Delta H_c \times m_{comb} = E \times m_{O_2} \quad (\text{II.2})$$

où  $q$  est la chaleur mise en jeu,

$\Delta H_c$  est la chaleur massique de combustion en  $\text{kJ.kg}^{-1}$ ,

$m_{comb}$  est la masse de combustible en kg,

$m_{O_2}$  est la masse d'oxygène en kg,

$E$  est la constante d'Huggett.

Il apparaît alors 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 au temps le débit calorifique  $q'$  :

$$q' = E \times \frac{d(m_{O_2})}{dt} \quad (\text{II.3})$$

Le R.H.R. (Rate of Heat Release), accessible avec le calorimètre à cône, correspond au débit calorifique rapporté à l'aire ( $A$ ) de la face de l'échantillon soumise à une irradiance externe :

$$R. H. R. = \frac{q'}{A} \quad (\text{II.4})$$

Cette irradiance, ajustable entre 0 et  $100 \text{ kW.m}^{-2}$ , est émise par un cône tronqué de manière à ne pas perturber la flamme. Le calorimètre à cône permet de travailler en système ouvert et donc de se rapprocher des conditions d'un incendie. En outre l'appareillage autorise l'acquisition simultanée et en dynamique de données complémentaires telles que la perte de masse, l'opacité des fumées, la quantité de suies formées et la teneur en CO et CO<sub>2</sub> des gaz de combustion.

## II.2.2- Conditions expérimentales

Un schéma de l'appareil est présenté *figure 2.9*. Les échantillons sont testés sous forme de plaques de  $(100 \times 100 \times 3) \text{ mm}^3$  dans les conditions suivantes :

- orientation horizontale,
- débit d'extraction des produits de combustion égal à  $0,024 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- inflammation provoquée par une bougie électrique,

L'essai est arrêté dès que le taux d'oxygène est revenu à sa valeur initiale.

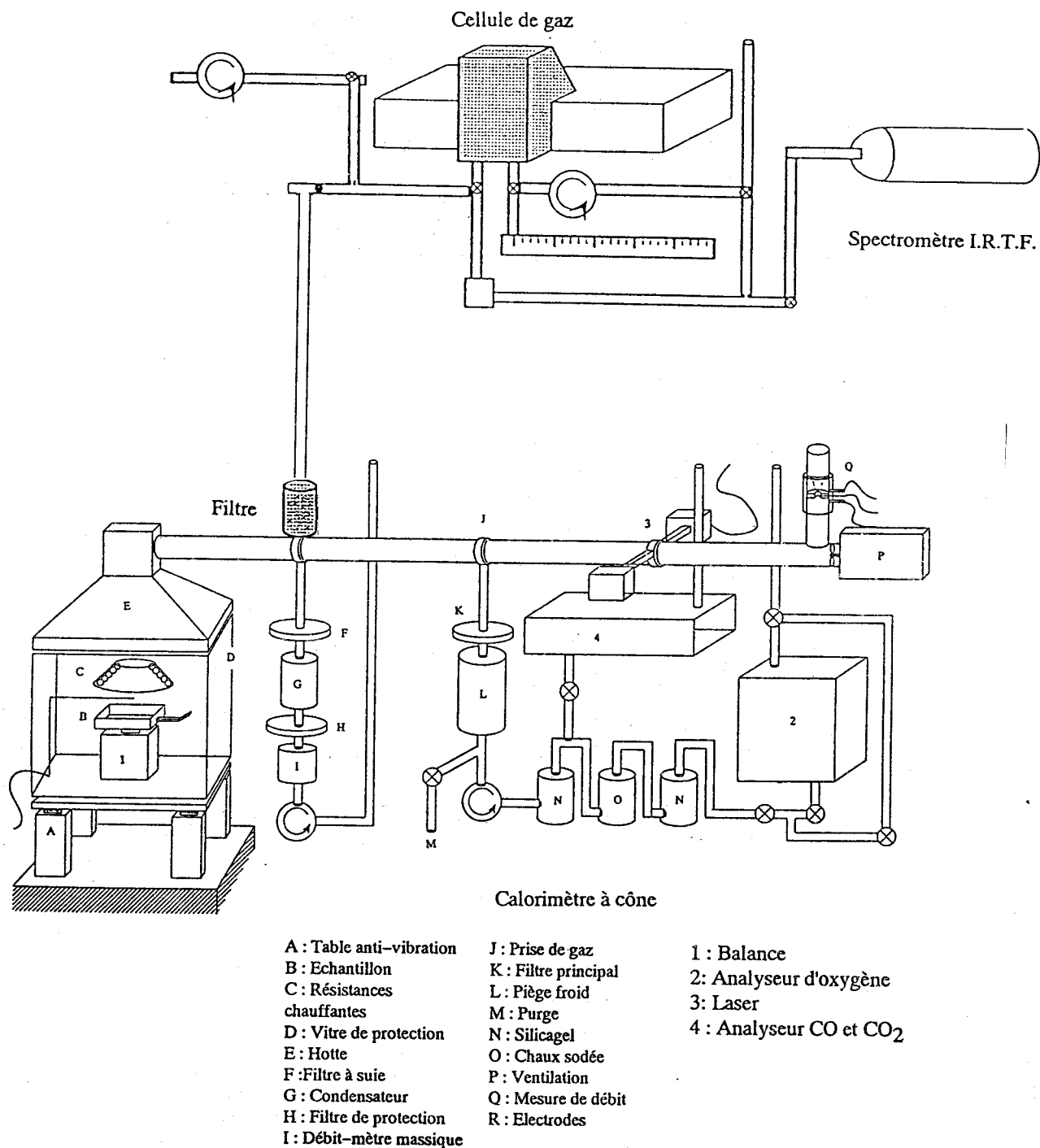


Figure 2.9 : Schéma du système couplé calorimètre à cône/spectromètre IRTF.

L'EVA pur est testé sous trois irradiances :

- $25 \text{ kW.m}^{-2}$  : Cette valeur a été retenue car elle est souvent associée au débit calorifique dégagé au début d'un incendie. Elle peut être considérée comme la simulation d'un « feu couvant ».
- $50 \text{ kW.m}^{-2}$  : Il s'agit de l'irradiance la plus communément utilisée car elle est représentative d'un incendie déclaré dans un local ventilé.
- $75 \text{ kW.m}^{-2}$  : La température des gaz dans un incendie à son apogée peut excéder  $1000^\circ\text{C}$ . Ceci correspond à une irradiance de l'ordre de  $150 \text{ kW.m}^{-2}$ . La réalisation d'essais dans des conditions aussi extrêmes n'est pas indispensable mais une irradiance de  $75 \text{ kW.m}^{-2}$  permet de simuler l'allumage du matériau après le flashover [18].

Les deux mesures les plus importantes du danger occasionné par un incendie sont :

- le temps nécessaire pour atteindre des conditions intenable (traduisant le danger pour des occupants proches),
- la toxicité totale (traduisant le danger pour les occupants plus éloignés).

Le R.H.R. est la variable essentielle car elle permet de contrôler la vitesse à laquelle des conditions intenable apparaissent. Le premier objectif est donc de prévoir l'intensité du pic de R.H.R. en vraie grandeur (qui est reliée au danger maximum) à travers des mesures obtenues à petite échelle, en particulier au calorimètre à cône.

Les maxima de R.H.R. des différents matériaux constituant une charge combustible ne sont pas atteints en même temps [19]. Il n'est donc pas possible de relier le maximum de R.H.R. d'un matériau testé au calorimètre à cône au maximum de R.H.R. d'une charge combustible mesuré en vraie grandeur.

Par contre, des calculs statistiques ont montré que la moyenne des valeurs de R.H.R. calculée 180 s après l'allumage d'un échantillon testé au calorimètre à cône était reliée à l'intensité maximum du R.H.R. mesurée en vraie grandeur. En conclusion, sont prises en référence dans la suite de cette étude la valeur maximum du R.H.R. ( $R.H.R._{max}$ ) et la valeur moyenne obtenue 180 s après allumage ( $R.H.R._{180}$ ).

Les autres paramètres discutés dans ce chapitre sont:

- Le temps d'allumage,  $t_{ig}$  (Ignition Time).
- La chaleur totale dégagée en kJ ou T.H.E. (Total Heat Release), obtenue par intégration du R.H.R. sur la durée de l'essai.
- La chaleur effective de combustion en  $MJ.kg^{-1}$  ou E.H.C. (Effective Heat of Combustion), calculée à partir du R.H.R. instantané et de la vitesse de perte de masse. La chaleur théorique de combustion d'un matériau est mesurée en bombe calorimétrique. La valeur d'E.H.C. sera en général plus faible car le cône est un système ouvert et le procédé n'est pas adiabatique. Pour de nombreux matériaux simples (polypropylène et polyméthacrylate de méthyle par exemple), cette valeur est à peu près constante au cours de la combustion mais pour d'autres il apparaît des variations : cela signifie que la composition du substrat se modifie (carbonisation par exemple) [20].

## II.2.3- Résultats et discussion

### II.2.3.1- Cas de l'EVA pur

Trois essais ont été réalisés pour chaque irradiance, ce qui nous a permis de vérifier que la répétabilité était satisfaisante.



La courbe de R.H.R. de l'EVA se caractérise par un seul pic, précédé d'un épaulement. Ce profil de courbe a été observé pour de nombreux thermoplastiques [21]. La *figure 2.10* présente la courbe de R.H.R. de l'EVA pur obtenue sous une irradiance de  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ .

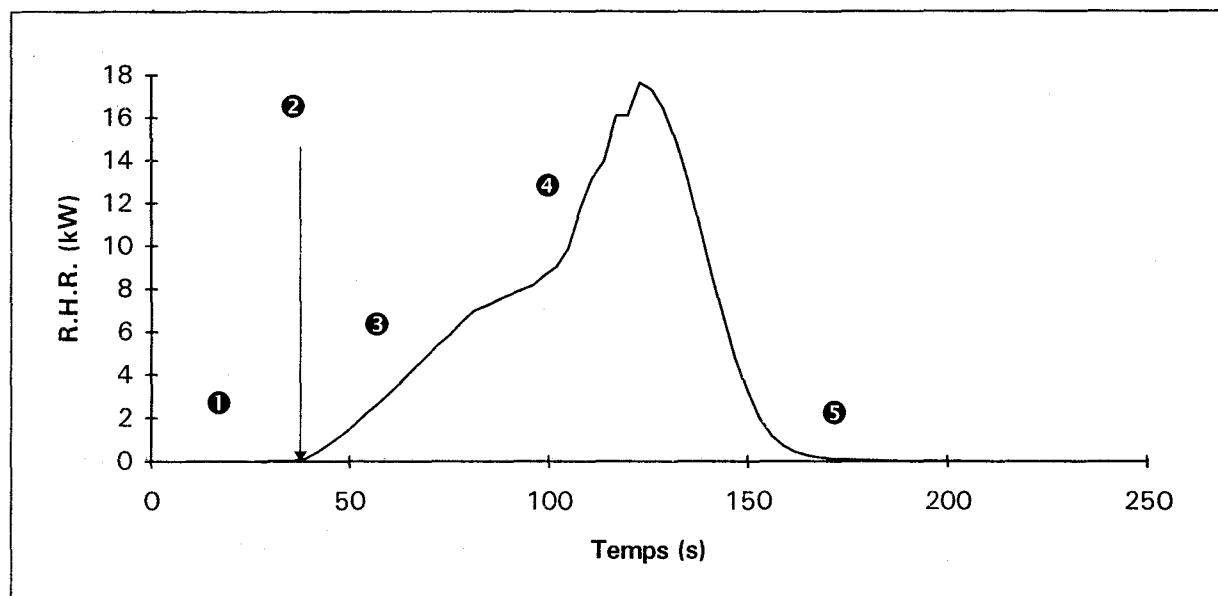


Figure 2.10 : Courbe de R.H.R. de l'EVA pur sous une irradiance de  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ .

- ① Avant l'allumage il y a formation et accumulation des gaz de pyrolyse.
- ② Inflammation du matériau.
- ③ Le R.H.R. augmente. A ce stade, il y a « compétition » entre l'énergie apportée par la source de chaleur externe et la combustion des gaz d'une part et la fusion endothermique du polymère d'autre part [22].
- ④ Quand tout le polymère est fondu, il n'y a plus d'effet modérateur sur le R.H.R. On observe alors une rupture de pente et le R.H.R. augmente rapidement avant d'atteindre un maximum.
- ⑤ Après une décroissance rapide du R.H.R., l'échantillon s'éteint.

Le *tableau 2.4* rassemble les données du calorimètre à cône pour l'EVA pur testé sous trois irradiances.

Irradiance (kW.m <sup>-2</sup> )	Temps d'allumage t <sub>ig</sub> (s)	R.H.R. <sub>max</sub> (kW.m <sup>-2</sup> )	t <sub>RHRmax</sub> (s)	R.H.R. <sub>180</sub> (kW.m <sup>-2</sup> )	T.H.E. (kJ)	E.H.C. moyenne (MJ.kg <sup>-1</sup> )
25	132	940,9	237	502,2	907,2	35,2
50	43	1757,3	126	508,6	915,5	36,4
75	17	1926,5	105	641,0	1153,9	37,0

Tableau 2.4 : Données du calorimètre à cône pour l'EVA pur sous trois irradiances.

Le temps d'allumage et le temps nécessaire pour atteindre le R.H.R.<sub>max</sub> diminuent fortement quand l'irradiance augmente, mais l'intervalle entre ces deux valeurs reste à peu près constant.

Le R.H.R.<sub>max</sub> est multiplié par deux quand l'irradiance passe de 25 à 50 kW.m<sup>-2</sup>. Il augmente ensuite faiblement quand l'irradiance atteint 75 kW.m<sup>-2</sup>. Ceci indique qu'il y a un maximum de R.H.R. intrinsèque pour le matériau.

Le T.H.E. est identique à 25 et 50 kW.m<sup>-2</sup> mais augmente à 75 kW.m<sup>-2</sup>. On observe donc une différence d'évolution des R.H.R.<sub>max</sub> et des T.H.E. Par contre, l'évolution des T.H.E. et des R.H.R.<sub>180</sub> est identique.

La valeur moyenne d'E.H.C. est constante quelle que soit l'irradiance, ce qui signifie que le mode de dégradation n'est pas modifié. Ce résultat, proposé par Gandhi *et al* [23], était prévisible pour un matériau pur.

### II.2.3.2- Cas de l'EVA chargé

Le tableau 2.5 rassemble les principales données du calorimètre à cône en fonction du type d'hydroxyde. Les échantillons sont testés sous une irradiance de 50 kW.m<sup>-2</sup>. Les courbes de R.H.R. pour les échantillons Alc10, Alc7, Zer10 et Zer60 sont sensiblement identiques. La

figure 2.11 donne à titre d'exemple celle obtenue pour la référence Alc10. Par contre, l'échantillon Zer10m a une évolution différente qui est présentée figure 2.12.

Type de charge	Taux de charge (%)	Masse (g)	$t_{ig}$ (s)	R.H.R. <sub>max</sub> (kW.m <sup>-2</sup> )	$t_{RHRmax}$ (s)	R.H.R. <sub>180</sub> (kW.m <sup>-2</sup> )	T.H.E. (kJ)	E.H.C. <sub>moy</sub> (MJ.kg <sup>-1</sup> )
Alc10	20	36,5	46	777,6	168	532,9	961,0	30,3
	40	41,9	56	512,1	228	429,1	817,4	27,1
	60	48,8	69	315,3	129	250,7	726,3	26,1
Alc7	20	36,2	35	744,0	156	511,4	924,9	29,4
	40	42,9	46	609,7	192	457,3	836,3	27,2
	60	53,7	58	259,9	117	206,6	697,4	22,5
Zer10	20	36,3	49	865,4	183	528,8	955,0	30,6
	40	43,5	53	673,7	213	454,4	852,6	27,1
	60	48,4	67	336,9	336	215,5	706,7	24,4
Zer10m	20	35,6	44	774,1	117	523,3	948,8	30,3
	40	41,4	43	560,2	96	454,6	846,5	27,2
	60	44,7	43	346,1	102	290,3	623,4	22,8
Zer60	20	35,3	48	712,2	111	517,5	936,3	30,9
	40	40,8	51	492,6	132	410,2	792,8	26,7
	60	48,6	62	271,1	363	195,6	727,1	24,4

Tableau 2.5 : Données du calorimètre à cône pour l'EVA contenant les différents types d'hydroxyde.

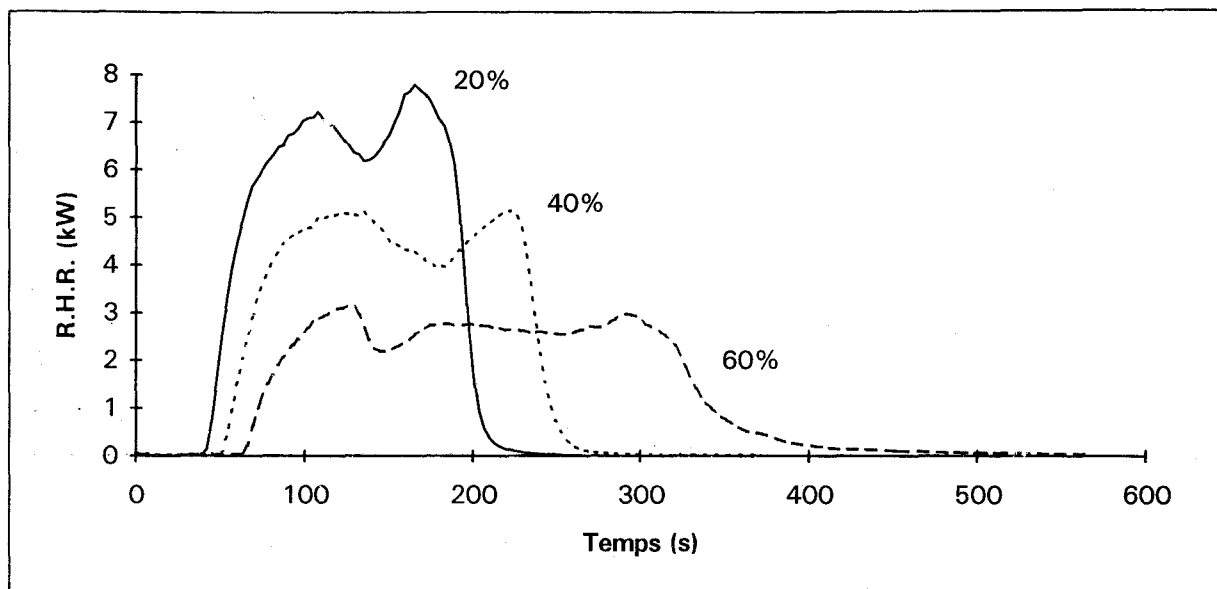


Figure 2.11 : Courbes de R.H.R. pour l'EVA contenant Alc10, sous une irradiance de  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ .

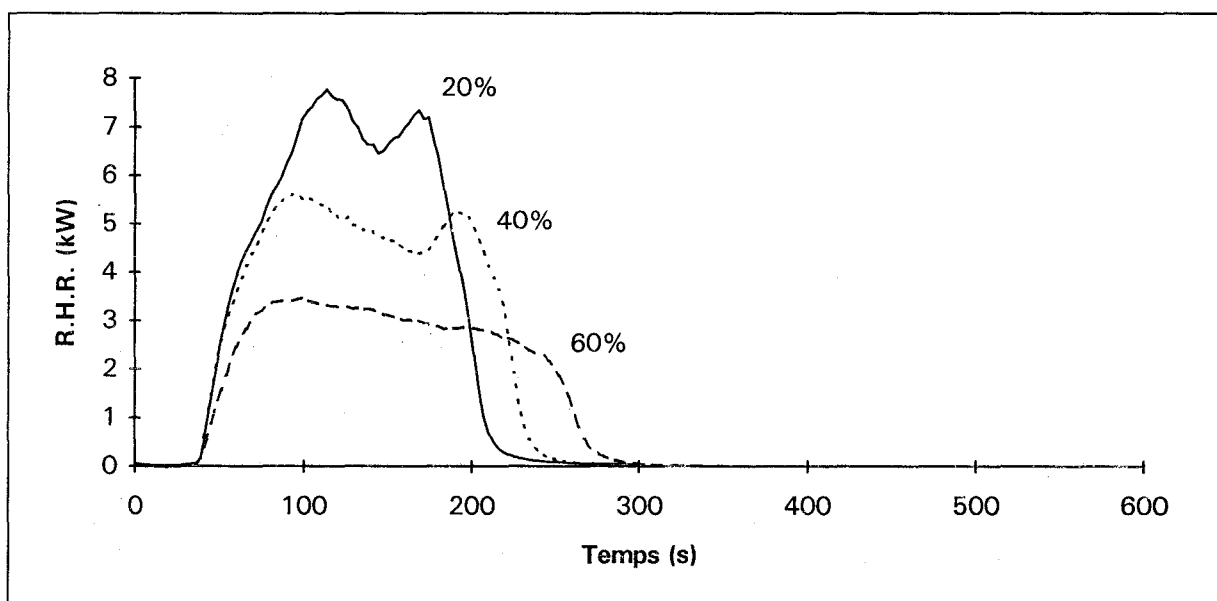


Figure 2.12 : Courbes de R.H.R. pour l'EVA contenant Zer10m, sous une irradiance de  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ .

La figure 2.13 présente l'évolution du  $\text{R.H.R.}_{180}$  en fonction de la quantité d'hydroxyde de magnésium. On constate une diminution de ce paramètre au-delà de 20% de charge, diminution qui s'accélère avec l'accroissement du taux de charge. L'observation de l'évolution du  $\text{R.H.R.}_{180}$  confirme donc la nécessité de travailler à un taux de charge de l'ordre de 60% pour améliorer de façon significative la performance au feu, résultat qui avait été précédemment démontré par les mesures d'I.O.L.

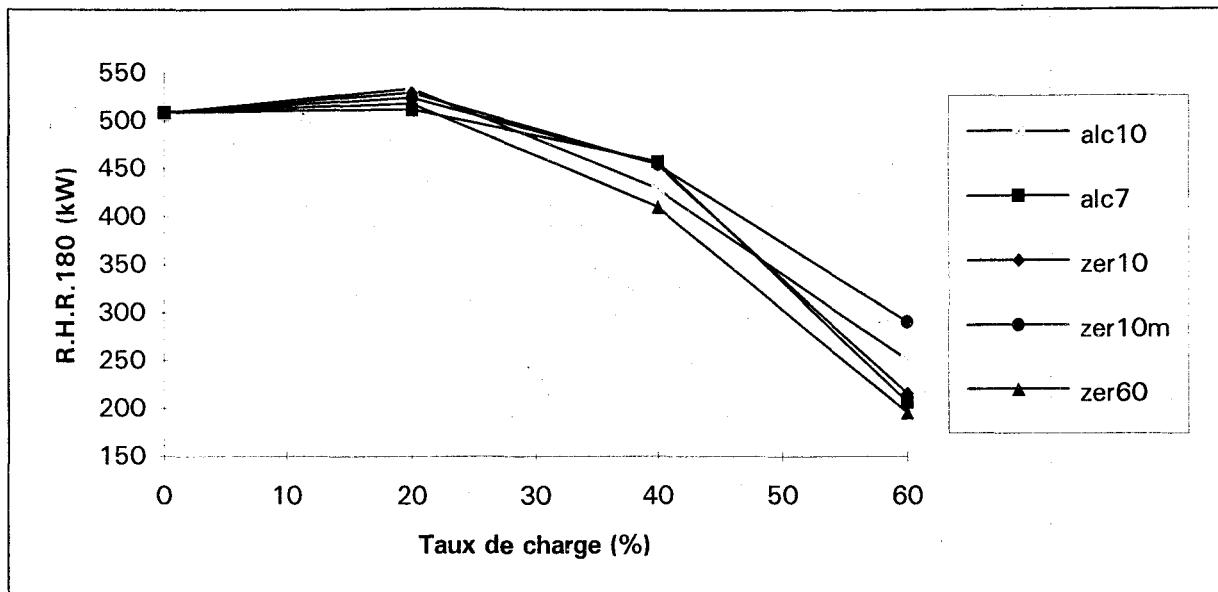


Figure 2.13 : Evolution du R.H.R.<sub>180</sub> en fonction du taux de charge.

La figure 2.14 présente la courbe de R.H.R. de l'EVA pur, celle de l'échantillon à 60% d'Alc7 (représentatif des quatre charges non traitées) et celle de l'échantillon à 60% de Zer10m.

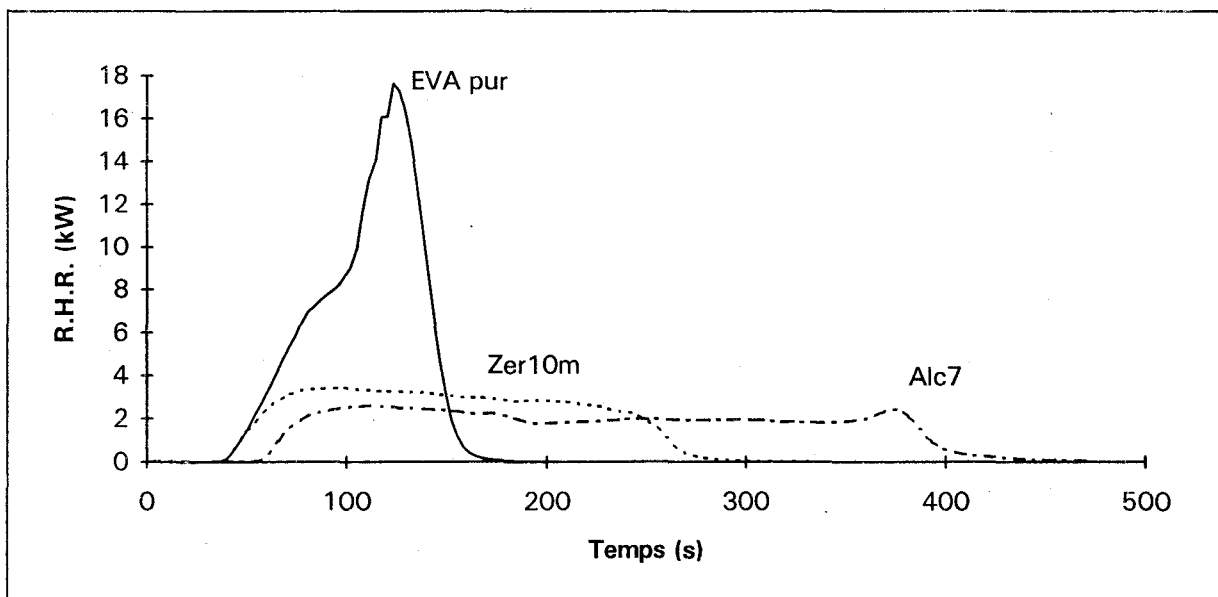


Figure 2.14 : Superposition de la courbe de R.H.R. de l'EVA pur avec celle de l'échantillon à 60% d'Alc7 et celle de l'échantillon à 60% de Zer10m.

### *Cas des hydroxydes Alc10, Alc7, Zer10 et Zer60*

Par rapport à la courbe de R.H.R. de l'EVA pur, on observe les phénomènes suivants :

- Un délai à l'inflammation (+ 50% en moyenne).
- Une limitation considérable du R.H.R., donc une moindre tendance du matériau à propager l'incendie.
- Un allongement de la durée de combustion.
- Une faible augmentation en fin d'essai.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette évolution :

- i)* Un effet de dilution par ajout d'une quantité importante de charge.
- ii)* Un effet endothermique lié à la réaction de déshydratation.
- iii)* Un effet de dilution en phase gazeuse par libération d'eau.

Différents travaux, en particulier ceux réalisés par Herbert [24], montrent que l'utilisation de charges non hydratées (par exemple l'oxyde de magnésium ou la craie) ne conduit pas à une diminution importante du R.H.R. La déshydratation endothermique est donc le phénomène prépondérant.

L'augmentation du R.H.R. observée en fin d'essai est attribuable soit à la combustion des produits de dégradation du polymère se produisant quand la déshydratation de la charge est complète [24], soit à un back-effect. Ce back-effect pourrait être dû à la réflexion du support (feuille d'aluminium) ou à l'incandescence de l'oxyde de magnésium.

### *Cas de l'hydroxyde Zer10m (traité en surface)*

- Il n'y a pas de délai à l'inflammation.
- L'allongement de la durée de combustion est moins important que pour les autres charges.

Deux hypothèses peuvent expliquer ces résultats :

- i) La répartition de la charge (présence d'agglomérats).
- ii) Le traitement de surface.

L'étude morphologique a montré que les hydroxydes de magnésium Zer10 et Zer60 présentaient aussi des agglomérats. Ces échantillons entraînant un délai à l'inflammation par rapport à l'EVA pur, la différence de comportement observée pour Zer10m serait plutôt attribuable au traitement de surface, produit organique combustible.

### II.2.3.3- Influence des borates de zinc

La présence de borate de zinc n'a pas d'influence sur le temps d'allumage. Par contre elle entraîne une diminution du  $R.H.R._{max}$  et du  $R.H.R._{180}$ . Le *tableau 2.6* et la *figure 2.15* donnent l'exemple du mélange contenant Zer60.

Echantillon	$t_{ig}$ (s)	$R.H.R._{max}$ (kW.m <sup>-2</sup> )	$t_{R.H.R._{max}}$ (s)	$R.H.R._{180}$ (kW.m <sup>-2</sup> )
EVA + 60% Zer60	62	271,1	353	195,6
EVA + 53% Zer60 + 7% FB290	59	187,0	108	144,6
EVA + 53% Zer60 + 7% FB415	57	201,0	102	154,5

*Tableau 2.6 : Influence des borates de zinc sur le R.H.R.*

L'incorporation des borates de zinc permet d'allonger la durée de la combustion et de réduire la valeur du deuxième pic de R.H.R. La disparition de ce pic peut s'expliquer par la formation, à température élevée, d'un revêtement vitreux supposé protéger le substrat [25-26].

Il n'y a pas de tendance globale à l'augmentation ou à la diminution du T.H.E. et de l'E.H.C.

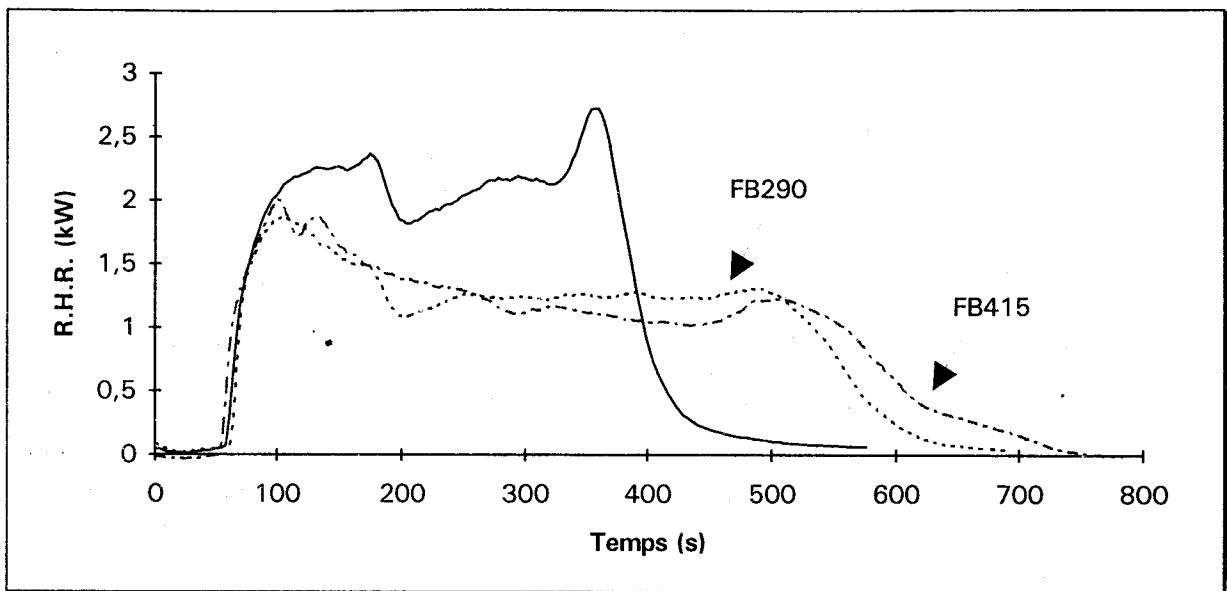


Figure 2.15 : Influence des borates de zinc sur le R.H.R.



### III- ESSAIS EN SEMI-VRAIE GRANDEUR

L'évaluation d'un matériel électrique se fait généralement en trois étapes [27] :

- essais sur matériaux,
- essais en semi-vraie grandeur (maquette représentative du matériel ou d'éléments de matériel),
- essais en vraie grandeur sur matériel complet.

Les câbles électriques sont des produits très hétérogènes, à la fois dans leurs composants et dans leurs fonctions. Les essais sur matériaux ne sont pas suffisants pour décrire de manière complète le comportement au feu du câble entier. Il apparaît nécessaire de réaliser des essais en semi-vraie grandeur : trois types de câbles différents ont donc été testés au calorimètre à cône :

- Une référence commerciale dont la gaine extérieure est un polymère sans halogène.
- Une référence avec gaine extérieure en PVC.
- Un prototype dont la gaine extérieure est un mélange à base d'EVA et d'hydroxyde de magnésium.

Les câbles sont découpés en pièces de 10 cm et alignés dans le porte-échantillon. L'étude est réalisée selon les conditions opératoires précédemment décrites. Le *tableau 2.7* rassemble les données du calorimètre à cône obtenues pour cette série d'essais.

Echantillon	Temps d'allumage $t_{ig}$ (s)	R.H.R. <sub>max</sub> (kW.m <sup>-2</sup> )	$t_{R.H.R.max}$ (s)	R.H.R. <sub>180</sub> (kW.m <sup>-2</sup> )	T.H.E. (kJ)
Réf. com.	54	149,2	282	109,0	2648
Câble PVC	18	227,2	51	194,7	1160
Prototype (Mg(OH) <sub>2</sub> )	56	167,5	96	136,7	1602

*Tableau 2.7 : Données du calorimètre à cône pour les trois types de câbles testés sous une irradiance de 50 kW.m<sup>-2</sup>.*

La durée de combustion de la référence commerciale et du prototype, évalués sous forme de câbles, est très longue (plus de trente minutes) par rapport à celle observée pour les matériaux constituant la gaine extérieure (environ dix minutes pour un échantillon à 60% d'hydroxyde de magnésium). Ces deux produits ne sont pas déformés durant l'essai. Les câbles en PVC brûlent beaucoup plus rapidement (environ quinze minutes) et surtout se déforment de façon spectaculaire. Cette déformation est un facteur de risque supplémentaire en situation d'incendie, puisqu'elle pourra provoquer l'inflammation par contact de matériaux situés à proximité.

La comparaison des résultats obtenus au calorimètre à cône pour les deux types de câbles sans halogène (la référence commerciale et le prototype) par rapport aux câbles en PVC, montre que :

- Le temps d'allumage augmente (il est multiplié par trois).
- Le R.H.R.<sub>max</sub> et le R.H.R.<sub>180</sub> sont nettement améliorés.
- Le T.H.E. semble augmenter mais il s'agit d'une valeur intégrée sur la durée de la combustion. Celle-ci étant deux fois moindre pour les câbles en PVC, cette augmentation n'est pas nécessairement représentative.

La comparaison des données obtenues pour le câble prototype et pour la référence commerciale montre que :

- Le temps d'allumage est identique.
- Le R.H.R.<sub>max</sub> et le R.H.R.<sub>180</sub> sont légèrement plus élevés. De plus, le maximum de R.H.R. est atteint plus rapidement.
- La valeur de T.H.E. est nettement améliorée. Ce résultat est important car lors d'un incendie, la contribution énergétique globale du prototype sera moindre que celle de la référence.

Pour conclure, il convient de rappeler que la substitution des polymères halogénés était l'un des objectifs de cette étude. Les essais sur câbles ont montré que la réaction au feu est très nettement améliorée par l'utilisation de charges minérales, en particulier de l'hydroxyde de magnésium.

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] HORNSBY, P. R. ; WANG, J. ; ROTHON, R. ; JACKSON, G. ; WILKINSON, G. ; COSSICK, K. ; *Polymer Degradation and Stability*, 1996, **51**, 235-249.
- [2] FENIMORE, C. P. ; MARTIN, F. J. ; *Combust. Flame*, 1966, **10**, 295.
- [3] Norme NF T 51-071, nov. 1985  
Plastiques- Essais de réaction au feu- Détermination de l'indice d'oxygène.
- [4] Fascicule de documentation T 51-072, oct. 1982  
Plastiques- Comportement au feu des plastiques sous forme de barreau.
- [5] HORNSBY, P. R. ; WATSON, C. L. ; *Plastic and Rubber Processing and Applications*, 1986, **6**, 169-175.
- [6] KEATING, L. ; PETRIE, S. ; BEEKMAN, G. ; *Plastics Compounding*, 1986, 40-44.
- [7] MIYATA, S. ; IMAHASHI, T. ; ANABUKI, H. ; *Journal of Applied Polymer Science*, 1980, **25**, 415-425.
- [8] MTHUPHA, A. ; PhD Thesis, Brunel University, 1995.
- [9] MARTIN, F. J. ; PRICE, K. R. ; *Journal of Applied Polymer Science*, 1968, **12**, 143-158.
- [10] BABRAUSKAS, V. ; PEACOCK, R. D. ; *Fire Safety Journal*, 1992, **18**.
- [11] HORNSBY, P. R. ; *Fire and Materials*, 1994, **18**, 269-276.
- [12] ASHLEY, R. J. ; ROTHON, R. N. ; *Plast., Rubber Compos. Process. Appl.*, 1991, **15**, 19-21.
- [13] WEIL, E. D. ; HIRSCHLER, M. M. ; PATEL, N. G. ; SAID, M. M. ; SHAKIR, S. ; *Fire and Materials*, 1992, **16**, 159-167.
- [14] ASTM E 1354-90  
Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter.
- [15] ISO 5660-1 Nov. 1993  
Fire tests- Reaction to fire

Part 1 : Rate of heat release from building products (cone calorimeter method)

- [16] BABRAUSKAS, V. ; Fire and Materials, 1984, 8(2), 81-94.
- [17] HUGGETT, C. ; Fire and Materials, 1980, 4 (2), 61-65.
- [18] BABRAUSKAS, V. ; PARKER, W. J. ; Fire and Materials, 1987, 11, 31-43.
- [19] BABRAUSKAS, V. ; PEACOCK, R. D. ; Fire Safety Journal, 1992, 18, 255-272.
- [20] SCUDAMORE, M. J. ; BRIGGS, P. J. ; PRAGER, F.H. ; 1991, 15, 65-84.
- [21] HIRSCHLER, M. M. ; « Heat Release from Plastic Materials » in Heat Release in Fires, chapitre 12(a), BABRAUSKAS, V. et GRAYSON, S. J., eds., London : Elsevier Applied Science, 375-422.
- [22] ZHANG, J. ; SILCOCK, G. W. H. ; SHIELDS, T. J. ; Journal of Fire Sciences, 1995, 13, 141-161.
- [23] GHANDHI, P. ; PRZYBYLA, L. ; GRAYSON, S. J. ; « Electric cable applications » in Heat Release in Fires, chapitre 16, BABRAUSKAS, V. et GRAYSON, S. J., eds., London : Elsevier Applied Science, 545-563.
- [24] HERBERT, M. J. ; Flame Retardants' 94, Elsevier Applied Science, 1994, 59-71.
- [25] TROITZSCH, J. ; International Plastics Flammability Handbook, Hanser Publishers, Munich, 1990.
- [26] TOUVAL, I. ; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Interscience, New York, 4<sup>th</sup> edition, 10, 936-954.
- [27] PARIS, M. ; PAYS, M. ; Revue Générale de Thermique, 1988, 27, 262-269.

### ***Chapitre 3 :***

**Etude de l'opacité des fumées et  
de la toxicité des effluents gazeux**

## I- ÉTUDE DES FUMÉES GÉNÉRÉES PAR LA COMBUSTION

Le terme fumée est défini comme étant un ensemble visible de particules solides et/ou liquides en suspension dans les gaz, résultant d'une combustion incomplète. Il s'agit de l'une des premières caractéristiques de la réaction à se manifester. Il est important de la prendre en considération lors de l'évaluation du risque d'incendie puisqu'elle représente l'une des plus grandes menaces pour les occupants d'un bâtiment en feu. En effet, les fumées peuvent d'une part perturber l'évacuation des locaux et l'intervention des sauveteurs par opacification de l'atmosphère et d'autre part mettre la vie en danger par asphyxie mécanique.

### I.1- ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Lawson *et al* [1] ont étudié les fumées générées par des mélanges à base de caoutchouc (styrène-butadiène) et de charges diverses. Ils ont observé une réduction de 60% de la quantité de suies formée pour un élastomère contenant environ 53% de carbonate de calcium (qui ne présente pas de décomposition endothermique). Dans ce cas, la réduction constatée correspond au degré de dilution apporté par la charge. Par contre, pour le même élastomère contenant 53% d'hydroxyde d'aluminium ou de magnésium, les quantités de suies diminuent respectivement de 77 et 88%. Ce résultat tend à prouver que les charges minérales ne présentent pas seulement un effet physique de dilution mais bien une réelle activité sur la réduction des émissions de fumées.

Watson [2] a obtenu des résultats analogues sur du polypropylène chargé avec de l'hydroxyde de magnésium. Il a constaté qu'à taux de charge équivalent, la présence de carbonate de calcium générerait deux fois plus de fumées que celle d'hydroxyde.

Hirschler *et al* [3] ont comparé les émissions de fumées d'un polystyrène chargé soit avec de l'hydroxyde de magnésium, soit avec de l'oxyde de magnésium. Les rendements étant

comparables pour les deux systèmes, ils en ont déduit que l'eau d'hydratation n'avait aucun rôle dans l'effet suppresseur de fumées.

Mthupha [4] a observé un dégagement de fumées nettement inférieur pour un polypropylène contenant de l'hydroxyde de magnésium par rapport au même polypropylène contenant de l'oxyde de magnésium. Ceci l'amène à conclure, en désaccord avec Hirschler *et al*, que l'eau d'hydratation joue bien un rôle dans le mécanisme considéré.

Différents travaux [1, 5] montrent que l'oxydation du carbone par l'eau dégagée lors de la décomposition de la charge selon la réaction (III.1) n'a qu'un effet mineur sur le taux de production de fumées.



Par contre, l'eau a une influence considérable sur le processus d'obtention d'un oxyde de magnésium "actif" dont elle augmente en particulier la surface spécifique [6]. Cet oxyde de surface spécifique élevée, obtenu durant la combustion, adsorbe les espèces carbonées à l'origine des suies. Il peut également catalyser leur oxydation, réduisant ainsi les émissions de fumées [7-8].

Des relations précises ont pu être établies entre la visibilité (souvent simplement définie comme la distance à laquelle un objet n'est plus visible) et la densité optique des fumées [4]. Parmi les différents essais permettant la mesure de ce paramètre, nous avons utilisé la chambre à fumées et le calorimètre à cône. Ces deux appareils correspondent à des modèles « feu » très différents et il est intéressant de les utiliser en complémentarité.

## I.2- OPACITÉ DES FUMÉES EN RÉGIME STATIQUE

Les mesures d'opacité sont réalisées selon la norme ISO 5659 [9]. Il est important de rappeler que l'essai à la chambre à fumées ne fournit qu'une représentation d'un aspect



particulier d'une situation d'incendie potentielle, caractérisée par une source de chaleur rayonnante

### I.2.1- Principe de l'essai, conditions opératoires

Les avantages de cette méthode sont les suivants :

- La chambre dans laquelle s'accumule la fumée est étanche, ce qui permet de recueillir celle-ci en totalité.
- L'utilisation d'un photomètre vertical permet d'éviter les erreurs de mesure résultant de la stratification des fumées.

L'opacité des fumées est mesurée par un système photométrique composé :

- D'une source de lumière blanche et d'une lentille dans un boîtier étanche à la lumière. Le boîtier est monté sous la fenêtre optique ménagée dans le plancher de l'enceinte.
- D'un photodétecteur comportant une lentille, des filtres et un obturateur dans un second boîtier au-dessus de la fenêtre optique située en haut de l'enceinte.

Aucune disposition n'est prévue pour simuler l'atténuation de la vision par les produits irritant les yeux.

Les éprouvettes sont des plaques de 3 mm d'épaisseur découpées en carrés de 75 mm de côté. La surface exposée de l'éprouvette, montée horizontalement, mesure  $(65 \times 65) \text{ mm}^2$ . Pour simuler différents environnements chaque référence est testée avec et sans flamme pilote sous une irradiance de  $25 \text{ kW.m}^{-2}$ . La durée de l'essai définie par la norme est de dix minutes. Cependant, il est précisé que l'essai peut être poursuivi au-delà si la transmission lumineuse n'a pas atteint de valeur minimale durant ce laps de temps. Dans le cadre de cette étude, la durée de l'essai est fixée à quinze minutes.

### I.2.2- Grandeurs retenues

La densité optique spécifique  $D_s$  est donnée par la relation :

$$D_s = 132 \log \frac{100}{T} \quad (\text{III.2})$$

où  $T$  est la valeur du facteur de transmission de la lumière en pourcentage. Le facteur 132 est dérivé du rapport  $V/AL$  de l'enceinte d'essai où :

- $V$  est le volume de l'enceinte (en  $\text{m}^3$ ),
- $A$  est la surface exposée de l'éprouvette (en  $\text{m}^2$ ),
- $L$  est la longueur du trajet optique (en m).

La variation de la transmission lumineuse ( $T$ ) est enregistrée en fonction du temps et permet d'avoir accès à :

- $t_m$ , temps nécessaire pour que la valeur maximale  $D_m$  de densité optique spécifique soit atteinte.
- $VOF_4$ , valeur de l'obscurcissement dû à la fumée au cours des quatre premières minutes de l'essai. Elle est obtenue par la relation III.3 :

$$VOF_4 = D_1 + D_2 + D_3 + \frac{D_4}{2} \quad (\text{III.3})$$

où  $D_n$  est la densité optique spécifique relevée à la  $n^{\text{ième}}$  minute.

- $t_{16}$ , temps nécessaire pour atteindre  $D_s = 16$  (soit  $T = 75\%$ ). Cette valeur est considérée comme une limite de visibilité d'une inscription située à 10 m d'un individu [10].

On considère [11] que la vitesse d'obscurcissement est :

- très élevée pour  $t_{16} < 60$  s,
- modérée pour  $60 < t_{16} < 300$  s,
- faible pour  $300 < t_{16} < 600$  s,
- très faible pour  $t_{16} > 600$  s.

- IOF, indice d'obscurcissement dû à la fumée, donné par la relation III.4 :

$$IOF = \frac{D_m^2}{2000 \times t_{16}} \times \left( \frac{1}{t_{0,3} - t_{0,1}} + \frac{1}{t_{0,5} - t_{0,3}} + \frac{1}{t_{0,7} - t_{0,5}} + \frac{1}{t_{0,9} - t_{0,7}} \right) \quad (\text{III.4})$$

où  $t_{0,n}$  est le temps (en minutes) nécessaire pour obtenir une densité optique spécifique de  $n\%$  de  $D_m$ .

- $D_m/\Delta m$ , densité optique spécifique ramenée à la masse d'échantillon perdue, afin d'établir des comparaisons entre les différents matériaux.

### I.2.3- Résultats

#### I.2.3.1- Essais sans flamme pilote

La figure 3.1 présente, à titre d'exemple, les courbes de densité optique obtenues pour le polymère pur, le polymère chargé à 60% d'hydroxyde de magnésium et le polymère contenant les borates de zinc.

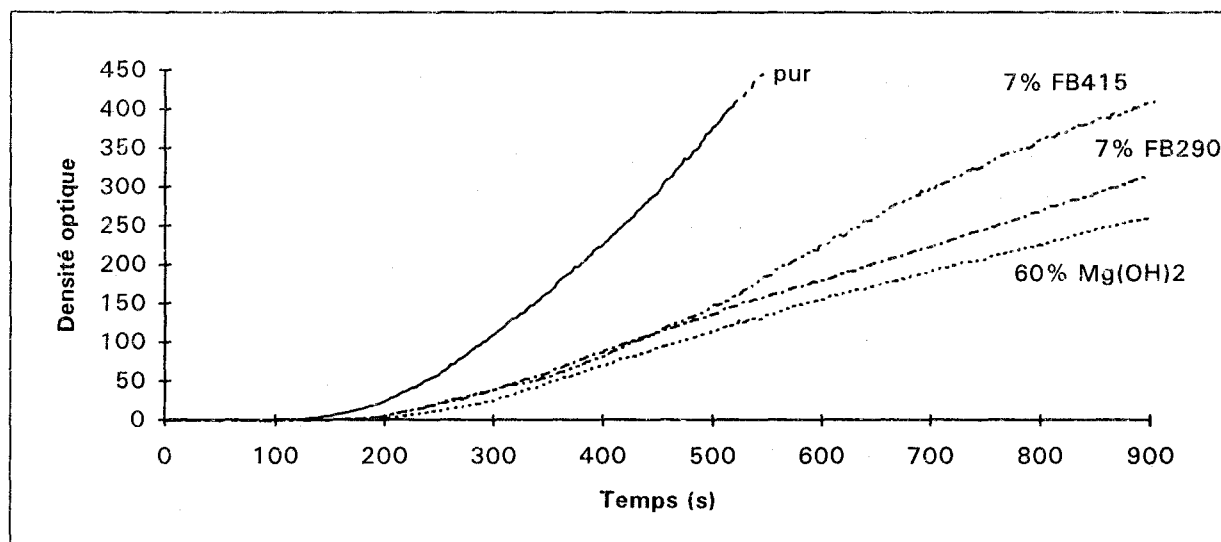


Figure 3.1 : Courbes de densité optique en fonction du temps, essais sans flamme pilote.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.1.

Echantillon	$t_m$ (s)	$D_m$	$t_{16}$ (s)	VOF <sub>4</sub>	IOF	$\Delta m$ (g)	$D_m/\Delta m$
EVA pur	546	445	184	42	158,5	3,0	148,3
EVA + 20% Mg(OH) <sub>2</sub>	690	407	254	9	119,2	3,6	113,1
EVA + 40% Mg(OH) <sub>2</sub>	792	547	228	14	76,4	5,0	109,4
EVA + 60% Mg(OH) <sub>2</sub>	898	260	265	6	43,1	4,2	61,9
EVA + 53% Mg(OH) <sub>2</sub> + 7% FB290	894	313	237	9	50,8	4,6	68,0
EVA + 53% Mg(OH) <sub>2</sub> + 7% FB415	904	410	234	11	57,7	5,0	82,2

Tableau 3.1 : Résultats obtenus à la chambre à fumées pour les essais sans flamme pilote.

Par rapport à l'EVA pur, la présence de charge augmente la valeur de  $t_{16}$ . Ni l'augmentation du taux de charge, ni la présence des borates de zinc n'ont d'influence sur ce paramètre qui correspond dans tous les cas à une vitesse d'obscurcissement modérée.

VOF<sub>4</sub> diminue également nettement pour tous les échantillons chargés et reste du même ordre de grandeur quel que soit le taux de charge.

Par contre l'IOF diminue régulièrement avec le taux de charge.

### *Influence des borates*

Les courbes de densité optique des trois échantillons à 60% de charge présentent des évolutions similaires en début d'essai. Par contre, à partir de 500 s le comportement de l'échantillon contenant le FB415 diffère : la densité optique augmente plus vite que pour les deux autres matériaux ce qui se traduit par une diminution globale des performances. Ce résultat est à relier à la stoechiométrie de ces composés. Le FB290 contient 48% d'oxyde de

Echantillon	$t_m$ (s)	$D_m$	$t_{16}$ (s)	VOF <sub>4</sub>	IOF	$\Delta m$ (g)	$D_m/\Delta m$
EVA pur	546	445	184	42	158,5	3,0	148,3
EVA + 20% Mg(OH) <sub>2</sub>	690	407	254	9	119,2	3,6	113,1
EVA + 40% Mg(OH) <sub>2</sub>	792	547	228	14	76,4	5,0	109,4
EVA + 60% Mg(OH) <sub>2</sub>	898	260	265	6	43,1	4,2	61,9
EVA + 53% Mg(OH) <sub>2</sub> + 7% FB290	894	313	237	9	50,8	4,6	68,0
EVA + 53% Mg(OH) <sub>2</sub> + 7% FB415	904	410	234	11	57,7	5,0	82,2

Tableau 3.1 : Résultats obtenus à la chambre à fumées pour les essais sans flamme pilote.

Par rapport à l'EVA pur, la présence de charge augmente la valeur de  $t_{16}$ . Ni l'augmentation du taux de charge, ni la présence des borates de zinc n'ont d'influence sur ce paramètre qui correspond dans tous les cas à une vitesse d'obscurcissement modérée.

VOF<sub>4</sub> diminue également nettement pour tous les échantillons chargés et reste du même ordre de grandeur quel que soit le taux de charge.

Par contre l'IOF diminue régulièrement avec le taux de charge.

### *Influence des borates*

Les courbes de densité optique des trois échantillons à 60% de charge présentent des évolutions similaires en début d'essai. Par contre, à partir de 500 s le comportement de l'échantillon contenant le FB415 diffère : la densité optique augmente plus vite que pour les deux autres matériaux ce qui se traduit par une diminution globale des performances. Ce résultat est à relier à la stoechiométrie de ces composés. Le FB290 contient 48% d'oxyde de

bore et 14,5% d'eau. Le FB415 contient 16,9% d'oxyde de bore et 4,4% d'eau. Les différences observées entre ces deux produits peuvent donc être attribuées :

- Soit à la proportion d'eau dans le composé : l'eau d'hydratation du borate de zinc peut contribuer à la formation d'un oxyde de magnésium actif sur les émissions de fumées [6].

- Soit, et c'est plus probable, à la proportion d'oxyde de bore dans le composé. En effet, différents auteurs [12-13] estiment que l'oxyde de bore favorise la vitrification du substrat ce qui entraîne une réduction des émissions de fumées.

### 1.2.3.2- Essais avec flamme pilote

La figure 3.2 présente, à titre d'exemple, les courbes de densité optique obtenues pour le polymère pur, et le polymère chargé à 53% d'hydroxyde de magnésium et 7% de FB415.

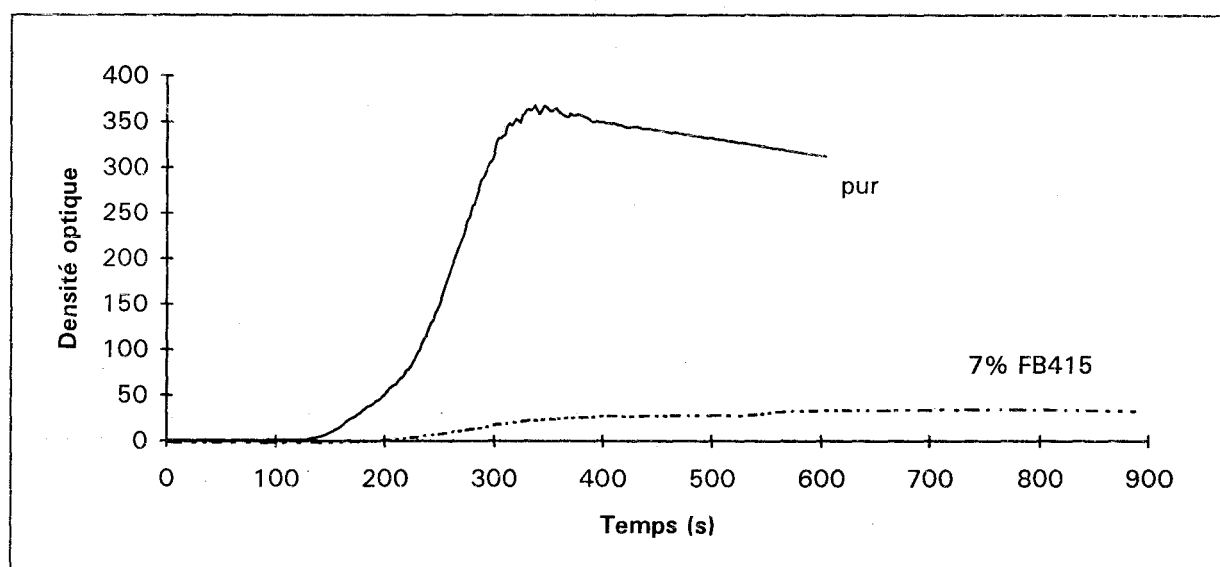


Figure 3.2 : Courbes de densité optique en fonction du temps, essais avec flamme pilote.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.2.

Echantillon	$t_m$ (s)	$D_m$	$t_{16}$ (s)	VOF <sub>4</sub>	IOF	$\Delta m$ (g)	$D_m/\Delta m$
EVA pur	338	321	160	98	119,9	14,4	22,3
EVA + 20% Mg(OH) <sub>2</sub>	396	164	113	182	84,1	16,0	10,3
EVA + 40% Mg(OH) <sub>2</sub>	460	197	145	116	81,2	10,7	18,4
EVA + 60% Mg(OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	6,9	-
EVA + 53% Mg(OH) <sub>2</sub> + 7% FB290	-	-	-	-	-	7,2	-
EVA + 53% Mg(OH) <sub>2</sub> + 7% FB415	786	28	294	1	5,3	8,6	3,3

*Tableau 3.2 : Résultats obtenus à la chambre à fumées pour les essais avec flamme pilote.*

La perte de masse est plus importante que lors des essais sans flamme. Parallèlement, une nette réduction de la quantité de fumées produites est constatée.

Par rapport aux valeurs obtenues pour l'EVA pur, VOF<sub>4</sub> augmente pour les échantillons à 20 et 40% de charge, tandis que l'indice d'obscurcissement (IOF) diminue pour ces deux échantillons. A faibles taux de charge, les fumées vont donc se dégager plus rapidement que pour le polymère pur, mais globalement leur opacité sera moins importante. Pour 60% d'hydroxyde de magnésium, l'opacité reste nulle durant l'essai.

### *Influence des borates*

Comme lors des essais sans flamme, le borate de zinc FB415 a un impact négatif sur les résultats tandis que le FB290 semble pouvoir être utilisé en substitution de l'hydroxyde de magnésium.

### **I.2.4- Conclusion**

La présence d'une flamme, contrairement à ce qui a été observé dans d'autres cas [14], favorise la réduction du dégagement de fumées. Ce résultat montre que dans ces conditions la combustion apparaît plus complète, conduisant à la formation de quantités plus importantes de dioxyde de carbone qui ne provoque pas d'obscurcissement.

### **I.3- OPACITÉ DES FUMÉES EN RÉGIME DYNAMIQUE**

Le principe de l'essai au calorimètre à cône et les conditions opératoires ont été préalablement décrits.

La mesure de l'opacité des fumées se fait par l'intermédiaire d'un ensemble constitué :

- d'un laser hélium-néon utilisé comme source lumineuse dont le faisceau traverse le conduit d'évacuation,
- d'un système de détection qui comprend une photodiode de compensation, recevant une intensité lumineuse principale, et une photodiode principale, captant le faisceau qui traverse le conduit.

#### **I.3.1- Grandeurs retenues**

Trois paramètres sont pris en référence pour quantifier les émissions de fumées : le V.S.P., le T.S.V. et le S.P.

##### **V.S.P.**

Le volume de production de fumées V.S.P. (Volume of Smoke Production) est calculé à partir du coefficient d'extinction spécifique déterminé par la mesure de l'atténuation de l'intensité du faisceau laser. Cette valeur permet de quantifier le volume des fumées produites à chaque instant de la combustion. Elle est calculée selon l'équation (III.5).



$$V.S.P. = V' (1 - e^{-KL}) \quad (III.5)$$

où  $V'$  est le débit volumique des fumées,

$K$  est le coefficient d'extinction, donné par la loi de Beer-Lambert,

$L$  est la longueur du trajet optique.

### **T.S.V.**

L'intégration du V.S.P. sur la durée totale de l'expérience fournit la valeur du volume total de fumées, **T.S.V.** (Total Smoke Volume).

### **S.P.**

Le paramètre de fumées **S.P.** (Smoke Parameter) est donné par la relation (III.6) :

$$S.P. = S.E.A._m \times R.H.R._{max} \quad (III.6)$$

où  $S.E.A._m$  est la valeur moyenne de S.E.A. (Specific Extinction Area), en  $m^2.kg^{-1}$ .

Le S.E.A. correspond à la zone d'obscurcissement due aux particules de fumées exprimée par rapport à la perte de masse. Ce paramètre, significatif pour les essais à moyenne et grande échelle, présente quelques inconvénients pour les essais tels que le calorimètre à cône. Notamment, il ne prend en compte ni la vitesse de production des fumées, ni l'effet du R.H.R. [15]. L'introduction du S.P. permet de remédier à ces défauts. Des valeurs élevées de S.P. (qui est exprimé en  $MW.kg^{-1}$ ) correspondent à un obscurcissement important. Babrauskas [16] obtient une excellente corrélation ( $r = 85\%$ ) entre le S.P. et l'obscurcissement dû aux fumées lors d'essais en vraie grandeur :

$$\log S.P. = 2,24 \times \log (\text{coeff. d'extinc. lors de l'essai en vraie grandeur}) - 1,31 \quad (III.7)$$

### **I.3.2- Résultats**

Dans tous les cas, il y a formation de fumées blanches avant l'inflammation. Dès que le polymère est enflammé, les fumées sont noires et se dégagent en quantités beaucoup plus importantes.

### I.3.2.1- Cas de l'EVA pur

La figure 3.3 présente les courbes de V.S.P. de l'EVA pur sous trois irradiances : 25, 50 et 75 kW.m<sup>-2</sup>. Le tableau 3.3 rassemble les données obtenues.

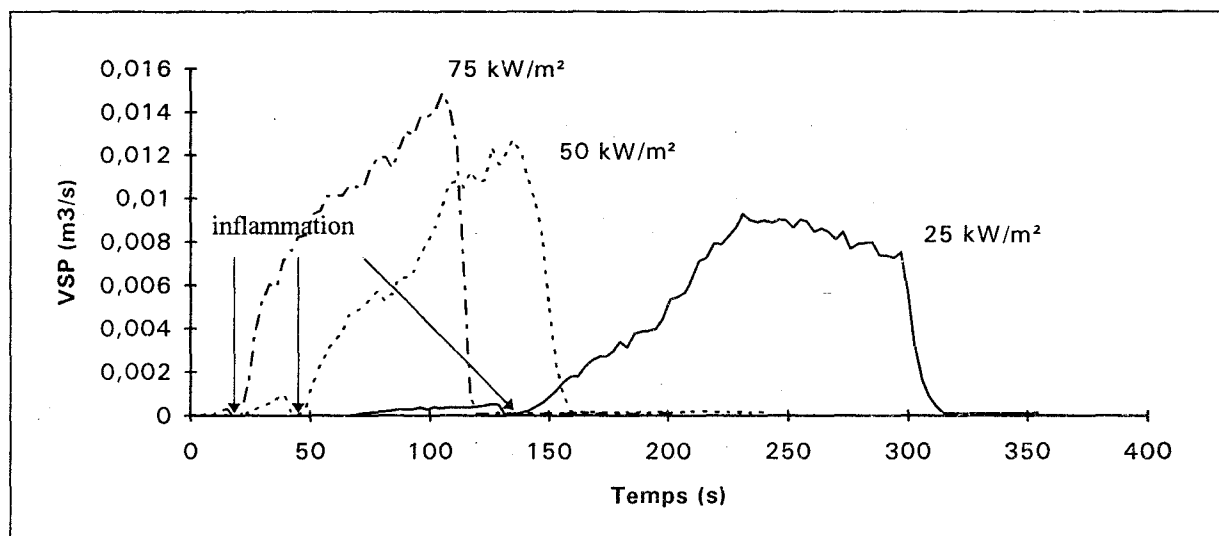


Figure 3.3 : Courbes de V.S.P. de l'EVA pur sous trois irradiances.

Irradiance (kW.m <sup>-2</sup> )	V.S.P. <sub>max</sub> (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	t <sub>V.S.P.max</sub> (s)	t <sub>R.H.R.max</sub> (s)	CO/CO <sub>2</sub>	S.P. (MW.kg <sup>-1</sup> )
25	9,31.10 <sup>-3</sup>	234	237	9,82.10 <sup>-3</sup>	383,2
50	12,7.10 <sup>-3</sup>	138	126	12,05.10 <sup>-3</sup>	667,6
75	14,87.10 <sup>-3</sup>	108	105	14,95.10 <sup>-3</sup>	719,2

Tableau 3.3 : Données du calorimètre à cône relatives aux fumées, pour l'EVA pur sous trois irradiances.

Les courbes montrent, avant l'inflammation, une faible augmentation du V.S.P. qui correspond aux fumées blanches. A l'inflammation le V.S.P. croît rapidement.

Les courbes de R.H.R. et de V.S.P. présentent une évolution similaire pour toutes les irradiances. A 50 et 75 kW.m<sup>-2</sup>, le maximum est observé en fin d'essai, peu avant l'extinction du polymère. A 25 kW.m<sup>-2</sup>, le R.H.R. décroît plus lentement : il reste une certaine quantité de

produits qui continuent à brûler lentement, ce qui explique que le V.S.P. ne diminue pas immédiatement.

Le rapport CO/CO<sub>2</sub>, calculé à partir des données obtenues par spectrométrie IR (paragraphe II), augmente avec l'irradiance. Ce résultat s'explique par une déplétion en oxygène d'autant plus importante que l'irradiance est plus élevée.

### 1.3.2.2- Cas des EVA chargés

Le *tableau 3.4* rassemble les données du calorimètre à cône relatives aux fumées pour l'EVA pur et pour les EVA contenant 60% d'hydroxyde de magnésium, tous testés sous une irradiance de 50 kW.m<sup>-2</sup>. Les *figures 3.4* à *3.8* présentent les courbes superposées obtenues aux différents taux de charge, pour chaque hydroxyde de magnésium.

Echantillon	V.S.P. <sub>max</sub> (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	t <sub>V.S.P.max</sub> (s)	t <sub>R.H.R.max</sub> (s)	T.S.V. (m <sup>3</sup> )	CO/CO <sub>2</sub>	S.P. (MW.kg <sup>-1</sup> )
EVA pur	12,71.10 <sup>-3</sup>	138	126	0,828	12,05.10 <sup>-3</sup>	667,6
EVA + 60% Alc10	6,04.10 <sup>-3</sup>	300	129	0,924	9,36.10 <sup>-3</sup>	83,8
EVA + 60% Alc7	6,28.10 <sup>-3</sup>	369	117	0,878	11,12.10 <sup>-3</sup>	70,2
EVA + 60% Zer10	6,17.10 <sup>-3</sup>	336	336	0,865	8,98.10 <sup>-3</sup>	96,1
EVA + 60% Zer10m	4,69.10 <sup>-3</sup>	249	102	0,615	7,03.10 <sup>-3</sup>	63,8
EVA + 60% Zer60	5,47.10 <sup>-3</sup>	360	363	0,908	7,69.10 <sup>-3</sup>	57,8

*Tableau 3.4 : Données du calorimètre à cône relatives aux fumées, pour l'EVA pur et les EVA à 60% d'hydroxyde de magnésium.*

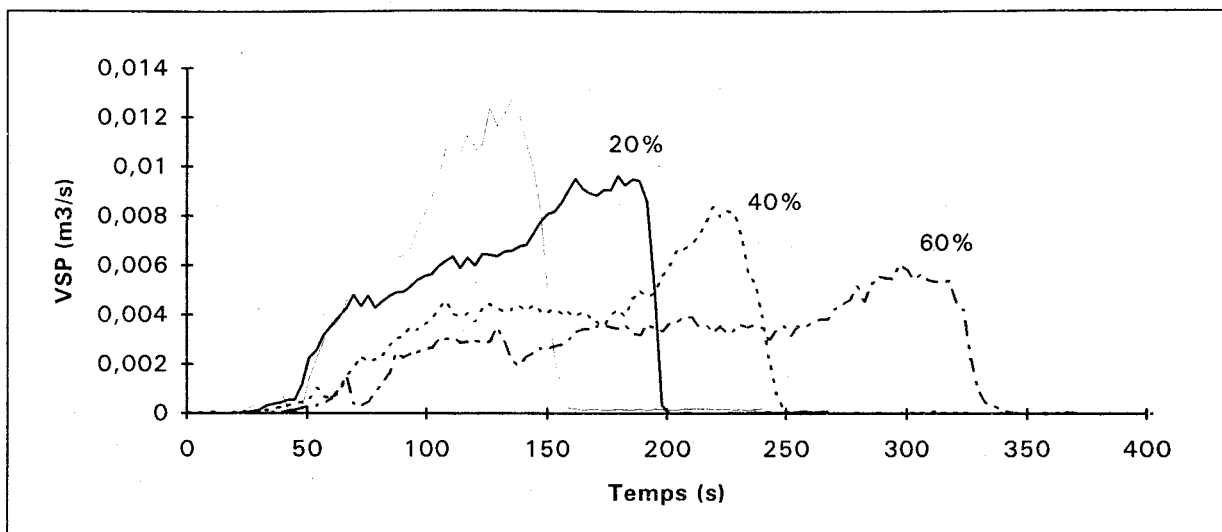


Figure 3.4 : Courbes de V.S.P. pour l'EVA contenant Alc10.

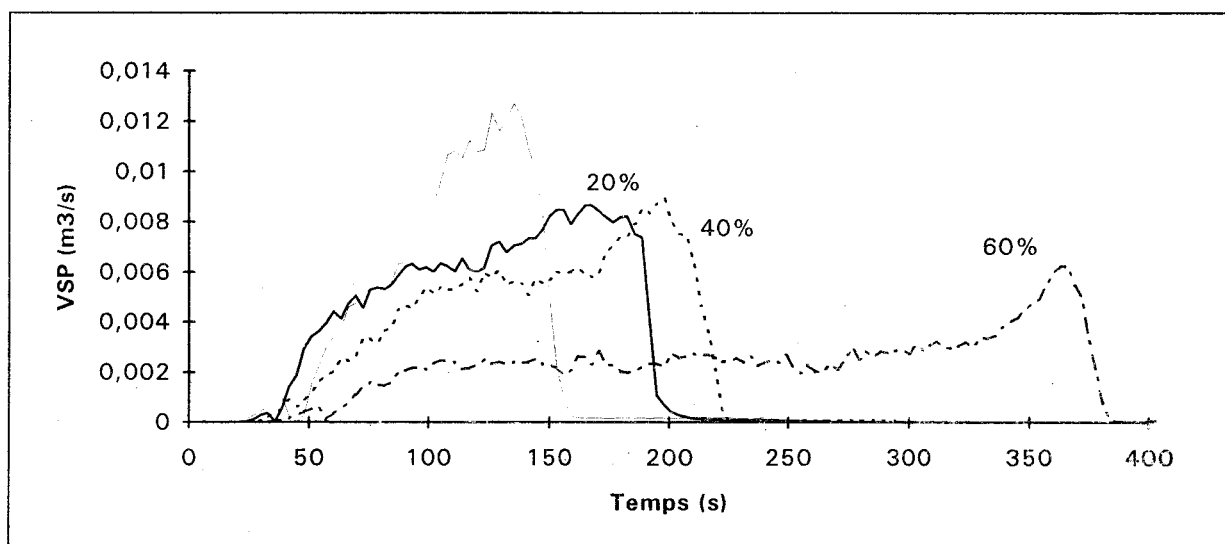


Figure 3.5 : Courbes de V.S.P. pour l'EVA contenant Alc7.

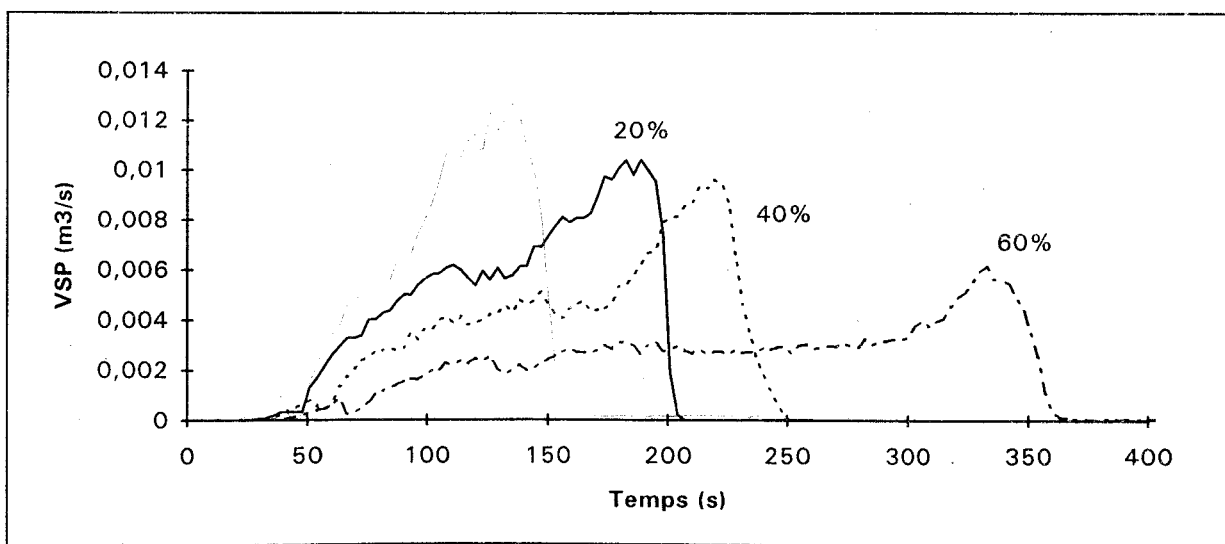


Figure 3.6 : Courbes de V.S.P. pour l'EVA contenant Zer10.

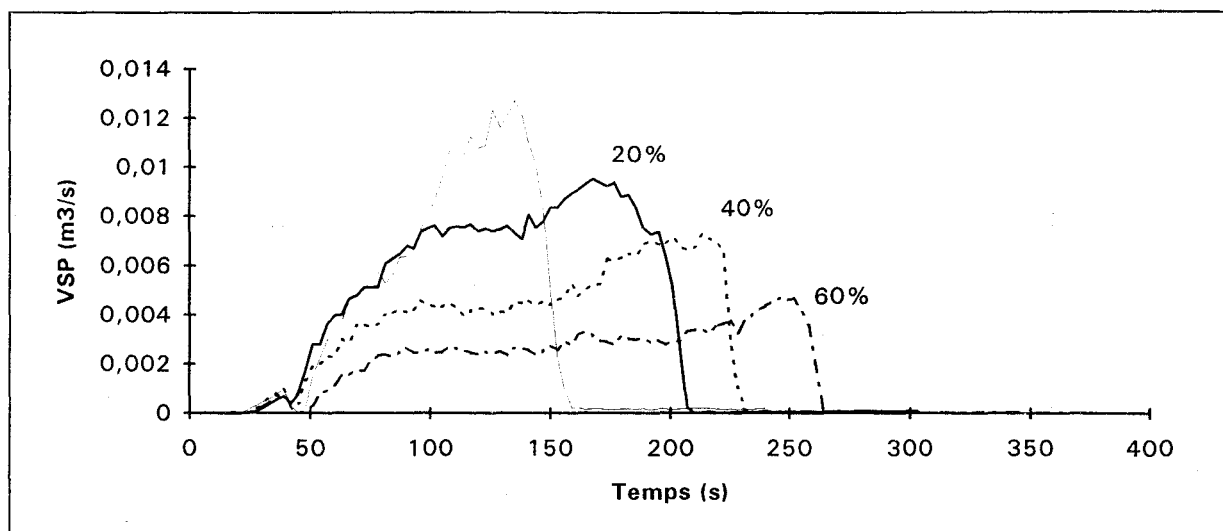


Figure 3.7 : Courbes de V.S.P. pour l'EVA contenant Zer10m.

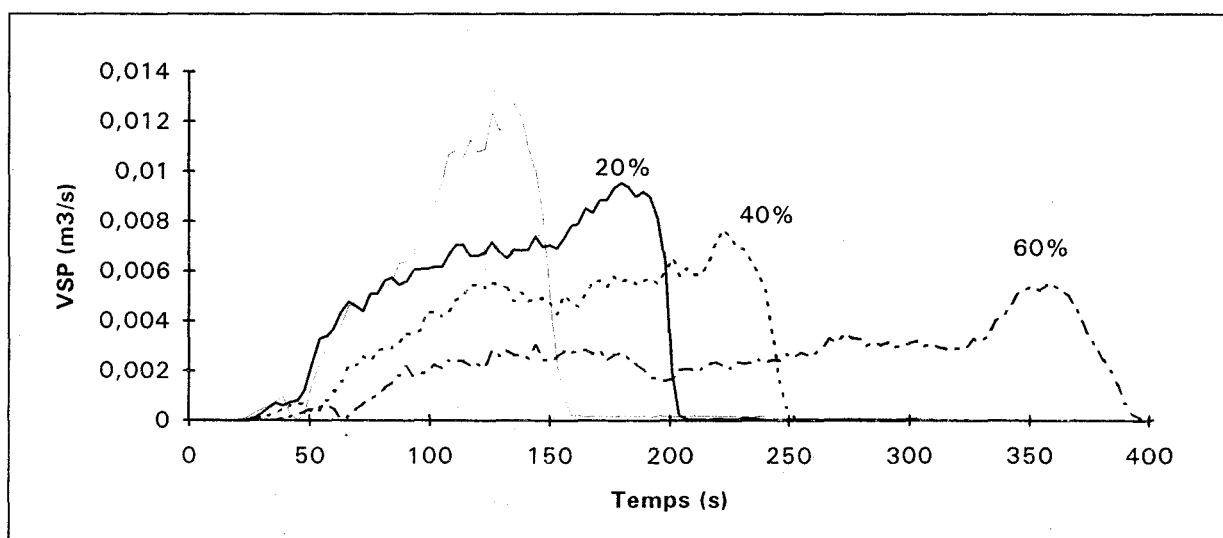


Figure 3.8 : Courbes de V.S.P. pour l'EVA contenant Zer60.

Les courbes de V.S.P. des polymères ignifugés montrent clairement une limitation du dégagement de fumées. A 60% de charge, cette limitation est particulièrement nette en début d'essai. Il faut attendre la fin de la combustion pour observer un maximum dont l'intensité est diminuée dans tous les cas de 50% par rapport à celle observée pour l'EVA pur. Ce résultat est important car une personne présente sur les lieux aura alors plus de temps pour d'une part prendre conscience du danger et d'autre part fuir sans panique grâce à une visibilité suffisante.

La comparaison des maxima de V.S.P. permet de séparer les charges en deux groupes. D'une part, Alc10, Alc7 et Zer10 ; d'autre part, Zer10m et Zer60. Ce sont ces deux charges qui donnent les meilleurs résultats. En termes d'inflammabilité, c'était le premier groupe qui permettait d'obtenir les meilleures performances. Si la morphologie des poudres peut donc avoir une influence sur certaines propriétés feu, elle semble en revanche n'en avoir aucune sur les émissions de fumées qui seraient plutôt reliées à l'activité de l'oxyde de magnésium formé lors de la combustion.

Cet oxyde de magnésium actif favorise la réaction d'oxydation de CO en CO<sub>2</sub>, ce qui explique que le rapport CO/CO<sub>2</sub> soit systématiquement amélioré quelle que soit la charge utilisée. Les valeurs les plus faibles sont d'ailleurs observées pour Zer10m et Zer60 qui présentent également les maxima de V.S.P. et les S.P. les plus faibles.

### *Influence des borates*

A titre d'exemple, la *figure 3.9* permet de visualiser l'influence des borates dans le cas de l'EVA contenant Zer60. Cette influence est positive puisque le maximum de V.S.P. est à la fois réduit et retardé. Globalement, les rapports CO/CO<sub>2</sub> et le S.P. n'évoluent pas.

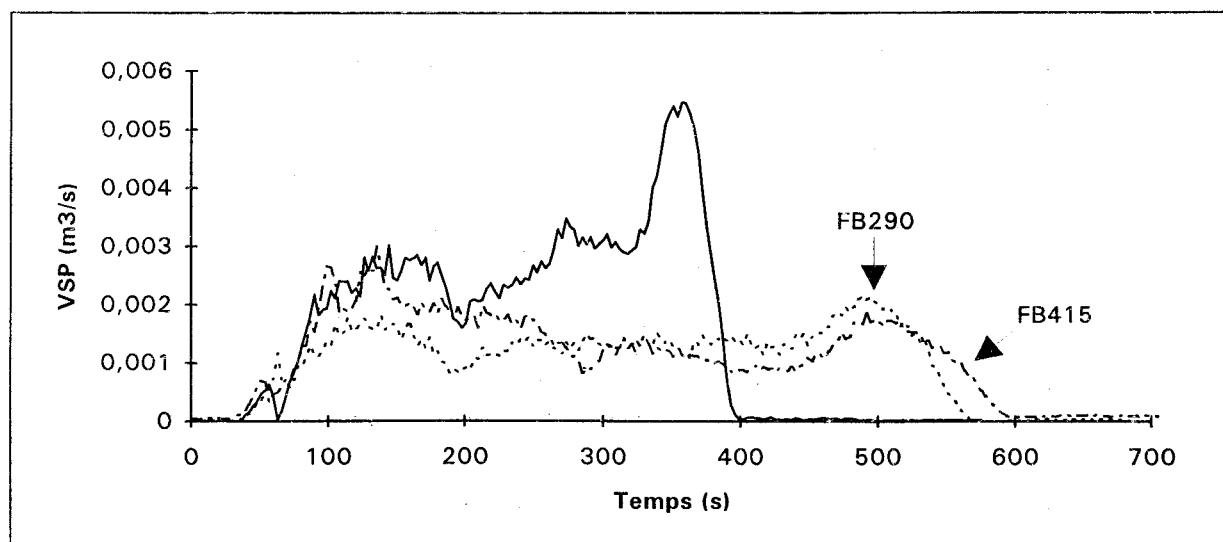


Figure 3.9 : Influence des borates sur le VSP, cas de l'hydroxyde de magnésium Zer60.

## I.4- CONCLUSION

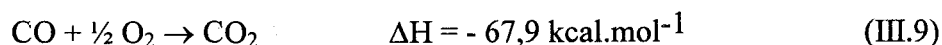
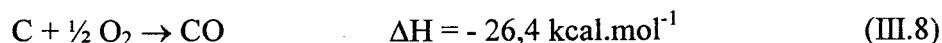
Que ce soit en régime statique (chambre à fumées) ou dynamique (calorimètre à cône), l'hydroxyde de magnésium s'avère particulièrement efficace en tant que réducteur des émissions de fumées.

Cette efficacité est attribuée à l'activité de l'oxyde de magnésium formé lors de la combustion. En effet, l'importance du rôle de l'eau dans l'obtention d'un oxyde de surface spécifique élevée a déjà été rappelée. Outre l'eau, la température de décomposition a également une influence [6]. Dans le cas de l'alumine, le traitement thermique crée des lacunes superficielles anioniques et cationiques [17]. Ces lacunes, à l'origine de la formation de semi-conducteurs, jouent un rôle déterminant dans la réaction d'oxydation de CO (III.8). L'oxyde de magnésium, semi-conducteur de type p, serait plus efficace pour oxyder CO que l'alumine, semi-conducteur de type n [18]. La diminution du rapport CO/CO<sub>2</sub>, observée avec les échantillons contenant Mg(OH)<sub>2</sub>, confirme cette activité catalytique. Le traitement thermique provoque également la formation de sites acides de Lewis capables d'adsorber des espèces carbonées susceptibles de former des polyaromatiques, donc des suies [19].

Suite à leurs travaux réalisés sur le polypropylène, Hornsby et Watson [7] proposent que la magnésie active, produite lors de la combustion, modifie la dégradation du polymère. Les interactions proposées conduisent aux évolutions suivantes :

- Augmentation du rendement en « produits simples » (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O).
- Inhibition des réactions de formation de molécules aromatiques, donc diminution de la quantité moyenne de « noyaux » de fumées.
- Inhibition des réactions de croissance des « noyaux » de fumées au profit de l'adsorption sur l'oxyde de magnésium.

La volatilisation des dépôts de carbone formés se ferait selon les équations (III.8) et (III.9).



L'exothermicité de ces réactions serait à l'origine du phénomène d'incandescence observé en présence de ce type de charges.

L'effet dû à l'ajout des borates n'est pas le même en régime statique et en régime dynamique. Dans le premier cas, leur présence diminue les performances. Par contre, lors des essais au calorimètre à cône, nous obtenons une influence positive. Cet écart pourrait être attribuable à la différence d'irradiance entre les deux essais ( $25 \text{ kW.m}^{-2}$  pour la chambre à fumées,  $50 \text{ kW.m}^{-2}$  pour le calorimètre à cône). D'après Shen [13], la vitrification en surface, qui limite le dégagement de fumées, se produit au-delà de  $500^\circ\text{C}$ . Il est possible qu'une irradiance de  $25 \text{ kW.m}^{-2}$  ne produise pas une température suffisante à la surface du matériau pour que le borate de zinc forme un revêtement vitreux.



## II- ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE DES EFFLUENTS GAZEUX ISSUS DE LA COMBUSTION

La toxicité des effluents gazeux générés au cours d'un incendie est un facteur de risque essentiel. Il est donc important de pouvoir caractériser ces effluents. Ce sont des mélanges complexes de nombreux gaz différents qui dépendent d'une part du matériau brûlé et d'autre part des conditions de la combustion (température, concentration en oxygène, environnement du feu). Actuellement les toxiques majeurs pris en compte par la réglementation sont les suivants : CO, CO<sub>2</sub>, HCl, HBr, HF, HCN, SO<sub>2</sub>, les oxydes d'azote, l'acroléine et le formaldéhyde.

### II.1- EFFETS PHYSIOLOGIQUES DES SUBSTANCES ÉMISES LORS DE LA COMBUSTION

Le *tableau 3.5* classe en trois catégories principales les différents gaz libérés lors d'un incendie, suivant leurs effets physiologiques [10].

Classes	Effets physiologiques	Exemples
Les gaz asphyxiants simples.	Ils provoquent l'asphyxie en diminuant la teneur en oxygène de l'air.	Méthane, éthane, acétylène, dioxyde de carbone, etc.
Les gaz asphyxiants chimiques.	Ils empêchent l'oxygène de jouer son rôle dans l'organisme au niveau cellulaire.	Oxyde de carbone, hydrogène sulfuré, acide cyanhydrique.
Les gaz irritants.	Ils provoquent des lésions au niveau du système respiratoire et des conjonctives.	Ammoniac, acroléine, dioxyde d'azote, formaldéhyde, hydracides halogénés, etc.

*Tableau 3.5 : Classification des principaux gaz toxiques en fonction de leurs effets physiologiques.*

Trois types de concentration peuvent être considérés :

- Les doses mortelles pour un séjour de plusieurs heures, une heure, une demi-heure, dix minutes, ...
- Les doses qui provoquent des troubles appréciables après un séjour prolongé.
- Les T.L.V. (Threshold Limit Values) qui définissent les seuils de concentration auxquels la quasi-totalité des individus peut être exposée jour après jour, sans effet défavorable. Les T.L.V. mentionnées dans cette étude (en ppm volumique, à 25°C et sous une atmosphère) sont définies par l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists [20].

Le *tableau 3.6* donne, pour l'oxyde et le dioxyde de carbone, les T.L.V. et les concentrations dangereuses et fatales pour une exposition de trente à soixante minutes.

Gaz	TLV (ppm)	Exposition de 30 à 60 minutes	
		Dangereuse (ppm)	Fatale (ppm)
CO	25	1500-2000	4000
CO <sub>2</sub>	5000	40000-80000	100000

*Tableau 3.6 : T.L.V. et concentrations dangereuses et fatales pour les oxydes de carbone.*

Les effets physiologiques de ces gaz sont brièvement rappelés [10, 21] :

- L'oxyde de carbone se combine avec l'hémoglobine et empêche le sang d'assurer sa fonction de transporteur d'oxygène.
- Le dioxyde de carbone n'est pas très toxique en lui-même. Le principal risque résulte du fait que l'inhalation de ce gaz stimule la respiration, accroissant ainsi la quantité d'autres produits inhalés. Une concentration de 3% peut faire doubler la ventilation pulmonaire.

Pour les vapeurs organiques, les concentrations dangereuses et fatales lors d'une exposition de trente à soixante minutes sont rarement disponibles. C'est pourquoi le

tableau 3.7 ne mentionne que les TLV et les effets physiologiques pour des concentrations supérieures aux TLV.

Gaz	TLV (ppm)	Effets physiologiques
Acide acétique	10	Irritant pour les muqueuses, notamment les yeux et le rhinopharynx.
Formaldéhyde	0,3	Irritations de la peau, des yeux et des voies respiratoires. A 10 ppm, le formaldéhyde est mal toléré. Entre 50 et 100 ppm, la mort peut survenir par oedème.
Hydrocarbures aliphatiques : paraffines et oléfines	-	Les quatre premières paraffines sont des asphyxiants simples. Les hydrocarbures supérieurs sont inclus dans le groupe des dépresseurs du système nerveux central. Les oléfines ont les mêmes propriétés, mais leur pouvoir irritant et narcotique dépasse celui des analogues saturés.
Benzène	10	Le benzène exerce une action narcotique aiguë ainsi qu'une action irritante sur les muqueuses. Sa nocivité majeure tient à l'atteinte qu'il porte à la formation des globules sanguins.

Tableau 3.7 : TLV et effets physiologiques de quelques vapeurs organiques susceptibles de se dégager durant la combustion de l'EVA.

## II.2- MÉTHODE D'ANALYSE

Il existe de nombreuses techniques pour analyser les effluents gazeux de la combustion, telles que la chromatographie en phase gazeuse, la spectrométrie de masse, l'absorption infrarouge, etc.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un ensemble analytique original développé au laboratoire associant le calorimètre à cône, choisi comme "modèle feu", à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), choisi comme moyen d'analyse.

L'avantage principal de cette technique réside dans sa capacité à caractériser simultanément, de manière quantitative et en temps réel un certain nombre de gaz (jusqu'à vingt-cinq dans la configuration utilisée) à partir d'un flux continu échantillonné directement sur les effluents issus de la combustion [22]. Elle a été adaptée au cas particulier de l'EVA qui est la matrice polymère utilisée dans le cadre de cette étude. Nous avons ainsi élaboré une méthode intégrant dix-neuf gaz susceptibles de se dégager lors de la combustion dont l'acide acétique pour lequel une courbe de calibration a été réalisée.

Une faible partie des effluents (1% environ) est prélevée par dépression. Elle passe d'abord par un filtre de dépoussiérage (pour éliminer les suies) et une ligne de transfert avant d'être analysée dans la cellule gaz du spectromètre comme le schématise la *figure 3.10*. L'ensemble est maintenu à 180°C pour limiter les problèmes de condensation.

La cellule possède un trajet optique de 3,77 m et un volume de 0,75 l. Le débit des gaz (20 l.min<sup>-1</sup>) est calculé pour que ce volume soit renouvelé toutes les deux à trois secondes. Le spectromètre accumule vingt-quatre interférogrammes et en réalise la moyenne. La résolution est de 4 cm<sup>-1</sup>.

L'analyse quantitative est réalisée à partir de spectres "standards" de gaz purs en concentrations connues. Le principe de la méthode est détaillé en annexe.

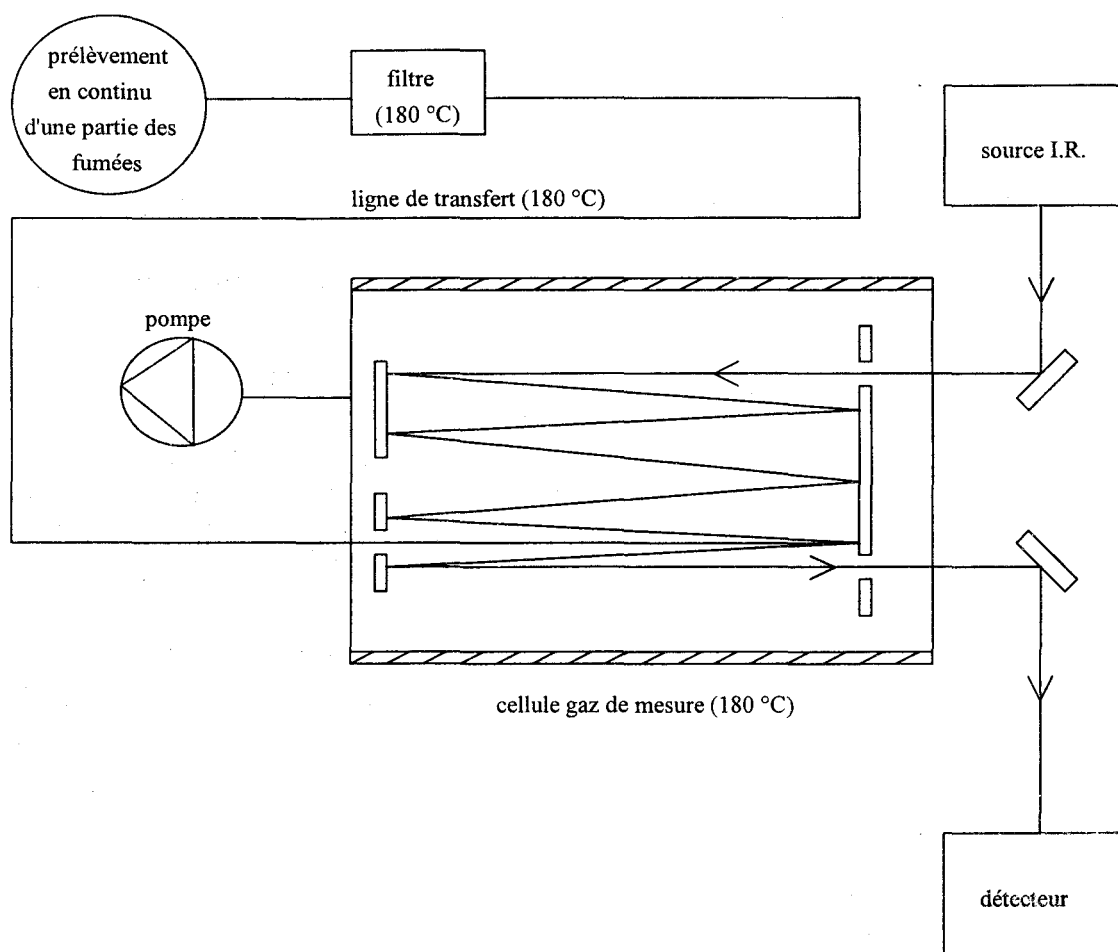


Figure 3.10 : "Trajet" des effluents gazeux à partir du calorimètre à cône.

## II.3- RÉSULTATS

### II.3.1- Cas de l'EVA pur

Le tableau 3.8 rassemble, pour les différents gaz dégagés lors de la combustion de l'EVA pur, les valeurs des maxima de concentration et les temps nécessaires pour les obtenir. Les figures 3.11 à 3.13 présentent l'évolution des concentrations des gaz formés durant la combustion de l'EVA sous trois irradiances : 25, 50 et 75 kW.m<sup>-2</sup>.

Gaz	25 kW.m <sup>-2</sup>		50 kW.m <sup>-2</sup>		75 kW.m <sup>-2</sup>	
	Conc. <sub>max</sub> (ppm)	t <sub>Conc.max</sub> (s)	Conc. max (ppm)	t <sub>Conc.max</sub> (s)	Conc. max (ppm)	t <sub>Conc.max</sub> (s)
H <sub>2</sub> O	22450	333	37419	223	39708	139
CO	245	337	870	214	1384	141
CO <sub>2</sub>	18601	333	44102	215	42020	140
CH <sub>4</sub>	-	-	13	217	23	140
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	11	335	39	217	57	140
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	-	-	-	24	158
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	-	6	217	5	141
H <sub>2</sub> CO	-	-	-	-	11	158
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	-	-	-	39	173
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	15	225	10	140	-	-

Tableau 3.8 : Maxima de concentration (en ppm volumique) et temps d'obtention de ces maxima pour les effluents gazeux générés par la combustion de l'EVA pur sous trois irradiances.

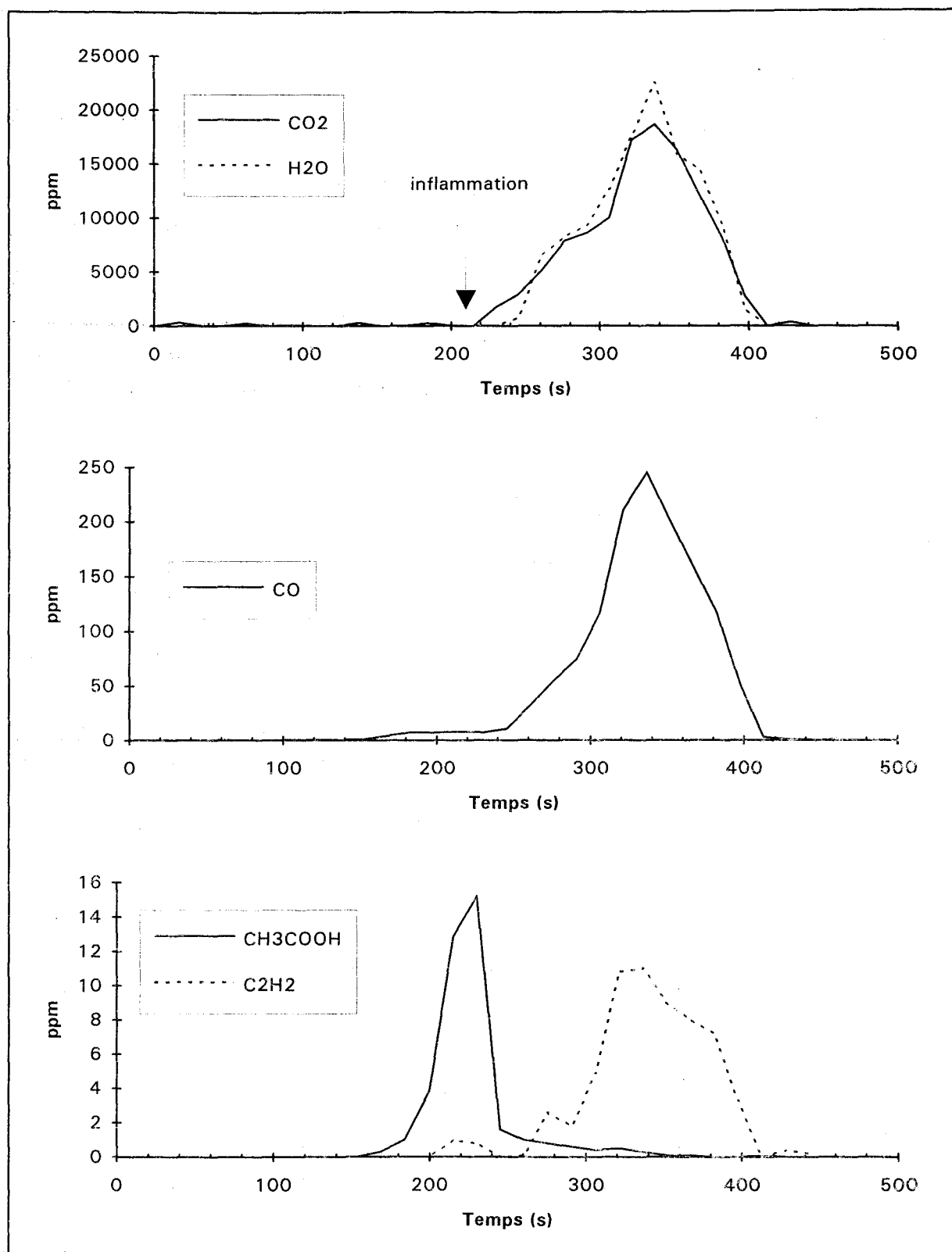


Figure 3.11 : Évolution des concentrations des gaz dégagés par l'EVA sous  $25 \text{ kW.m}^{-2}$ .

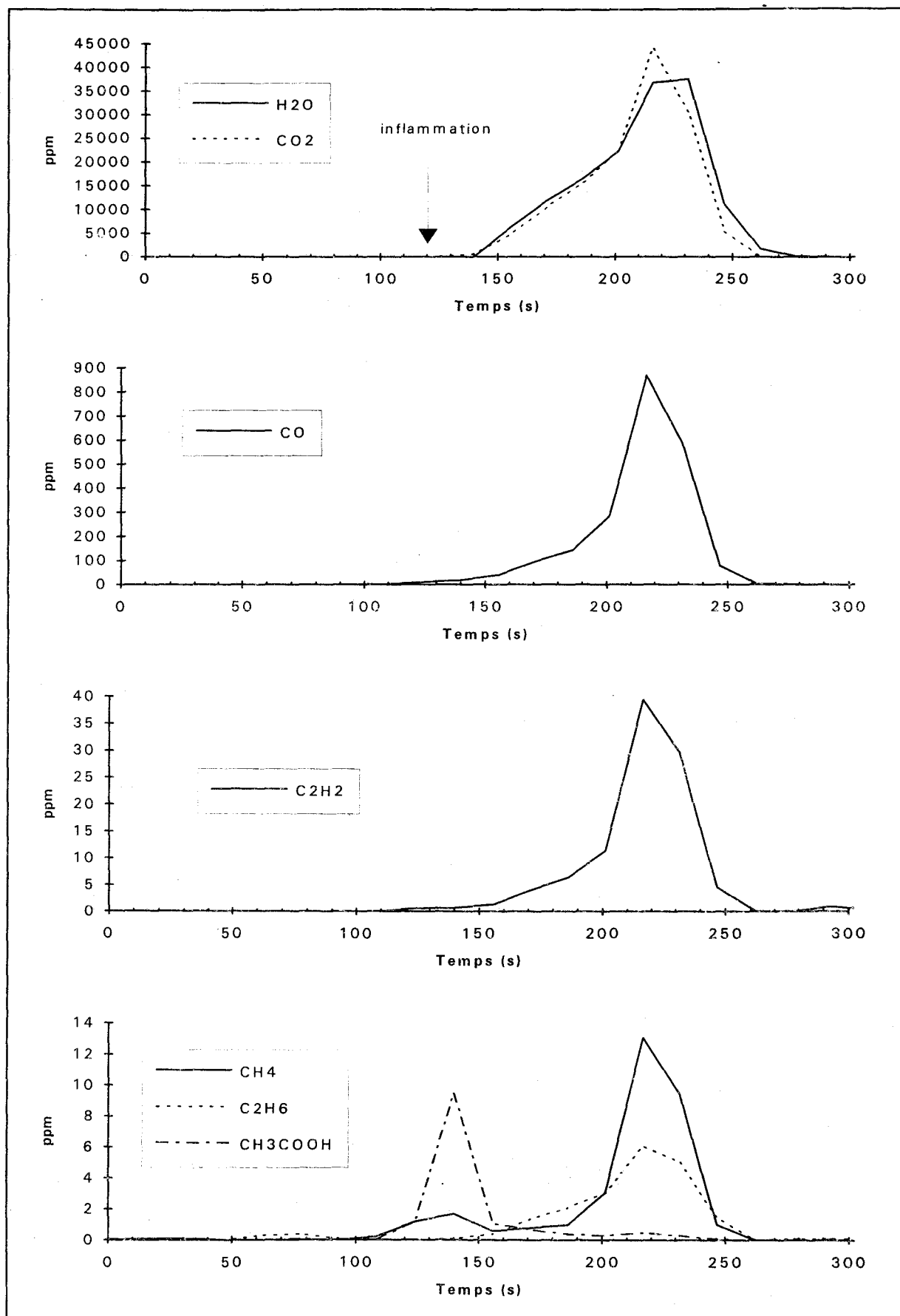


Figure 3.12 : Évolution des concentrations des gaz dégagés par l'EVA sous 50 kW.m<sup>-2</sup>.



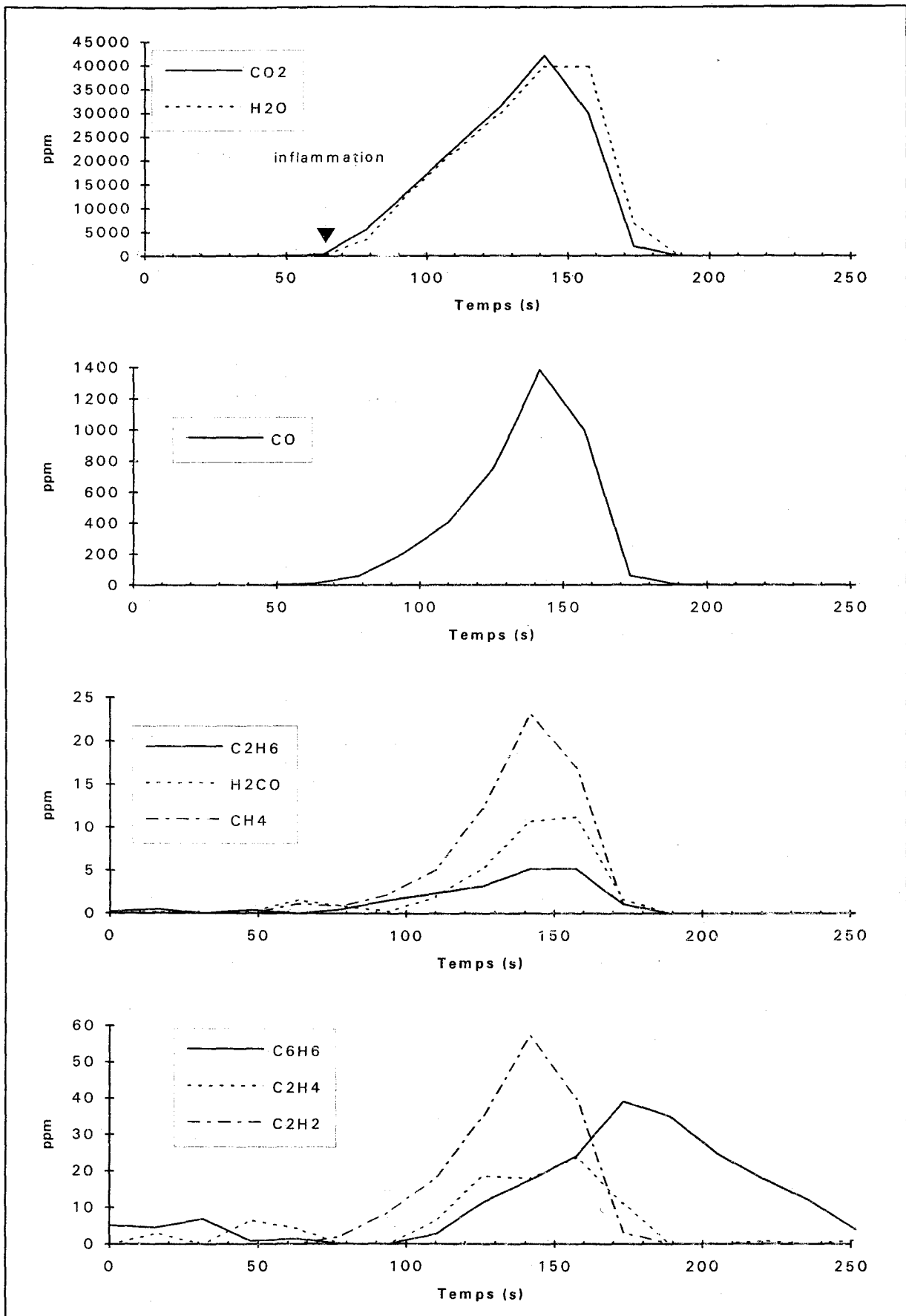


Figure 3.13 : Évolution des concentrations des gaz dégagés par l'EVA sous  $75 \text{ kW.m}^{-2}$ .

A  $25 \text{ kW.m}^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  commencent à se dégager peu après l'inflammation de l'échantillon. La concentration de ces gaz augmente rapidement avant d'atteindre un maximum, observé en même temps que le maximum de R.H.R.

Un très faible dégagement de CO est observé avant l'inflammation. Dès que l'EVA est enflammé, la concentration augmente, atteint un maximum en même temps que celle d' $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ , puis elle décroît.

$\text{C}_2\text{H}_2$  est présent à l'état de traces, le maximum de concentration étant observé, comme pour les gaz précédents, avec le maximum de R.H.R.

L'acide acétique commence à se dégager avant l'inflammation. Le maximum de concentration est observé peu après celle-ci.

Sous irradiance faible, le polymère se dégrade en deux étapes distinctes : la première correspond à la perte d'acide acétique et la seconde à la dégradation de la chaîne polyéthylénique. Ce résultat se rapproche de ceux obtenus par Mc Neill *et al* [23-25] qui ont caractérisé les produits issus de la dégradation thermique des EVA. Dans ces conditions d'analyse, la combustion ne modifie donc pas le processus de dégradation.

A  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ , pour  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  l'évolution des courbes est la même qu'à  $25 \text{ kW.m}^{-2}$ . On observe le dégagement d'une plus grande variété de produits. Sur le plan quantitatif, la formation de CO est favorisée, l'intensité du pic de  $\text{C}_2\text{H}_2$  est plus élevée par contre celle du pic de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  est plus faible. Ces résultats montrent qu'il y a évolution de la réaction vers la formation de produits d'oxydation ménagée.

A  $75 \text{ kW.m}^{-2}$ , la variété de produits formés est encore plus importante qu'à  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ . On observe en particulier la formation de benzène et de formaldéhyde. Par contre, il n'y a plus d'émission d'acide acétique.

En conclusion, ces résultats confirment ceux obtenus avec le calorimètre à cône : les réactions de pyrolyse sont favorisées par la déplétion en oxygène observée lorsque l'irradiance augmente.

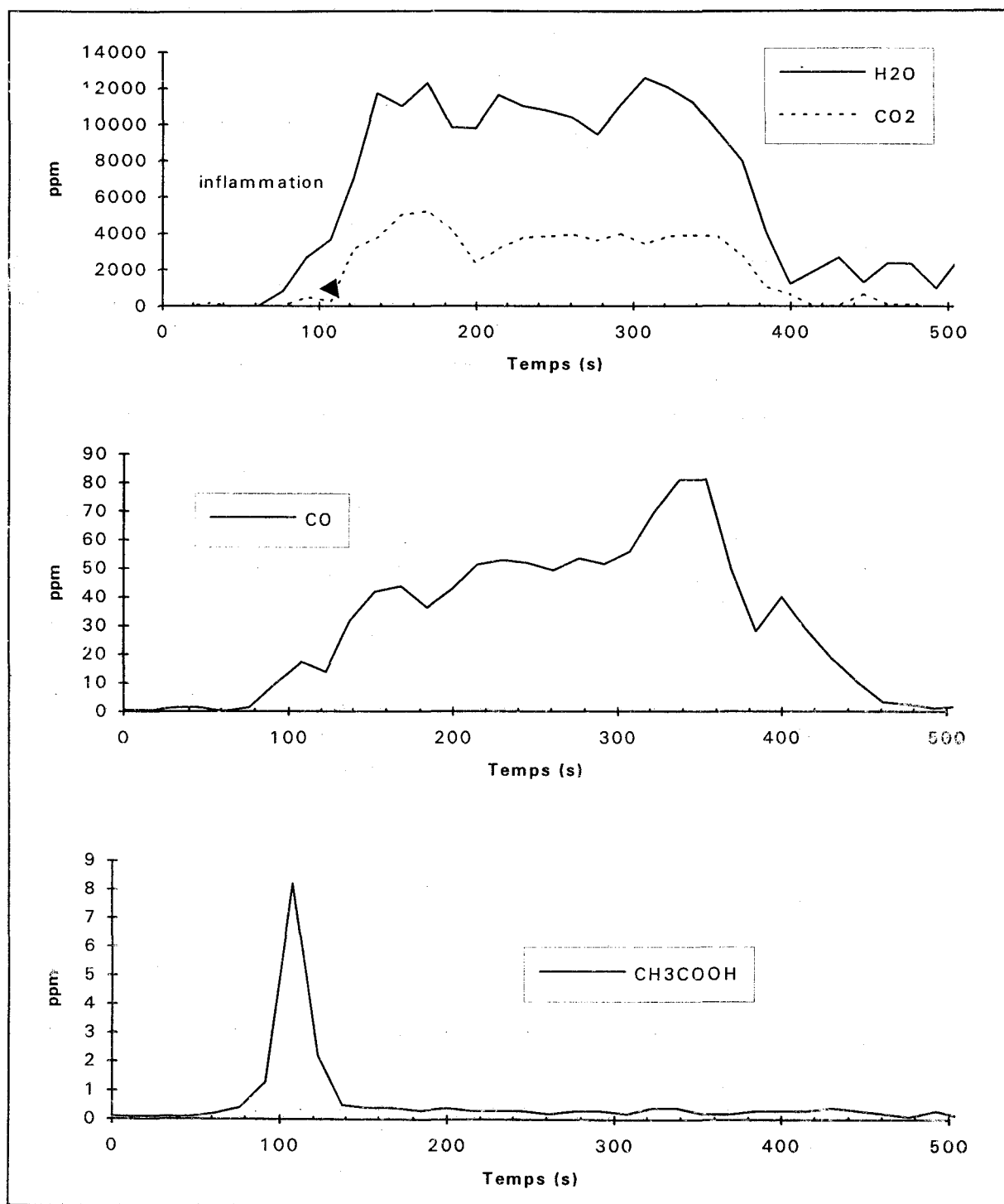
### II.3.2- Cas de l'EVA chargé

Le tableau 3.9 rassemble les valeurs des maxima de concentration enregistrés pour les différents gaz dégagés lors de la combustion d'une série d'échantillons chargés. A titre de comparaison, les valeurs obtenues pour l'EVA pur sont également présentées.

Echantillon	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H
EVA pur	37419	870	44102	13	39	6	10
EVA + 20% Mg(OH) <sub>2</sub>	22200	194	14760	-	7	-	5,3
EVA + 40% Mg(OH) <sub>2</sub>	15934	124	9544	-	4	-	5,3
EVA + 60% Mg(OH) <sub>2</sub>	12037	81	5251	-	-	-	8,2
EVA + 53% Mg(OH) <sub>2</sub> + 7% FB290	8326	56	3996	-	-	-	6,1
EVA + 53% Mg(OH) <sub>2</sub> + 7% FB415	8994	63	3530	-	-	-	3,4

Tableau 3.9 : Maxima de concentration (en ppm volumique) pour les effluents gazeux générés par la combustion des polymères chargés.

La figure 3.14 présente l'évolution des concentrations des gaz formés durant la combustion de l'échantillon contenant 60% d'hydroxyde de magnésium.



**Figure 3.14 :** Evolution des concentrations des gaz dégagés lors de la combustion de la référence EVA + 60% d'hydroxyde de magnésium, testée sous une irradiance de  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ .

La présence de charge limite le nombre de produits gazeux formés. A 60% d'hydroxyde seuls H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H sont caractérisés.

Contrairement à ce qui avait été observé dans le cas du polymère pur, le dégagement d'eau commence avant l'inflammation. Il correspond au début de déshydratation de l'hydroxyde. La présence de charge modifie la cinétique de dégradation. On observe un étalement dans le temps du dégagement de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

CO est le seul toxique majeur dégagé par la combustion de l'EVA. Pour une teneur dans l'atmosphère de 100 ppm, une exposition de plusieurs heures est considérée comme supportable [21]. A 60% d'hydroxyde de magnésium, on observe à la fin de l'essai un pic de 81 ppm. La concentration en CO reste inférieure à 60 ppm durant les 300 premières secondes. Cette limitation du taux d'oxyde de carbone dans l'atmosphère au début de la combustion doit permettre aux occupants d'un bâtiment en feu d'évacuer les lieux avant que leurs capacités de jugement et de réaction ne soit affectées par ce gaz.

Pour le même échantillon, le pic de CO<sub>2</sub> est de 5251 ppm et correspond à peu près à la valeur de TLV (5000 ppm). Le dégagement de dioxyde de carbone occasionné par la combustion de l'échantillon reste donc très largement supportable (il faudrait une émission de 40000 à 80000 ppm en continu pour qu'une exposition de trente à soixante minutes soit dangereuse).

Les rapports CO/CO<sub>2</sub> calculés à partir des volumes de gaz dégagés sur l'ensemble de l'essai diminuent, confirmant les résultats obtenus au calorimètre à cône.

L'intensité du pic d'acide acétique décroît en présence de charge. A 60%, la valeur du pic est de 8 ppm ce qui est là encore de l'ordre de la TLV et donc tolérable.

Les borates (FB290 et FB415) ont un impact positif sur les émissions de ces gaz puisque l'intensité de tous les pics observés (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H) est réduite en leur présence

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] LAWSON, D. F. ; KAY, E. L. ; ROBERTS, D. T. ; Rubber Chemistry and Technology, 1975, **48**, 124-131.
- [2] WATSON, C. L. ; PhD Thesis, Brunel University, 1987.
- [3] HIRSCHLER, M. M. ; THERVARANJAN, T. R. ; European Polymer Journal, 1985, **21** (4), 371.
- [4] MTHUPHA, A. ; PhD Thesis, Brunel University, 1995.
- [5] HORNSBY, P. R. ; WATSON, C. L. ; Polymer Degradation and Stability, 1990, **30**, 73-87.
- [6] GREEN, J. ; Journal of Materials Science, 1983, **18**, 637-651.
- [7] HORNSBY, P. R. ; WATSON, C. L. ; Plastic and Rubber Processing and Applications, 1986, **6**, 169-175.
- [8] DELFOSSE, L. ; BAILLET, C. ; BRAULT, A. ; BRAULT, D. ; Polymer Degradation and Stability, 1989, **23**, 337-347.
- [9] ISO 5659-2.2 1993  
Plastics- Smoke generation  
Part 2 : Determination of specific optical density by a single-chamber test.
- [10] PIRARD, N. ; Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Licencié en Sciences Sanitaires, Université de Liège, 1981.
- [11] GASKILL, J. R. ; J. Fire and Flammability, 1973, **4**, 279-298.
- [12] HORNSBY, P. R. ; Eurofillers 95, Mulhouse, France, sept. 95.
- [13] SHEN, K. K. ; Plastics Compounding, 1988, **Nov-Dec**, 26-34.
- [14] COQUILLAUD, X. ; Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, n° 1634, 1995.
- [15] SCUDAMORE, M. J. ; BRIGGS, P. J. ; PRAGER, F. H. ; Fire and Materials, 1991, **15**, 65-84.
- [16] BABRAUSKAS, V. ; J. Fire Sciences, 1984, **2**, 5.

- [17] HOANG-VAN, C. ; GHORBEL, A. ; BANDIERA, J. ; TEICHNER, S. J. ; Bulletin de la Société Chimique de France, 1973, 3 341-845.
- [18] HOANG-VAN, C. ; TEICHNER, S. J. ; Journal of Catalysis, 1970, 16, 69-81.
- [19] CLAUDEL, B. ; La catalyse au laboratoire et dans l'industrie, éd. Masson, 1967.
- [20] Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1994-1995. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, U.S.A.
- [21] Les gaz toxiques dans les incendies de matières plastiques, Cahiers de Notes Documentaires, numéro 95, 1979.
- [22] PAUL, K. T. ; Flame Retardants'94, Elsevier Applied Science, 1994, 251-262.
- [23] Mc NEILL, I. C. ; JAMIESON, A. ; TOSH, D. J. ; Mc CLUNE, J. J. ; European Polymer Journal, 1976, 12, 305-312.
- [24] Mc NEILL, I. C. ; AHMED, S. ; MEMETEA, L. ; Polymer Degradation and Stability, 1995, 47, 423-433.
- [25] GARDNER, D. L. ; Mc NEILL, I. C. ; Journal of Thermal Analysis, 1969, 1, 389-402.

*Chapitre 4 :*

**Caractérisation des échantillons  
par RMN à l'état solide**



## I- INTRODUCTION

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer les effets retardateur de flamme et suppresseur de fumées de l'hydroxyde de magnésium :

- Taux de charge élevé diluant la phase solide,
- décomposition endothermique de la charge,
- dilution des gaz combustibles par la vapeur d'eau formée,
- formation d'oxydes qui auraient de plus une activité catalytique (oxydation de CO et transformation de précurseurs aromatiques).

L'effet physique de dilution de la phase solide dû aux taux de charge élevés requis pour observer une amélioration significative de la tenue au feu est indéniable. Cependant, les essais réalisés au calorimètre à cône ont montré qu'il ne suffisait pas à expliquer la réduction considérable des valeurs de R.H.R. et que la décomposition endothermique de la charge jouait effectivement un rôle majeur dans ce phénomène. L'effet de dilution des gaz combustibles par la vapeur d'eau est difficilement quantifiable. Par ailleurs, Hornsby souligne qu'aucune réaction entre la vapeur d'eau et la phase gazeuse n'a pu être mise en évidence [1]. L'hypothèse de l'activité catalytique de l'oxyde de magnésium a souvent été formulée. Néanmoins, aucune vérification expérimentale n'a pour l'instant été proposée [2-3]. Les borates de zinc présentent également une certaine efficacité comme retardateurs de flamme, efficacité également diversement attribuée dans la littérature [4-5].

Ce quatrième chapitre traite de la caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des différents types d'échantillons (produits purs, chargés et résidus de combustion). Il a pour but d'apporter une contribution à la connaissance des mécanismes qui participent au processus retardateur de flamme.

## II- ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### II.1- RMN DU $^{25}\text{Mg}$

L'atome  $^{25}\text{Mg}$  possède une abondance naturelle modeste (environ 10%), un rapport gyromagnétique faible et un élargissement quadripolaire du second ordre de la transition centrale ( $1/2, -1/2$ ) environ neuf fois plus élevé que pour  $^{27}\text{Al}$  (l'interaction quadripolaire est décrite en annexe). Ces caractéristiques ont longtemps limité la RMN du magnésium à quelques études à l'état liquide de systèmes biologiques [6] et à quelques études sur cristal [7] ou sur poudre [8]. En 1988, Dupree et Smith [9] ont observé des signaux bien résolus à 22,0 MHz ( $B_0 = 8,45 \text{ T}$ ) dans un nombre limité de composés où le magnésium se trouvait dans des sites symétriques. Les signaux de l'hydroxyde de magnésium et de deux variétés de silicates de magnésium étaient au contraire très larges.

Par la suite, Mackenzie et Meinhold ont consacré un certain nombre de travaux à la caractérisation du magnésium par RMN à l'état solide dans différents minéraux [10-11]. Ils ont en particulier réalisé l'étude de la décomposition thermique d'un échantillon polycristallin d'hydroxyde de magnésium ou brucite [12]. La *figure 4.1* présente le spectre du composé avant traitement thermique, obtenu en utilisant la technique de la rotation à l'angle magique (MAS RMN, décrite en annexe). La forme de raie observée est typique d'un élargissement quadripolaire du second ordre.

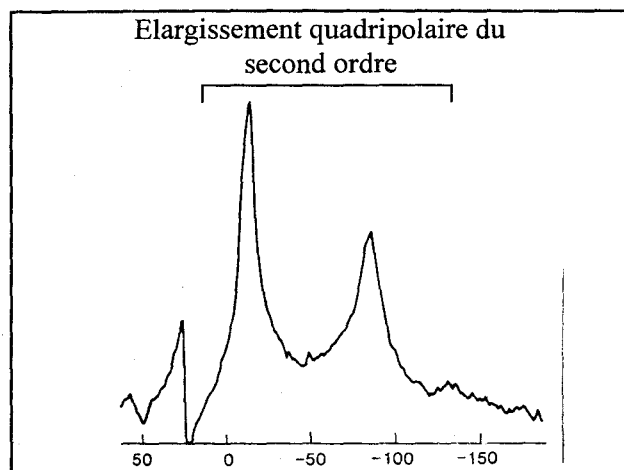


Figure 4.1 : Spectre MAS RMN  $^{25}\text{Mg}$  de la brucite polycristalline.

La faible résonance aux environs de 29 ppm indique la présence d'oxyde de magnésium. La valeur de déplacement chimique diffère peu de celle mesurée pour un oxyde de magnésium bien cristallisé [9]. Les analyses par Diffraction de Rayons X (XRD) de cet échantillon de brucite n'ayant pas mis en évidence la présence d'oxyde de magnésium, les auteurs en concluent que la RMN serait une technique plus sensible. Il convient de nuancer cette affirmation en précisant que la spectroscopie de RMN permet d'obtenir des informations structurales à courte distance [13]. Elle donne l'environnement structural local d'un noyau au plus jusqu'au troisième ou quatrième « voisin » [14].

L'évolution du spectre en fonction de la température est présentée *figure 4.2* [12]. A 300°C, le spectre correspond toujours à celui de la brucite. A partir de 325°C, l'intensité de la résonance à 29 ppm augmente tandis que celle caractéristique de l'hydroxyde de magnésium décroît. Parallèlement, le déplacement chimique de l'oxyde de magnésium diminue légèrement avec l'avancement de la réaction. Ceci pourrait être une conséquence de l'accroissement de la taille des domaines de cette phase qui se forme dans la matrice d'hydroxyde. A 400°C, le spectre n'est plus constitué que de la raie fine caractérisant l'oxyde de magnésium.

Cette étude conforte l'hypothèse d'une croissance de l'oxyde de magnésium formant de petits domaines dans le réseau de la brucite (modèle de nucléation et croissance [15]).

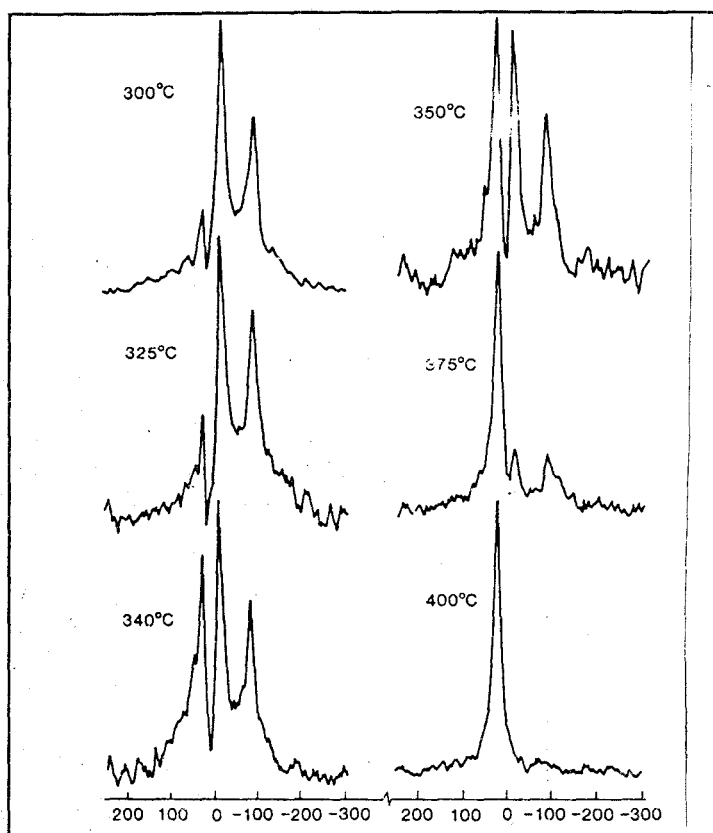


Figure 4.2 : Spectres MAS RMN  $^{25}\text{Mg}$  de la brucite, chauffée à différentes températures.

## II.2- RMN DU $^{11}\text{B}$

L'atome  $^{11}\text{B}$  possède un spin nucléaire égal à  $3/2$  et une abondance naturelle de 80% environ. La raie de résonance du bore dans un environnement tétraédrique ( $\text{BO}_4$ ) est généralement étroite et symétrique, car la constante de couplage quadripolaire est petite [16]. La symétrie élevée du site n'entraîne qu'une interaction quadripolaire du premier ordre faible. Par contre, l'interaction quadripolaire du second ordre génère une résonance large du gradient de champ électrique apparaissant pour les atomes de  $^{11}\text{B}$  en coordination plane triangulaire ( $\text{BO}_3$ ) [17]. L'évaluation des constantes de couplage quadripolaire pour  $\text{B}^{(\text{III})}$  et  $\text{B}^{(\text{IV})}$  a donné les valeurs suivantes [18-21] :

$$e^2qQ/h \approx 2,3 \text{ à } 2,8 \text{ MHz pour } \text{B}^{(\text{III})},$$

$$e^2qQ/h \approx 0 \text{ à } 0,8 \text{ MHz pour } \text{B}^{(\text{IV})}.$$

Les termes  $e$ ,  $q$  et  $Q$  sont définis en annexe.

Le *tableau 4.1* ci-dessous rassemble les valeurs de déplacement chimique observées pour  $B^{(III)}$  et  $B^{(IV)}$  par différents auteurs.

$B^{(III)}$ (groupement $BO_3$ )	$B^{(IV)}$ (groupement $BO_4$ )	Références
-	-3 à +2	[16]
$17 \pm 1$	$1,5 \pm 0,5$	[18]
$\approx 12$	-2,05 à 6,52	[22]
12,5 à 19	-1,8 à 1,0	[23]

*Tableau 4.1 : Gammes de déplacements chimiques (en ppm) observées pour  $BO_3$  et  $BO_4$  par différents auteurs.*

Gabelica *et al* [16] interprètent de la façon suivante les déplacements chimiques du  $^{11}B$  en coordination tétraédrique dans des zéolithes : une raie de résonance à -0,3 ppm correspond à un atome de bore dans une structure amorphe tandis qu'une raie de résonance à -3,3 ppm correspond à une structure plus cristallisée. Van Wüllen et Müller-Warmuth [23] relie ce résultat au fait que le déplacement chimique du  $^{11}B$  est sensible à la nature des atomes présents dans la seconde sphère de coordination. Turner *et al* font aussi cette hypothèse [18] et proposent également une autre explication : le phénomène de blindage observé pourrait provenir de la présence d'atomes d'oxygène en position terminale. Des travaux récents [24-27] confirment ce dernier point. Les constantes de couplage quadripolaire et les paramètres d'asymétrie sont différents selon que  $BO_3$  n'a que des atomes d'oxygène liés ou possède un ou deux atomes terminaux.

### III- CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

#### III.1- MODE OPÉRATOIRE

##### III.1.1- RMN du $^{13}\text{C}$

Les spectres sont réalisés à l'aide d'un spectromètre BRUKER ASX 100 à 25,2 MHz (champ de 2,35 T) avec rotation à l'angle magique (MAS), découplage haute puissance des protons (DD) et polarisation croisée (CP) à l'aide d'un rotor de 7 mm de diamètre. La condition de Hartmann-Hahn est réglée sur l'adamantane. La technique expérimentale est détaillée en annexe. Tous les spectres sont obtenus avec un temps de contact de 1 ms. Pour l'obtention d'un rapport signal sur bruit satisfaisant, 2000 (échantillon après malaxage) à 10000 (échantillon après combustion) accumulations sont nécessaires. La référence utilisée est le tétraméthysilane et la vitesse de rotation est de 5000 Hz.

##### III.1.2- RMN du $^{25}\text{Mg}$

Les spectres sont réalisés à l'aide d'un spectromètre BRUKER ASX 400 à 24,5 MHz (champ de 9,4 T) avec rotation à l'angle magique (MAS) à l'aide d'un rotor de 7 mm de diamètre. Ils sont obtenus soit avec une impulsion de radiofréquence de 3  $\mu\text{s}$  (angle de  $\pi/8$ ), soit avec l'écho de Hahn décrit plus loin. Un temps de répétition de 6 s est utilisé pour tous les échantillons. Pour l'obtention d'un rapport signal sur bruit satisfaisant, 64 (échantillon après combustion) à 50000 (échantillon après malaxage) accumulations sont nécessaires. La référence est une solution saturée de  $\text{MgSO}_4$  et la vitesse de rotation est de 7000 Hz.

##### III.1.3- RMN du $^{11}\text{B}$

Les spectres sont réalisés à l'aide d'un spectromètre BRUKER ASX 400 à 128,3 MHz (champ de 9,4 T) avec rotation à l'angle magique (MAS) à l'aide d'un rotor de 4 mm de

diamètre. L'impulsion de radiofréquence est de  $0,9 \mu\text{s}$  (angle de  $\pi/4$ ). La relaxation du  $\text{B}^{(\text{III})}$  est extrêmement rapide -à cause de l'interaction quadripolaire- par rapport à celle du  $\text{B}^{(\text{IV})}$ . Un temps de répétition de 30 s est utilisé pour tous les échantillons. Il est suffisant pour assurer la relaxation des deux types d'atomes de bore [28]. Pour l'obtention d'un rapport signal sur bruit satisfaisant, une moyenne de 100 accumulations est suffisante. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à  $\text{BF}_3$ ,  $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Les standards externes sont  $\text{BPO}_4$  (-3,60 ppm) et  $\text{NaBH}_4$  (- 42,06 ppm). La vitesse de rotation est de 15000 Hz.

### III.2- MISE AU POINT D'UNE SÉQUENCE D'ÉCHO SOLIDE POUR L'OBSERVATION DU $^{25}\text{Mg}$

Pour les noyaux de faible rapport gyromagnétique (cas du  $^{25}\text{Mg}$ ), l'impulsion de radiofréquence entraîne une « résonance » de la sonde et des circuits électroniques, c'est-à-dire un temps mort qui provoque des erreurs durant l'enregistrement des tous premiers points du FID (Free Induction Decay ou signal de précession libre) [29-30].

Or cette perte d'information constitue un obstacle majeur pour la RMN de l'état solide. En effet, les raies observées sont souvent très larges et peuvent même dépasser quelques centaines de kHz dans le cas des noyaux quadripolaires. La durée du FID étant inversement proportionnelle à la largeur du spectre, le signal ne dépasse pas quelques microsecondes pour ce type de noyaux. La perte d'information après l'impulsion provoque donc d'importantes déformations des raies [31].

Pratiquement, plusieurs solutions sont envisageables pour pallier cet inconvénient. Mackenzie et Meinhold [32] effectuent un « décalage » du FID qui revient à démarrer l'acquisition de celui-ci  $100 \mu\text{s}$  après l'impulsion de radiofréquence. Plus rigoureusement, on utilise des séquences d'impulsion donnant lieu à des échos [9, 29-30]. La détection du signal de l'écho permet alors de faire abstraction de l'existence du temps mort initial.

### Description d'une séquence d'écho solide

A la suite d'une impulsion de radiofréquence, l'aimantation macroscopique totale du système bascule d'un angle  $\pi/2$  pour se retrouver alignée selon  $Oy'$ . Cette aimantation macroscopique est la somme de toutes les aimantations microscopiques des différents noyaux présents dans l'échantillon. En raison principalement des champs locaux provoqués par les diverses interactions présentes dans le système, les aimantations microscopiques vont ensuite se déphaser les unes par rapport aux autres dans le plan  $x'Oy'$ , comme le schématise la figure 4.3.

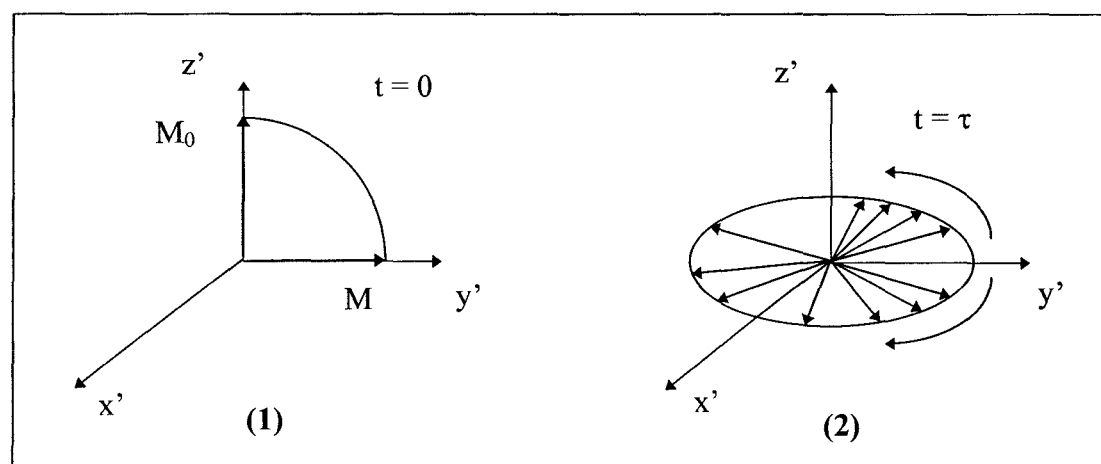


Figure 4.3 : Mouvement des vecteurs aimantation dans le référentiel tournant, (1) pendant et (2) après l'impulsion.

Si, après un temps d'attente  $\tau$ , on applique une seconde impulsion de  $\pi$  suivant  $Oy'$ , les signes des déphasages par rapport à  $Oy'$  des aimantations microscopiques sont inversés. Ensuite les déphasages décroissent, puis s'annulent à  $t = 2\tau$ . La cohérence de phase existant initialement à  $t = 0$  est alors recréée (figure 4.4).



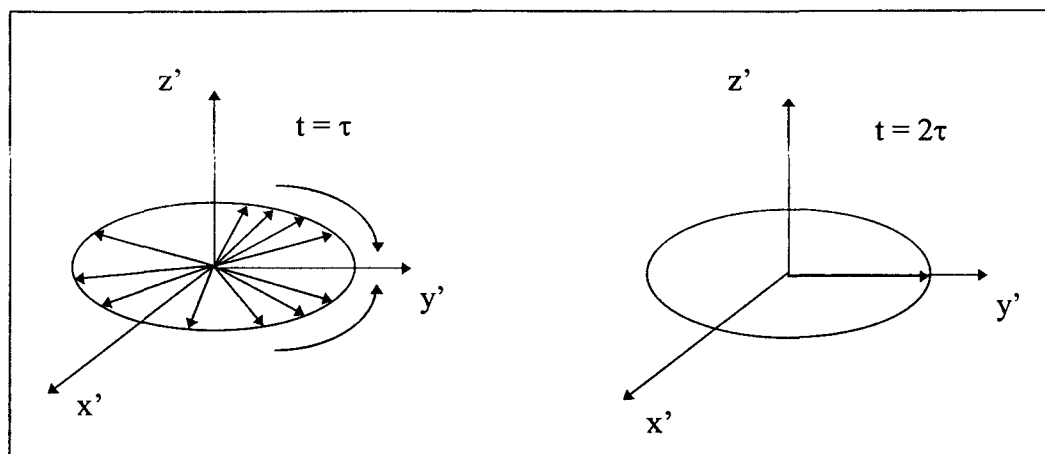


Figure 4.4 : Refocalisation des aimantations.

L'enregistrement du FID au bout d'un temps  $2\tau$  permet d'obtenir un signal identique à celui détectable immédiatement après la première impulsion et qui ne peut être observé à cause de l'existence du temps mort. La séquence d'écho est schématisée *figure 4.5*.

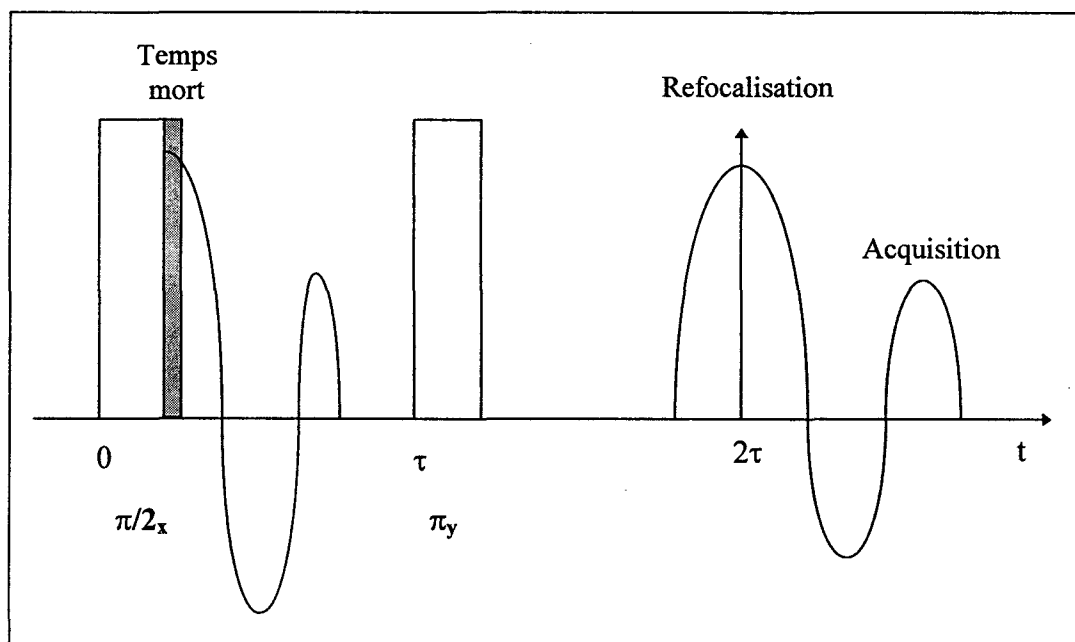


Figure 4.5 : Séquence d'écho permettant la refocalisation du FID.

A titre d'exemple, la *figure 4.6* présente les spectres du polyméthacrylate de méthyle deutérié (PMMA-d<sub>8</sub>) obtenus (a) avec une seule impulsion et (b) avec une séquence d'écho quadripolaire [33]. Dans le cas où l'enregistrement du FID est perturbé (a), la ligne de base et

la symétrie de la raie de résonance sont modifiées. La partie centrale du signal a une intensité réduite par rapport à la forme correcte.

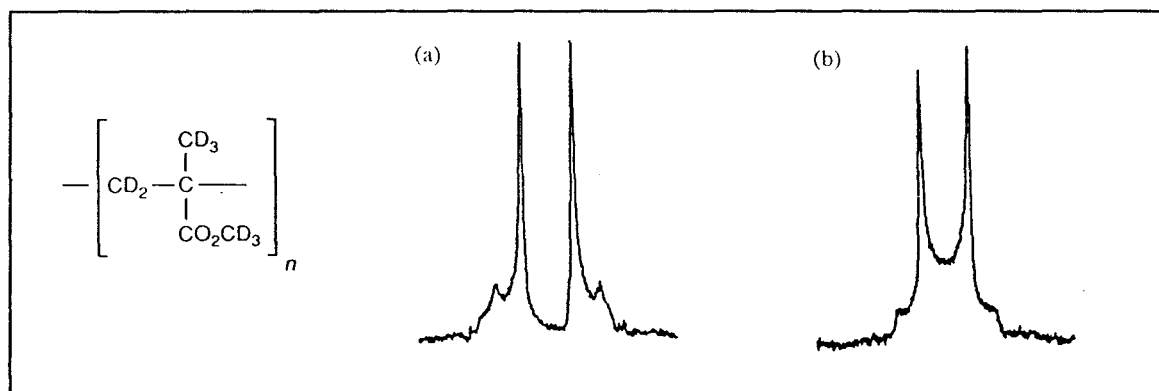


Figure 4.6 : Spectres  $^2H$  RMN du PMMA- $d_8$  solide, à 30,7 MHz. Les spectres sont réalisés avec (a) une impulsion unique et (b) une séquence d'écho quadripolaire.

Dans le cadre de cette étude, une séquence d'impulsion similaire à celle utilisée par Kunwar *et al* [29] a permis l'observation du signal présenté figure 4.7. Cette séquence est basée sur un écho de Hahn (équation IV.1) :

$$(\theta_1)_{\phi_1} - \tau_1 - (\theta_2)_{\phi_2} - \tau_2 - (AQ)_{\phi_3} \tag{IV.1}$$

avec  $\tau_1 = 1$  ms et  $\tau_2 = 0,5$  ms.

Elle utilise un cyclage à seize phases où les phases des impulsions et du récepteur sont :

$$\begin{aligned} \phi_1 &= xxxx \ yyyy \ \bar{x}\bar{x}\bar{x}\bar{x} \ \bar{y}\bar{y}\bar{y}\bar{y} \\ \phi_2 &= xy\bar{x}\bar{y} \ xy\bar{x}\bar{y} \ xy\bar{x}\bar{y} \ xy\bar{x}\bar{y} \\ \phi_3 &= \bar{y}\bar{y}\bar{y}\bar{y} \ \bar{x}\bar{x}\bar{x}\bar{x} \ y\bar{y}\bar{y}\bar{y} \ x\bar{x}\bar{x}\bar{x} \end{aligned}$$

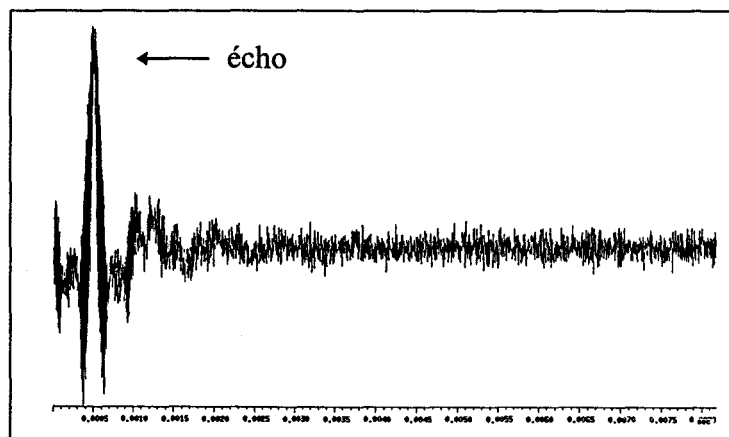


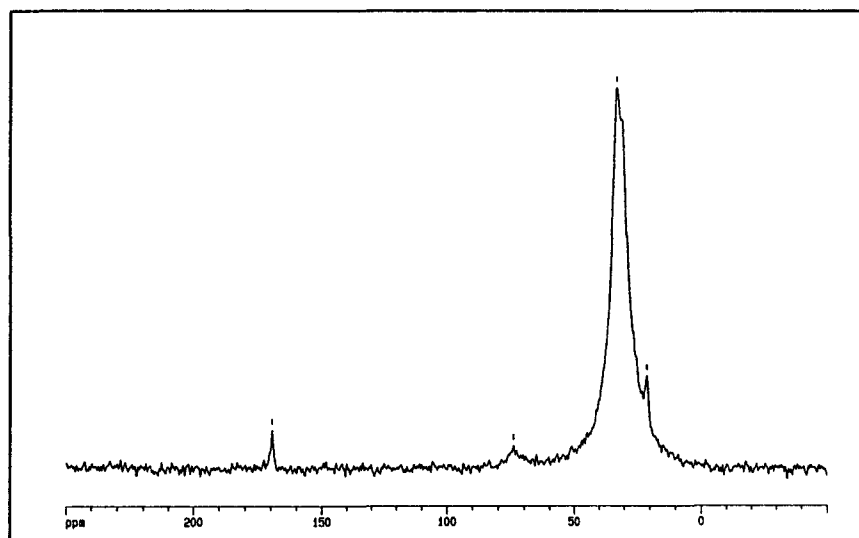
Figure 4.7 : FID obtenu pour l'hydroxyde de magnésium après écho de Hahn.

## IV- RÉSULTATS ET DISCUSSION

### IV.1- ÉTUDE DES PRODUITS PURS

#### IV.1.1- Caractérisation du polymère

La *figure 4.8* présente le spectre CP/DD-MAS RMN  $^{13}\text{C}$  de l'EVA pur. L'attribution des raies est donnée dans le *tableau 4.2*.



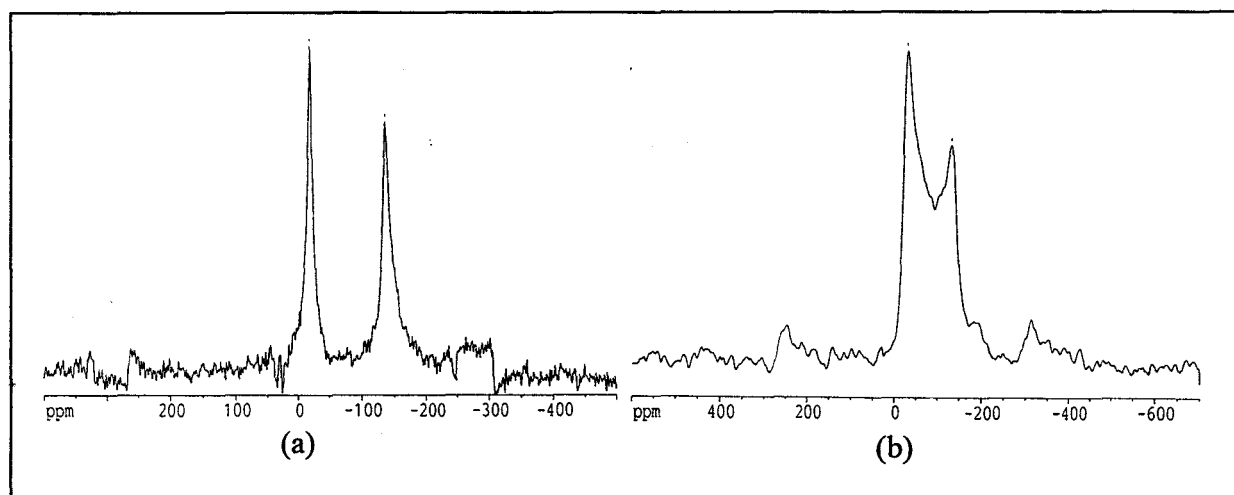
*Figure 4.8 : Spectre CP/DD MAS RMN  $^{13}\text{C}$  de l'EVA pur.*

Déplacement chimique (ppm)	Attribution	Références
21	$\text{CH}_3\text{-CO-O-}$	[34-35]
33	$\text{CH}_2$	[34]
74	$\text{CH}$	[36]
169	$\text{C=O}$	[34-37]

*Tableau 4.2 : Attribution des déplacements chimiques du spectre CP/DD-MAS RMN  $^{13}\text{C}$  de l'EVA pur.*

#### IV.1.2- Caractérisation de l'hydroxyde de magnésium

La *figure 4.9* présente les spectres que nous avons obtenus à partir d'un échantillon d'hydroxyde de magnésium, (a) avec une seule impulsion et (b) avec l'écho de Hahn.



*Figure 4.9* : Spectres MAS RMN  $^{25}\text{Mg}$  de l'hydroxyde de magnésium obtenus avec (a) une impulsion simple, (b) une séquence d'écho quadripolaire.

Les observations sont les mêmes que dans le cas du PMMA deutérié (*figure 4.6*). Sur les deux spectres on observe bien la résonance correspondant au site Mg de la brucite.

#### IV.1.3- Caractérisation des borates de zinc

La *figure 4.10* présente le spectre  $^{11}\text{B}$  MAS RMN du borate de zinc FB290 de stoechiométrie  $2 \text{ZnO}, 3 \text{B}_2\text{O}_3, 3,5 \text{H}_2\text{O}$ . L'attribution des deux résonances observées est basée sur les données de la littérature [16, 18, 22-23]. La raie principale, à 0,2 ppm, est caractéristique du bore en coordination tétraédrique. La raie de faible intensité à 11 ppm est attribuée à des atomes de  $^{11}\text{B}$  en coordination plane triangulaire. La *figure 4.11* présente la structure qui a été proposée pour ce composé [38]. Les résultats obtenus par RMN confirment cette structure.

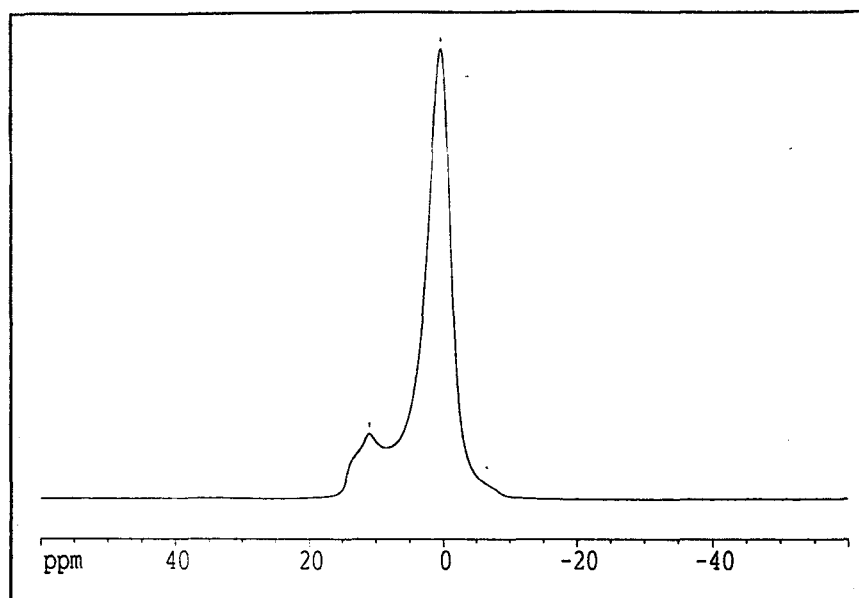


Figure 4.10 : Spectre MAS RMN  $^{11}\text{B}$  du borate de zinc FB290.

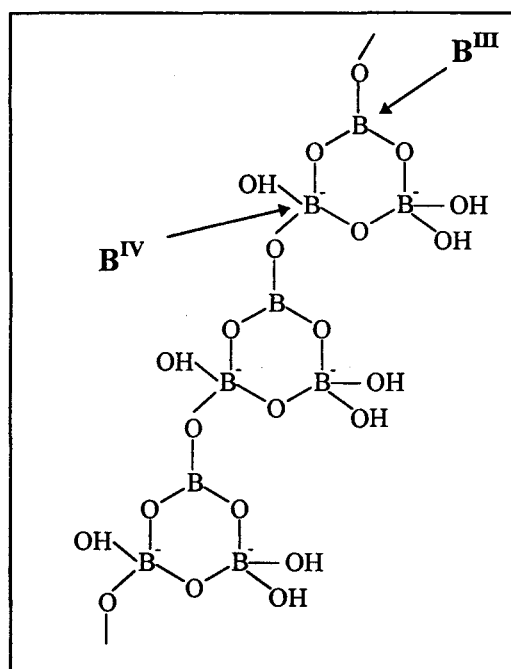


Figure 4.11 : Environnement supposé du bore dans la structure  $2\text{ZnO}, 3\text{B}_2\text{O}_3, 3,5\text{H}_2\text{O}$ .

La figure 4.12 présente le spectre  $^{11}\text{B}$  MAS RMN du borate de zinc FB415 de stoechiométrie  $4\text{ZnO}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ . Dans ce cas, on observe une forme de raie typique d'une interaction quadripolaire du second ordre et caractéristique du bore en coordination plane triangulaire. (Le déplacement chimique isotropique de cette espèce ne peut être déterminé que par simulation.) Ce borate de zinc, de stoechiométrie  $4\text{ZnO}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ , ne contient donc que

des unités  $\text{BO}_3$ . On suppose que ce résultat est dû au fait qu'il s'agit d'un produit déshydraté : l'élimination des groupements hydroxyles modifie l'environnement des atomes de bore qui passent d'une coordination tétraédrique à une coordination triangulaire.

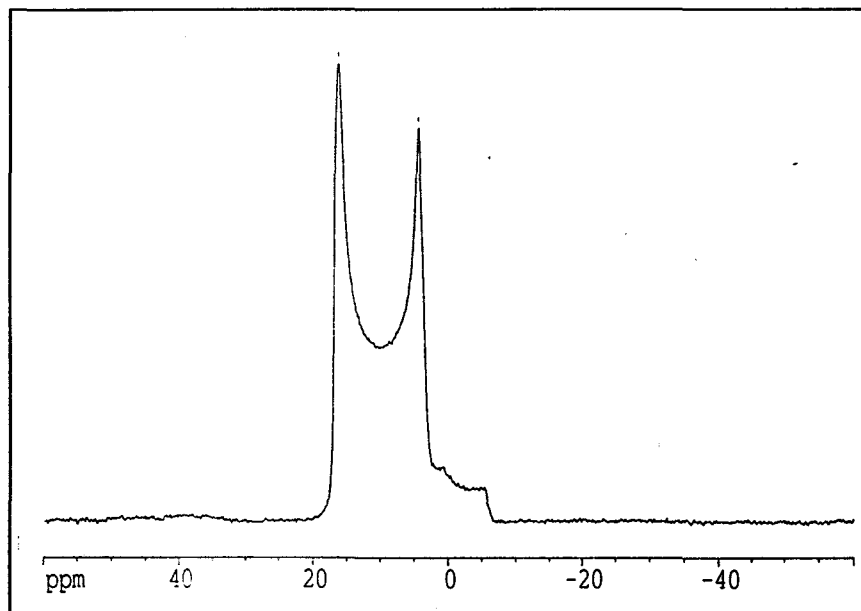
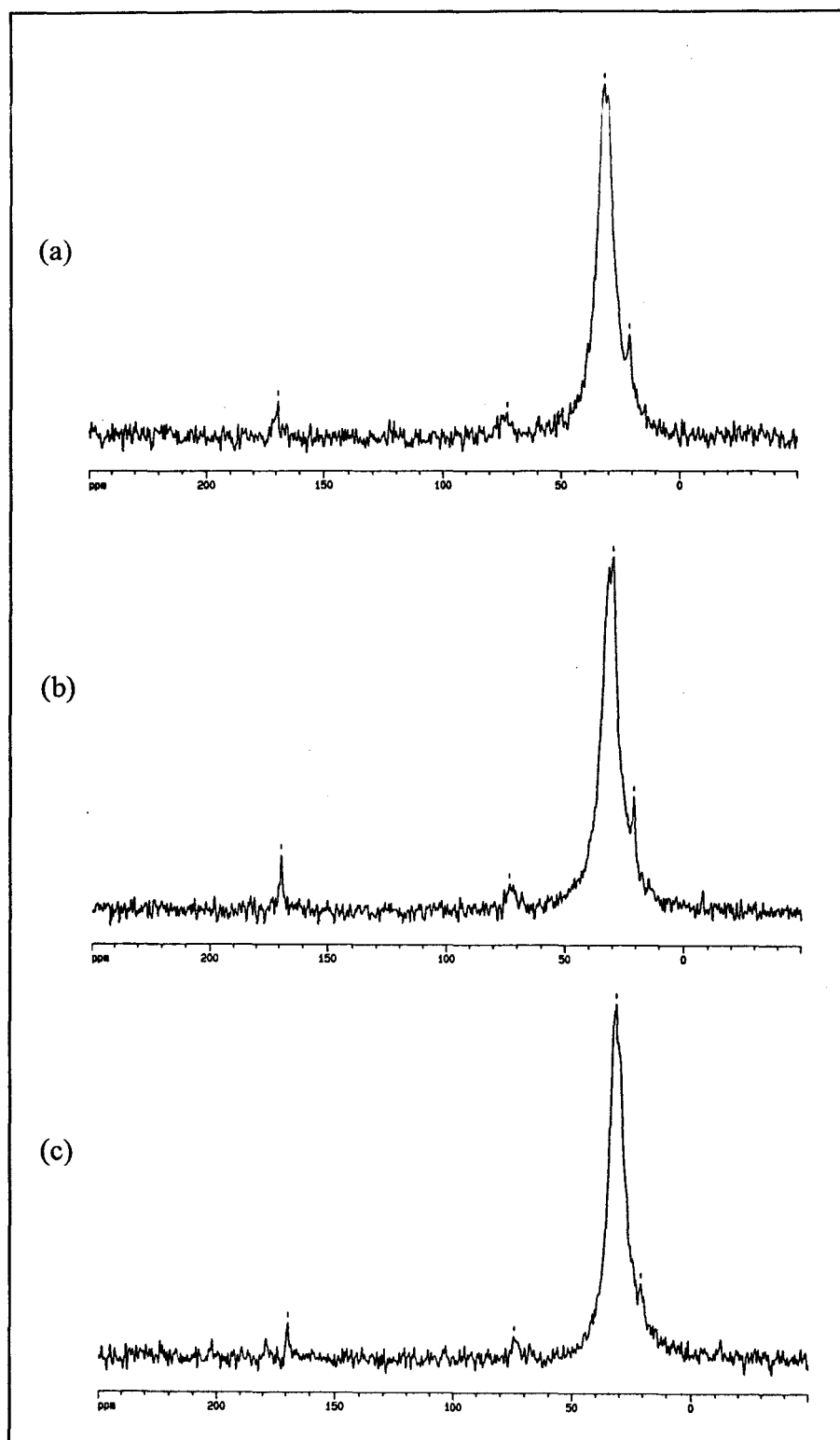


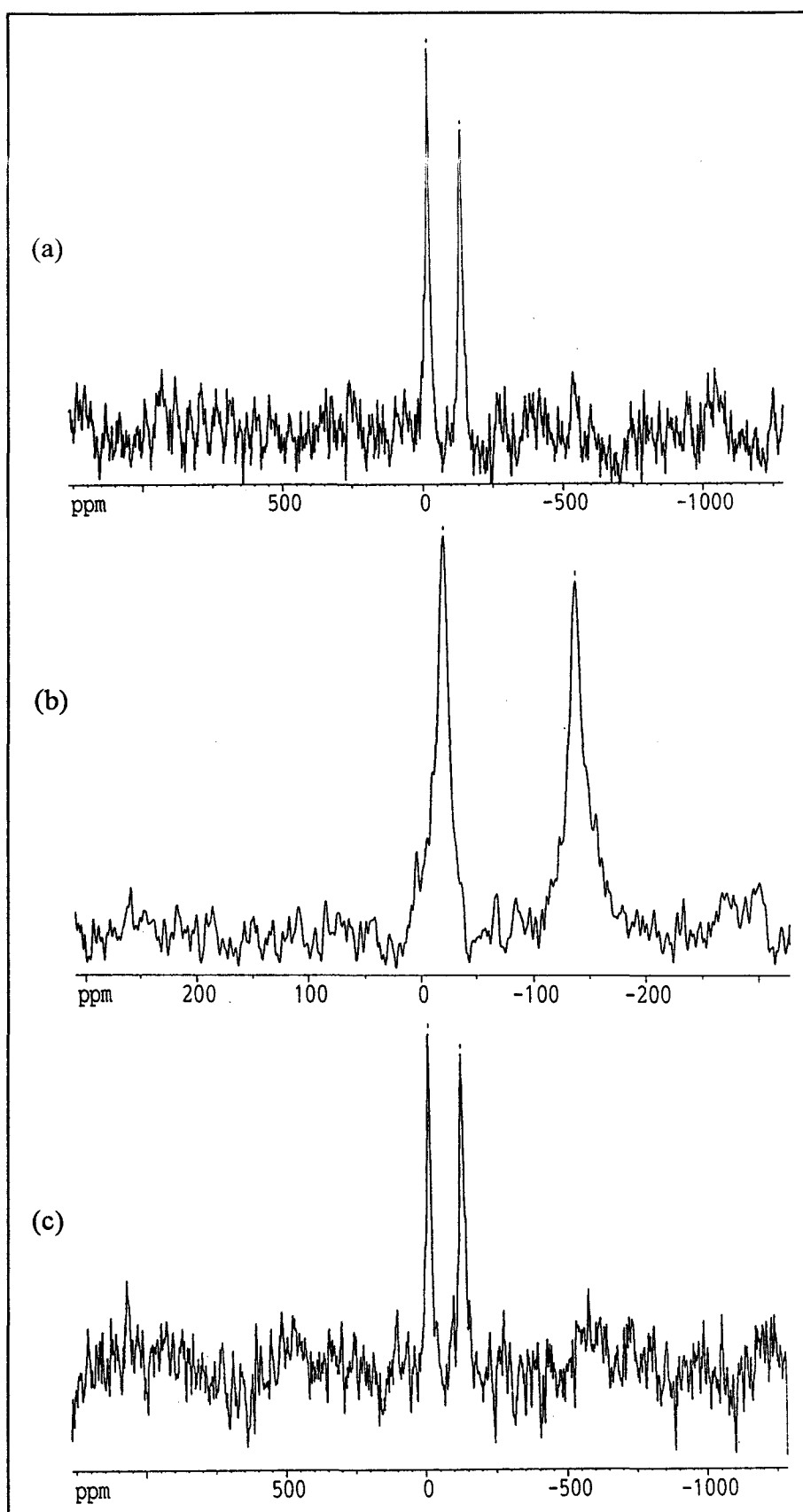
Figure 4.12 : Spectre MAS RMN  $^{11}\text{B}$  du borate de zinc FB415.

#### IV.2- ÉTUDE DES ÉCHANTILLONS APRÈS MALAXAGE

La figure 4.13 présente les spectres CP/DD MAS RMN  $^{13}\text{C}$ , la figure 4.14 les spectres MAS RMN  $^{25}\text{Mg}$  et la figure 4.15 les spectres MAS RMN  $^{11}\text{B}$  obtenus pour les échantillons chargés.

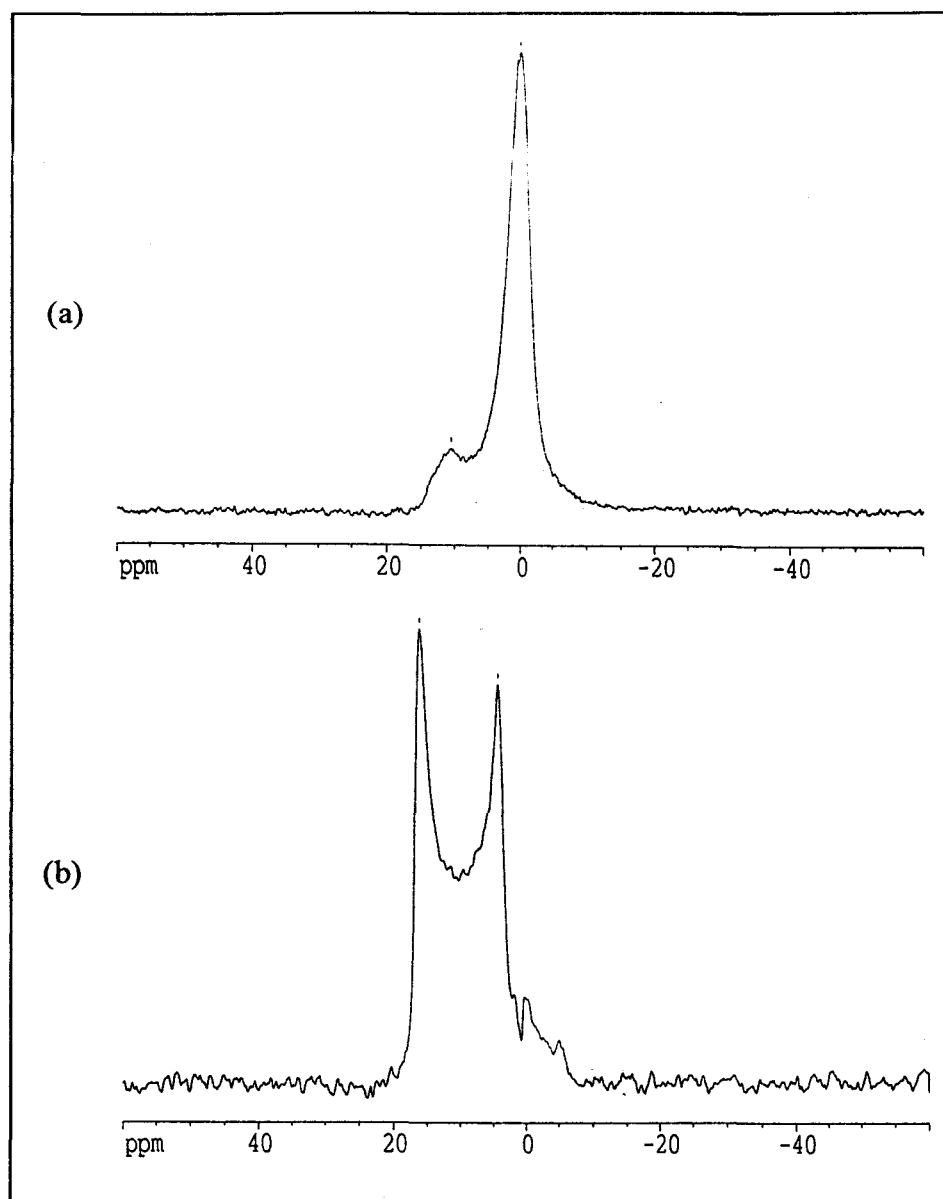


**Figure 4.13** : Spectres CP/DD MAS RMN  $^{13}\text{C}$  de (a) EVA + 60%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  
(b) EVA + 53%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  + 7% FB290, (c) EVA + 53%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  + 7% FB415.



**Figure 4.14 :** Spectres MAS RMN  $^{25}\text{Mg}$  de (a) EVA + 60%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  
 (b) EVA + 53%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  + 7% FB290, (c) EVA + 53%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  + 7% FB415,  
 obtenus avec une impulsion simple.





**Figure 4.15 :** Spectres MAS RMN  $^{11}\text{B}$  de (a) EVA + 53%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  + 7% FB290,  
(b) EVA + 53%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  + 7% FB415.

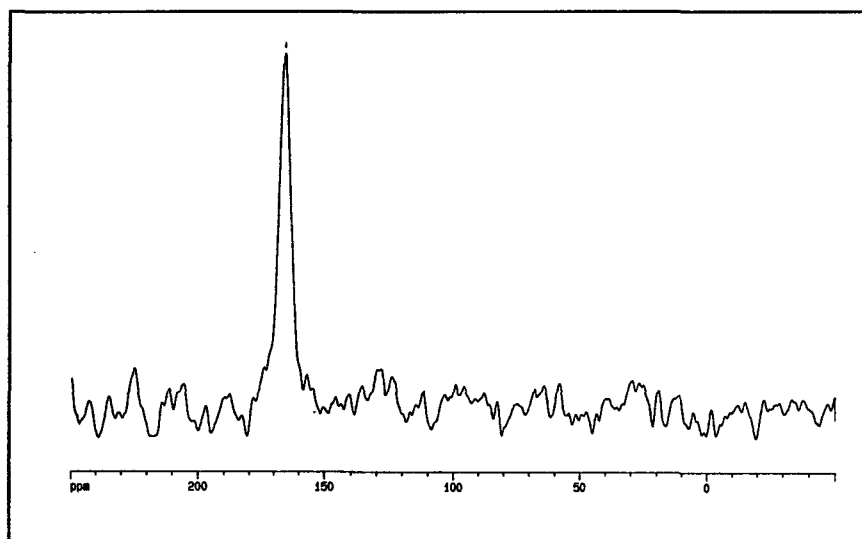
Les spectres ne montrent aucune variation : aucun nouveau groupement chimique n'est caractérisé après le malaxage des échantillons.

### IV.3- ÉTUDE DES RÉSIDUS DE COMBUSTION

Les résidus de combustion issus des essais au calorimètre à cône (réalisés sous une irradiance de  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ ) ont été analysés par RMN [39]. Seul le polymère pur, qui ne donne pas de résidu dans ces conditions d'essai, n'a pu être caractérisé de cette façon.

#### IV.3.1- RMN du carbone

Les spectres CP/DD MAS RMN  $^{13}\text{C}$  obtenus pour les trois résidus de combustion analysés sont quasiment identiques. A titre d'exemple, celui de l'EVA + 60% d'hydroxyde de magnésium est présenté *figure 4.16*.



*Figure 4.16 : Spectre CP/DD MAS RMN  $^{13}\text{C}$  du résidu de combustion de l'EVA + 60% d'hydroxyde de magnésium.*

L'attribution de la raie unique observée ( $\delta = 166 \text{ ppm}$ ) est délicate. Deux hypothèses ont été formulées :

- (i) Soit la raie est caractéristique de CO ou  $\text{CO}_2$  adsorbé en surface de l'oxyde de magnésium.
- (ii) Soit elle caractérise de faibles quantités de carbonate de magnésium.

Quelques valeurs de déplacement chimique pour CO et CO<sub>2</sub> sont rassemblées dans le *tableau 4.3* [40].

Composé	Température de mesure (K)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)
CO {	46	181
	20	187
Rh-CO sur alumine	T amb.	180
Rh-CO sur silice	T amb.	180 à 221
CO <sub>2</sub>	20	133

*Tableau 4.3 : Valeurs des déplacements chimiques isotropiques de CO et CO<sub>2</sub>.*

Par ailleurs, le spectre CP MAS RMN <sup>13</sup>C du carbonate de magnésium que nous avons réalisé présente une raie de résonance à 165 ppm.

La littérature ne donne pas de valeurs de déplacement chimique pour CO ou CO<sub>2</sub> adsorbés sur l'oxyde de magnésium. Les résultats ne permettent donc pas de conclusion définitive quant à l'attribution de la raie unique observée sur le spectre du résidu de combustion. Il est cependant probable qu'elle caractérise le carbonate de magnésium.

#### IV.3.2- RMN du magnésium

Les spectres MAS RMN <sup>25</sup>Mg obtenus pour les trois résidus de combustion analysés sont quasiment identiques. A titre d'exemple, celui de l'EVA + 60% d'hydroxyde de magnésium est présenté *figure 4.17*.

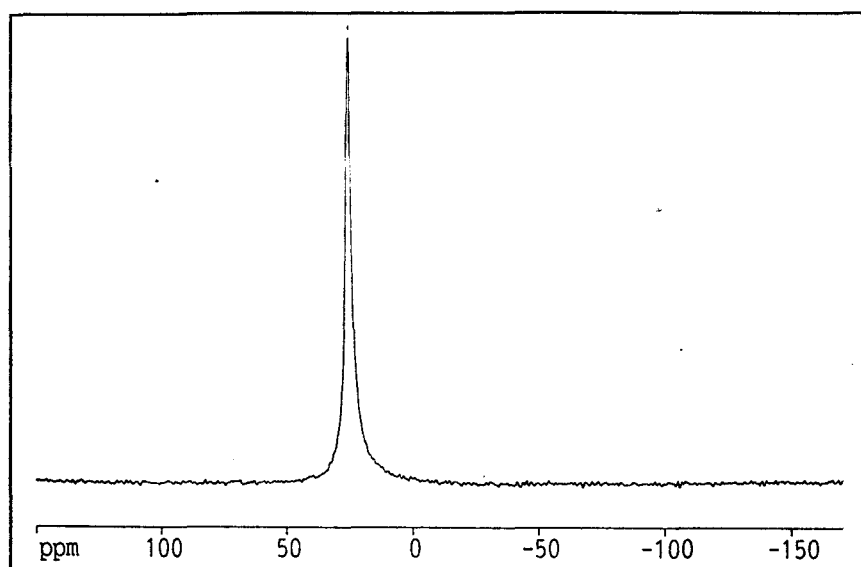


Figure 4.17 : Spectre MAS RMN  $^{25}\text{Mg}$  du résidu de combustion de l'EVA chargé à 60% d'hydroxyde de magnésium.

La raie unique observée présente un déplacement chimique ( $\delta = 26$  ppm) caractéristique du site  $\text{Mg}^{(\text{VI})}$  de l'oxyde de magnésium [9, 11]. Il s'agit d'un site régulier, non distordu, ce qui explique que cette raie soit extrêmement fine.

La présence éventuelle de carbonate de magnésium ne peut être mise en évidence du fait du faible nombre d'accumulations réalisées.

#### IV.3.3- RMN du bore

Les spectres MAS RMN  $^{11}\text{B}$  des résidus sont présentés *figure 4.18*. Ils caractérisent la présence dans les poudres d'unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$ . La persistance de groupements hydroxyles après combustion étant peu probable, la présence d'atomes de bore en coordination tétraédrique permet de proposer l'évolution des structures initiales vers l'une ou les deux structures schématisées *figure 4.19* [33].

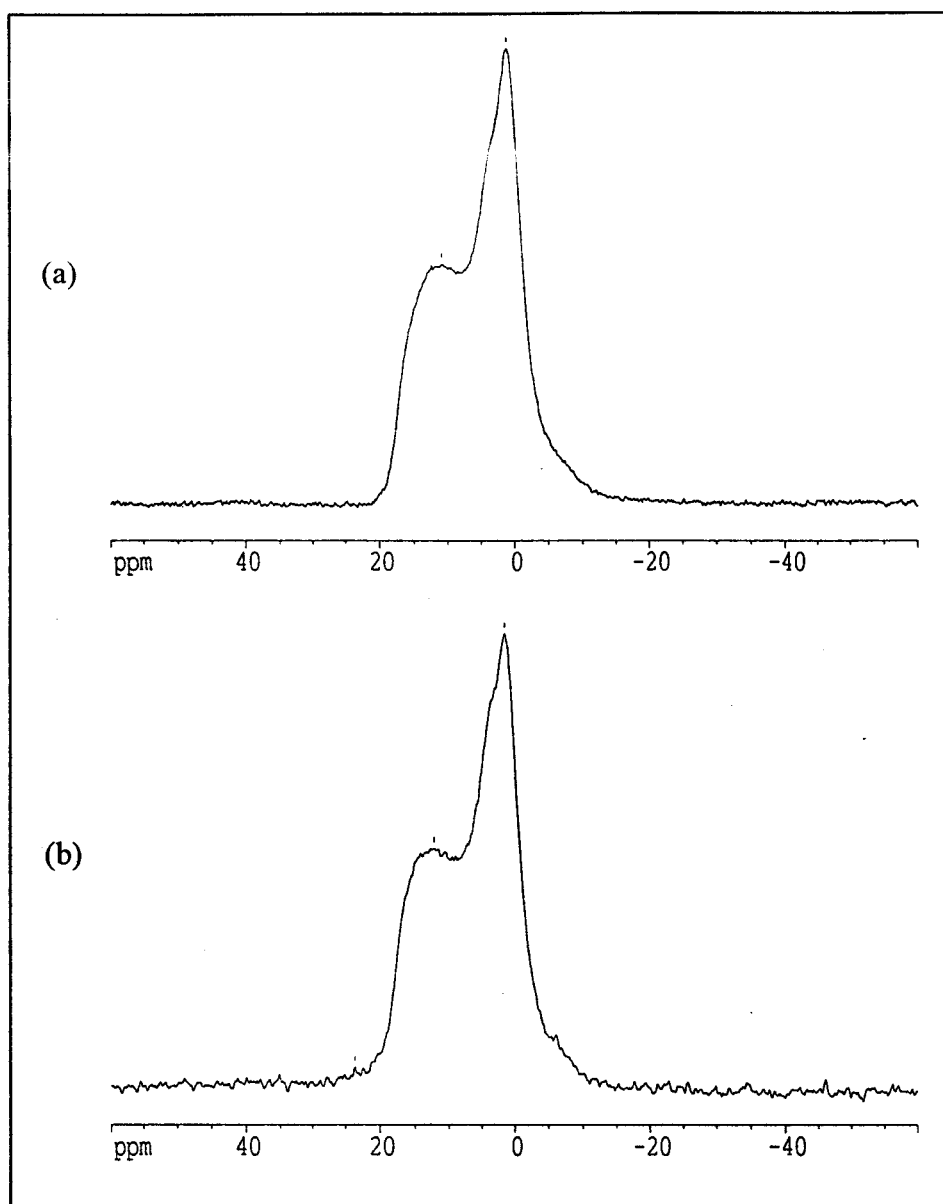


Figure 4.18 : Spectres MAS RMN  $^{11}\text{B}$  des résidus de combustion de :  
 (a) EVA + 53%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  + 7% FB290, (b) EVA + 53%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  + 7% FB415.

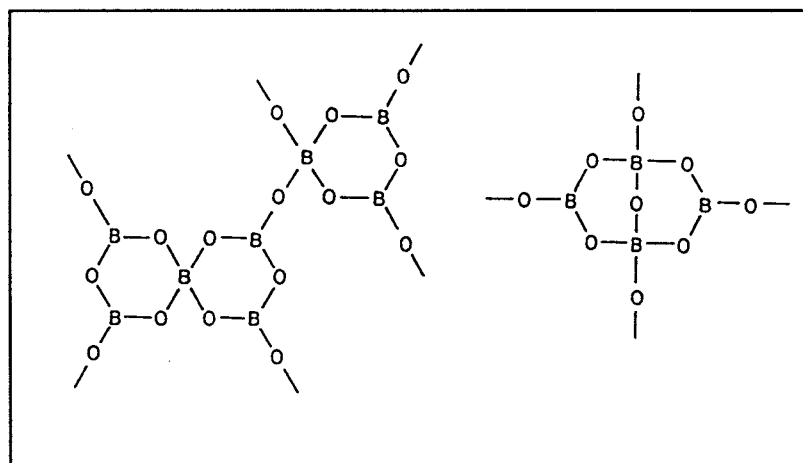


Figure 4.19 : Environnements possibles des atomes de bore après combustion des polymères.

La technique de la rotation à l'angle magique (MAS) n'est pas suffisante pour supprimer le chevauchement des résonances des deux types d'atomes de bore. Des travaux récents proposent différentes méthodes pour améliorer la résolution des spectres [23, 27]. Il s'agit en particulier de la spectroscopie de transitions satellites (ST) qui permet, dans le cas d'un noyau de spin  $3/2$ , l'observation des transitions  $m = 3/2 \rightarrow 1/2$  et  $m = -1/2 \rightarrow -3/2$  et de la technique DAS RMN (Dynamic Angle Spinning) [41] qui annule les anisotropies du premier et du second ordre par utilisation de deux axes de rotation différents. Ces deux méthodes présentent cependant quelques inconvénients : la spectroscopie de ST n'est efficace que dans le cas d'une interaction quadripolaire faible et la DAS RMN a montré ses limites dans l'étude de systèmes avec un couplage dipolaire élevé. La RMN multiquanta à deux dimensions, proposée par Frydman et Harwood [42], est une alternative intéressante à ces méthodes. Cette technique présente l'avantage de pouvoir être mise en oeuvre sur les spectromètres classiques. Récemment, Amoureux et Fernandez [43] l'ont appliquée à l'observation du  $^{87}\text{Rb}$  et ont obtenu des spectres avec une excellente résolution. L'utilisation de l'une ou l'autre de ces méthodes, mais aussi la RMN du  $^{67}\text{Zn}$  devraient permettre de poursuivre cette étude et de préciser notamment l'environnement des  $\text{B}^{\text{III}}$ . En effet, le déplacement chimique isotropique n'est pas le même selon que le bore est présent dans des cycles boroxol (18 ppm) ou dans des chaînes de triangles  $\text{BO}_3$  (13 ppm) [27, 41]. La simulation devrait également permettre de calculer le déplacement chimique isotropique ( $\delta_{\text{iso}}$ ), le paramètre d'asymétrie ( $\eta$ ) et la constante de couplage quadripolaire du bore dans ses différents environnements.

## V- CONCLUSION

La caractérisation par RMN du magnésium a nécessité le développement d'une séquence d'écho quadripolaire spécifiquement adaptée. Cette séquence a permis l'observation de formes de raies caractéristiques d'un élargissement quadripolaire du second ordre, et ce en dépit de l'abondance naturelle modeste du  $^{25}\text{Mg}$  et du faible rapport gyromagnétique de ce noyau. La formation d'un oxyde de magnésium présentant un déplacement chimique très proche de celui d'une poudre bien cristallisée a ainsi été mise en évidence.

Les premiers résultats obtenus en RMN du  $^{11}\text{B}$  sont extrêmement intéressants. L'évolution des deux borates de zinc utilisés, de structures initialement différentes, vers un mélange similaire d'unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$  a été mise en évidence. La mise en oeuvre de techniques permettant l'obtention de spectres haute résolution devraient permettre d'améliorer la compréhension des mécanismes de formation du revêtement vitreux issu de la dégradation de ces composés.

Pour confirmer l'activité catalytique de l'oxyde de magnésium, une caractérisation des résidus par RMN du  $^{13}\text{C}$  a été entreprise. Elle n'a pas permis de mettre en évidence l'adsorption de  $\text{CO}$  ou  $\text{CO}_2$  à la surface de l'oxyde de magnésium en fin d'essai. Il sera intéressant de prolonger l'étude en stoppant les essais aux différentes étapes de la combustion et en caractérisant les produits intermédiaires.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] HORNSBY, P. R. ; Fire and Materials, 1994, **18**, 269-276.
- [2] HORNSBY, P. R. ; WATSON, C. L. ; Polymer Degradation and Stability, 1990, **30**, 73-87.
- [3] DELFOSSE, L. ; BAILLET, C. ; BRAULT, A. ; BRAULT, D. ; Polymer Degradation and Stability, 1989, **6**, 169-175.
- [4] TOUVAL, I. ; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Interscience, New York, 4<sup>th</sup> edition, **10**, 936-954.
- [5] SMITH, R. A. ; Mc BROOM, R. B. ; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Interscience, New York, 4<sup>th</sup> edition, **4**, 365-413.
- [6] DRAKENBERG, T. ; FORSEN, S. ; «The Multinuclear Approach to N.M.R. Spectroscopy», LAMBERT, J. B. and RIDDELL, F. G. eds., Dordrecht, 1982, 329-342.
- [7] BLEICH, H. E. ; REDFIELD, A. G. ; J. Chem. Phys., 1977, **67**, 5040.
- [8] FEDOTOV, M. A. ; GERASIMOVA, G. F. ; React. Kinet. Catal. Lett., 1983, **22**, 1977.
- [9] DUPREE, R. ; SMITH, M. E. ; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1988, 1483-1485.
- [10] MACKENZIE, K. J. D. ; MEINHOLD, R. H. ; Journal of Materials Science Letters, 1993, **12**, 1696-1698.
- [11] MACKENZIE, K. J. D. ; MEINHOLD, R. H. ; American Mineralogist, 1994, **79**, 250-260.
- [12] MACKENZIE, K. J. D. ; MEINHOLD, R. H. ; Thermochemica Acta, 1993, **230**, 339-343.
- [13] SEN, S. ; STEBBINS, J. F. ; HEMMING, N. G. ; GHOSH, B. ; American Mineralogist, 1994, **79**, 819-825.
- [14] KIRKPATRICK, R. J. ; SMITH, K. A. ; SCHRAMM, S. ; TURNER, G. ; YANG, W. H. ; Ann. Rev. Earth planet. Sci., 1985, **13**, 29-47.



- [15] KIM, M. G. ; DAHMEN, U. ; SEARCY, A. W. ; Journal of the American Ceramic Society, 1987, **70**, 146-154.
- [16] GABELICA, Z. ; NAGY, J. B. ; BODART, P. ; DEBRAS, G. ; Chemistry Letters, 1984, 1059-1062.
- [17] DUCCEL, J. F. ; VIDEAU, J. J. ; SUH, K. S. ; SENEGAS, J. ; Physics and Chemistry of Glasses, 1994, **35**, 10-16.
- [18] TURNER, G. L. ; SMITH, K. A. ; KIRKPATRICK, R. J. ; OLDFIELD, E. ; J. Magn. Res., 1986, **67**(3), 544-550.
- [19] BRAY, P. J. ; EDWARDS, J. O. ; O'KEEFE, J. G. ; ROSS, V. F. ; TATSUZAKI, I. ; J. Chem. Phys., 1961, **35**, 435.
- [20] KRIZ, H. M. ; BISHOP, S. B. ; BRAY, P. J. ; J. Chem. Phys., 1968, **49**, 557.
- [21] LAL, K. C. ; PETCH, H. E. ; J. Chem. Phys., 1965, **43**, 178.
- [22] IRWIN, A. D. ; HOLMGREN, J. S. ; JONAS, J. ; J. Non-Cryst. Solids, 1988, **101** (2-3), 249-254.
- [23] VAN WULLEN, L. ; MULLER-WARMUTH, W. ; Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 1993, **2**, 279-284.
- [24] BRAY, P. J. ; GRAVINA, S. J. ; HINTENLANG, P. H. ; MULKERN, R. V. ; Magn. Reson. Rev., 1988, **13**, 263.
- [25] GRAVINA, S. J. ; BRAY, P. J. ; PETERSEN, G. L. ; J. Non-Cryst. Solids, 1990, **123** 165.
- [26] YOUNGMAN, R. E. ; ZWANZIGER, J. W. ; J. Non-Cryst. Solids, 1994, **168**, 293.
- [27] JAGER, C. ; HERZOG, K. ; THOMAS, B. ; FEIKE, M. ; KUNATH-FANDREI, G. ; Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 1995, **5**, 51-61.
- [28] PRABAKAR, S. ; RAO, K. J. ; RAO, C. N. R. ; Proc. R. Soc. London, 1990, **A 429**, 1-15.
- [29] KUNWAR, A. C. ; TURNER, G. L. ; OLDFIELD, E. ; J. Magn. Reson., 1986, **69**, 124.
- [30] FISKE, P. S. ; STEBBINS, J. F. ; American Mineralogist, 1994, **79**, 848-861.

- [31] CARPENTIER, L. ; Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 1990.
- [32] MACKENZIE, K. J. D. ; MEINHOLD, R. H. ; *American Mineralogist*, 1994, **79**, 43-50.
- [33] SAUNDERS, J. K. M. ; HUNTER, B. K. ; « *Modern NMR Spectroscopy* », Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [34] WU, T. K. ; OVENALI, D. W. ; REDDY, G. S. ; *Journal of Polymer Science, Polymer Physics*, 1974, **12**, 901-911.
- [35] IBRAHIM, B. ; KATRITZKY, A. R. ; SMITH, A. ; WEISS, D. E. ; *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1974, **13**, 1537-1542.
- [36] DEKMEZIAN, A. ; AXELSON, D. E. ; DECHTER, J. J. ; BORAH, B. ; MANDELKERN, L. ; *Journal of Polymer Science, Polymer Physics*, 1985, **23**, 367-385.
- [37] GRENIER-LOUSTALOT, M. F. ; *Polymer Communications*, 1990, **31**, 329-332.
- [38] SHEN, K. K. ; GRIFFIN, T. S. ; « *Zinc Borate as a Flame Retardant, Smoke Suppressant and Afterglow Suppressant in Polymers* » in *Fire and Polymers : Hazards, Identification and Prevention*, NELSON, G. L., ed., Washington DC : American Chemical Society, 1990, 157-177.
- [39] PECOUL, N. ; BOURBIGOT, S. ; REVEL, B. ; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, sous presse.
- [40] DUNCAN, T.M. ; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1987, **16**, 125-151.
- [41] YOUNGMAN, R. E. ; ZWANZIGER, J. W. ; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **168**, 293-297.
- [42] FRYDMAN, L. ; HARWOOD, J. S. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5367.
- [43] FERNANDEZ, C. ; AMOUREUX, J. P. ; *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1995, **4** (4), 229-239.

## ***Conclusion générale***

L'objectif de ce travail était la mise au point, l'évaluation et la caractérisation de polymères sans halogène, utilisables en tant que gaines extérieures de câbles électriques. L'étude a été réalisée sur des systèmes modèles EVA/hydroxyde de magnésium et EVA/hydroxyde de magnésium/borate de zinc.

Les résultats ont montré que la dégradation thermo-oxydante de ces matériaux débutait vers 250°C et s'effectuait principalement en deux étapes. Parallèlement une étude de la dégradation dans les conditions d'une combustion a été réalisée. Les essais sur barreaux verticaux (I.O.L. et UL 94 vertical) ont montré une influence de la dispersibilité de l'hydroxyde de magnésium sur l'inflammabilité des échantillons. L'utilisation en substitution des borates de zinc n'apporte pas d'amélioration sensible.

L'étude au calorimètre à cône du polymère pur a permis de préciser les différentes étapes de la combustion. Parallèlement, elle a montré que la présence de charges entraînait une réduction considérable des quantités de chaleur libérées (R.H.R.) et qu'il n'y avait aucune relation entre la morphologie des différents hydroxydes de magnésium et la réaction au feu. La présence des borates de zinc provoque un allongement de la durée de la combustion et une réduction supplémentaire des quantités de chaleur dégagées.

L'opacité des fumées a été évaluée en régime statique (chambre à fumées) et dynamique (calorimètre à cône). Dans les deux cas, l'hydroxyde de magnésium a montré son efficacité en tant que réducteur des émissions de fumées. Cette efficacité est attribuée à l'activité catalytique de l'oxyde de magnésium formé durant la combustion. Les borates de zinc n'ont pas apporté d'amélioration des performances en régime statique tandis qu'une influence positive, probablement attribuable à une vitrification du substrat, était constatée en régime dynamique.

La prise en compte par la réglementation d'un certain nombre de toxiques majeurs dans l'évaluation du comportement au feu des matériaux nous a conduit à développer un

ensemble analytique original associant le calorimètre à cône à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier pour caractériser les effluents gazeux issus de la combustion. Il a notamment été montré que la présence de charge limitait la variété des produits gazeux formés. L'oxyde de carbone est le seul toxique majeur dégagé et sa concentration dans l'atmosphère est considérablement réduite en présence de charge. Les résultats semblent confirmer l'hypothèse de l'activité catalytique de l'oxyde de magnésium dans l'oxydation de CO et celle d'une réactivité entre le polymère et la charge durant la dégradation. Les borates de zinc ont un impact positif sur les émissions de gaz puisque l'intensité de tous les pics observés est réduite en leur présence.

La compréhension des mécanismes d'action des charges minérales a été abordée à travers la caractérisation des échantillons par RMN à l'état solide. L'observation du  $^{25}\text{Mg}$  a nécessité le développement d'une séquence d'écho spécifiquement adaptée qui a mis en évidence la formation d'un oxyde de magnésium bien cristallisé. La RMN du  $^{11}\text{B}$  a montré, au cours de la combustion, une évolution des deux borates de zinc vers une même structure. Pour confirmer l'activité catalytique de l'oxyde de magnésium, une caractérisation des résidus par RMN du  $^{13}\text{C}$  a été entreprise. Elle n'a pas permis de conclusion définitive quant à la présence d'espèces carbonées adsorbées. Ces caractérisations devront être poursuivies et devraient permettre d'apporter des éléments importants pour la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la dégradation.

Les résultats de cette étude ont conduit au développement d'un câble électrique à l'échelle industrielle. Une étude comparative entre un câble en PVC, une référence commerciale sans halogène et le produit développé a été réalisée au calorimètre à cône. Il a ainsi été montré que les deux polymères sans halogène présentaient une réaction au feu nettement améliorée par rapport au câble en PVC.

*Annexes*

### Analyse I.R.T.F. des effluents gazeux générés lors de la combustion

La loi de Beer-Lambert permet, en infrarouge, d'évaluer la concentration d'un produit et s'exprime suivant l'équation (I) :

$$A(\nu) = a(\nu) \times b \times c \quad (\text{I})$$

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

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 (I) n'est valable que dans le cas d'un composé unique à analyser ou si un seul composé absorbe à la longueur d'onde particulière ( $\nu$ ).

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 des composés (II) :

$$A(\nu) = \sum_{j=1}^{j=n} a(\nu_j) \times b \times c_j \quad (\text{II})$$

- où
- $A(\nu)$  = absorbance du composé au nombre d'ondes  $\nu$ ,
  - $j$  = composé,
  - $a(\nu_j)$  = absorbance spécifique du composé  $j$  au nombre d'ondes  $\nu$ ,
  - $b$  = longueur du trajet optique,
  - $c_j$  = concentration du composé  $j$ .

Une série de standards des gaz purs en concentrations connues permet d'évaluer les valeurs des  $a(\nu_j)$  pour chaque nombre d'ondes et chaque composé. Les concentrations des composés dans le mélange à analyser peuvent être calculées à partir des  $a(\nu_j)$  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 concentrations, de réaliser des courbes de calibration de type polynomial. Ces courbes sont calculées à partir de spectres, en différentes concentrations connues, d'un composé pur donné. Pour quantifier les composés, la méthode METHX utilise une « analyse en région » différente des méthodes classiques qui utilisent la hauteur ou l'aire des pics. Il n'est donc pas nécessaire d'isoler les bandes propres à chaque composant [1].

La *figure 1* schématise le mode de fonctionnement du programme pour l'analyse qualitative. 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 2*). 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. Il est alors possible de calculer un spectre synthétique à partir de la sommation des spectres de gaz purs affectés de leur facteur multiplicatif (*figure 3*) [2].



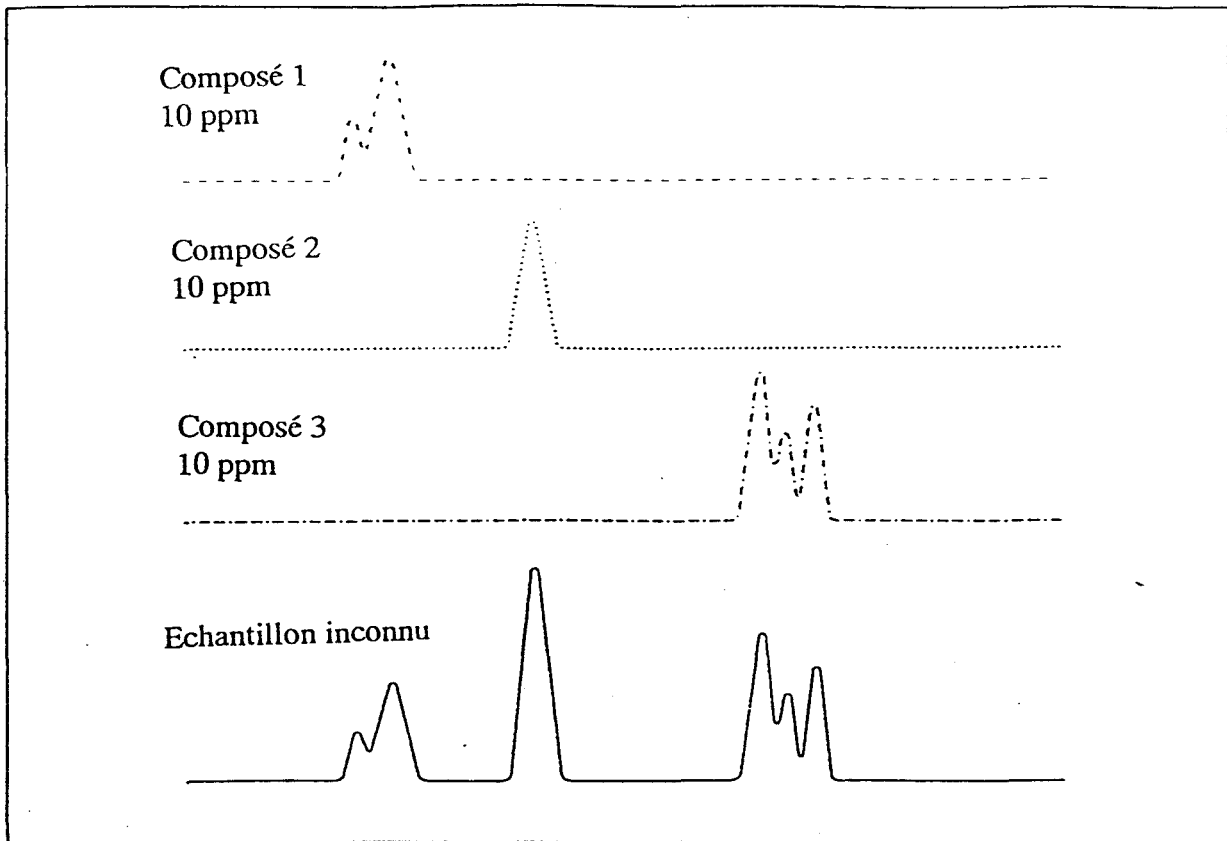


Figure 1 : Analyse qualitative.

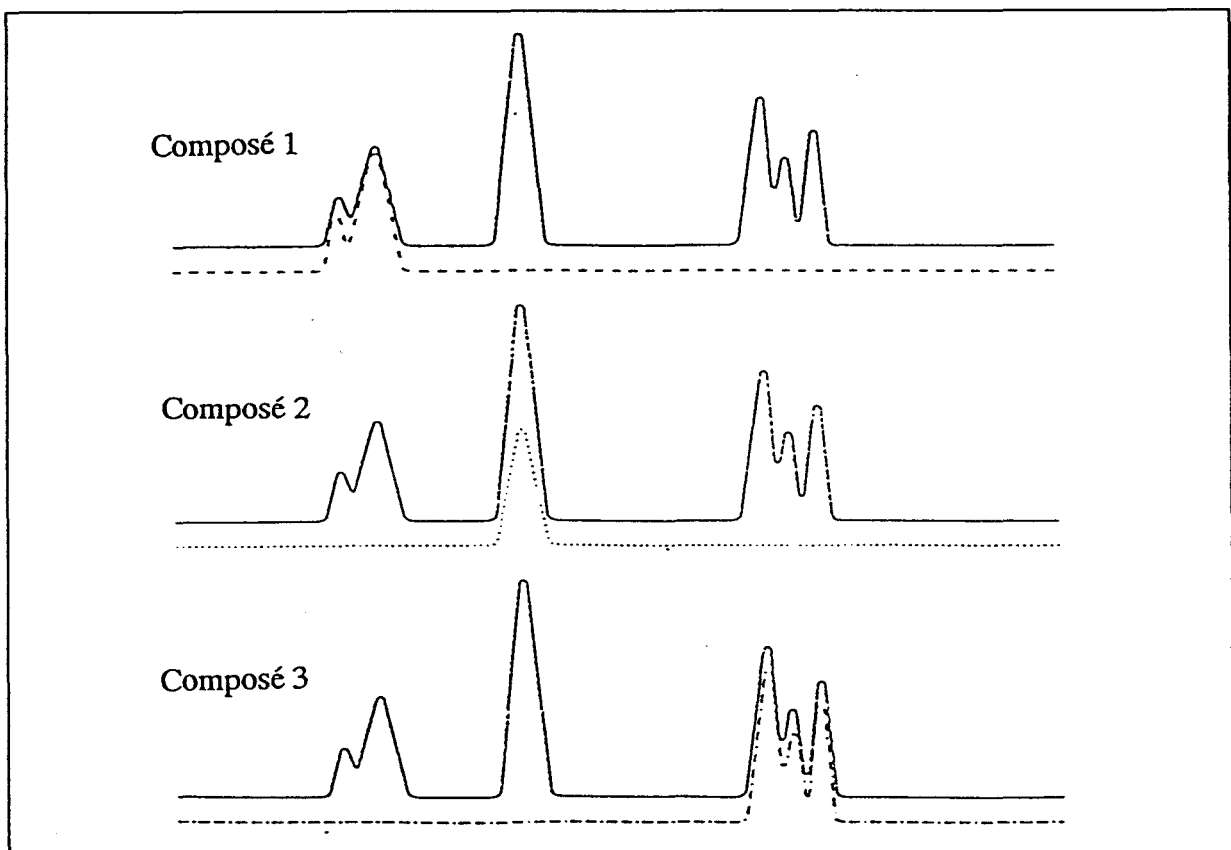


Figure 2 : Analyse quantitative.

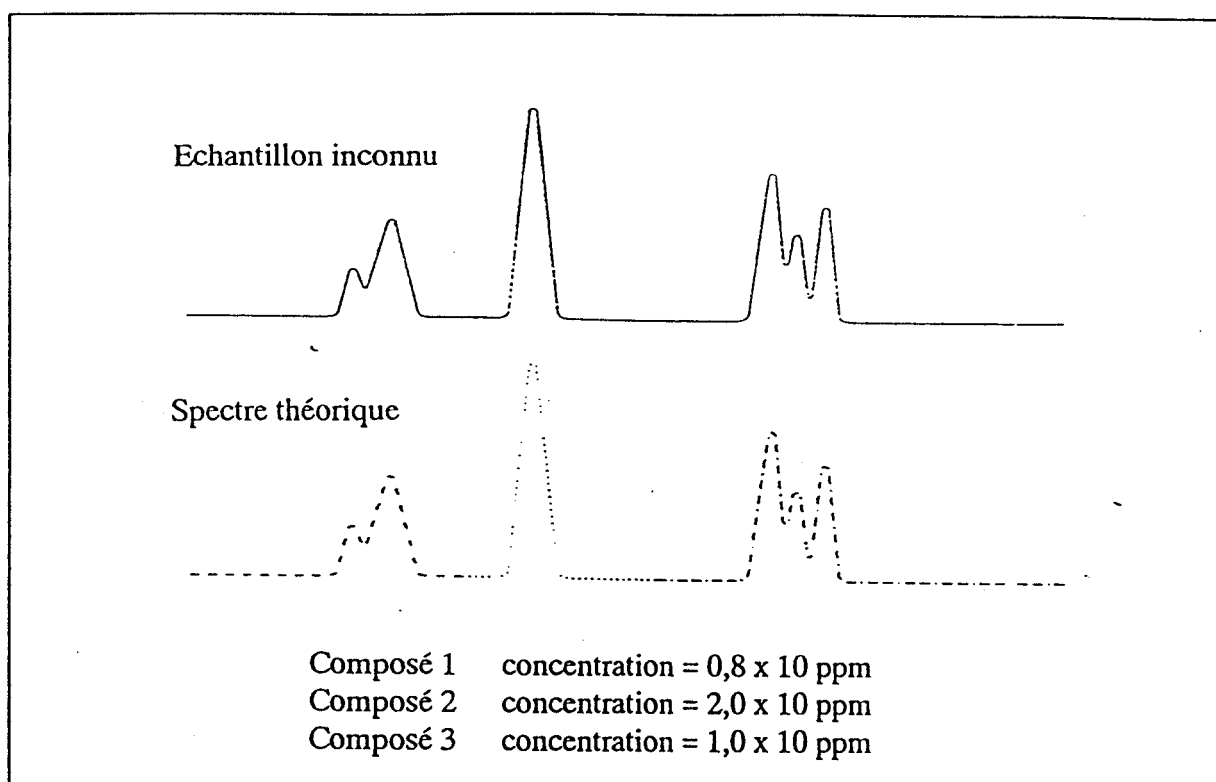


Figure 3 : Analyse quantitative.

### Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide

Les premières expériences de Résonance Magnétique Nucléaire ont été réalisées en 1946 par Purcell et Bloch. Pour les composés pouvant se dissoudre dans un liquide, cette méthode s'est révélée particulièrement apte à saisir l'environnement chimique d'un noyau donné.

Dans le cas de matériaux non ou mal structurés comme les verres ou les polymères, il n'est pas possible de procéder à la mise en solution sans changer l'intégrité du matériau. Jusqu'à une époque récente la RMN, qui donnait d'excellents résultats dans le cas des liquides, voyait ses applications beaucoup plus limitées dans l'étude des composés solides, de par la nature des interactions physiques présentes qui élargissent les raies et les font se chevaucher. Ces interactions ne participent pas de la même manière dans un liquide car elles sont moyennées du fait du mouvement brownien [3]. Depuis la fin des années 70, les progrès réalisés en instrumentation et les techniques de la RMN haute résolution ont permis des avancées considérables dans l'étude des solides.

## I- CAUSES D'ELARGISSEMENT DES RAIES DANS LES SOLIDES

En plus de l'effet du champ magnétique permanent qui est appliqué à l'échantillon lors d'une mesure de résonance magnétique (effet Zeeman), les interactions qui affectent les états quantiques de spin liés aux noyaux des atomes constitutifs du solide sont, par ordre d'importance décroissante :

- Le gradient de champ électrique au niveau du noyau lorsque celui-ci possède un spin supérieur à  $\frac{1}{2}$ , sous forme d'**interaction quadripolaire** [4].

- L'**interaction dipolaire** qui vient du fait qu'un moment magnétique associé à un spin crée, au niveau de ses proches voisins, un champ local.

- Le **déplacement chimique** qui reflète l'interaction électronique autour du noyau et permet de reconnaître les liaisons chimiques qui l'entourent.

- Le **couplage indirect** généralement responsable de structures hyperfines que l'on rencontre par exemple dans le cas de la RMN du proton en phase liquide. Ce terme est très petit et passe le plus souvent inaperçu dans le cas de la RMN des solides.

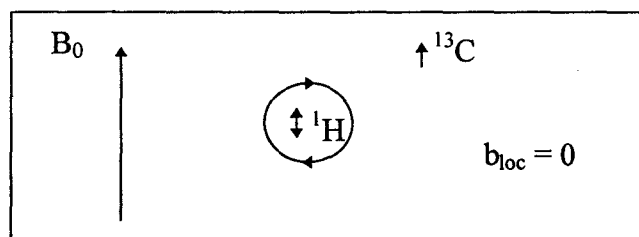
Toutes ces interactions sont anisotropes, c'est-à-dire que leur intensité dans les trois directions de l'espace est différente pour une position donnée de l'échantillon dans le champ magnétique statique  $B_0$ .

Les techniques de la haute résolution en RMN ont pour but d'une part d'affiner les raies des spectres de matériaux solides et d'autre part d'augmenter la sensibilité, dans le cas des spins rares de faible rapport gyromagnétique [5].

## II- MÉTHODES DE MOYENNAGE DES INTERACTIONS

La distinction s'impose entre interactions homo et hétéronucléaires. L'interaction dipolaire dépend de façon importante de la distance internucléaire. Ainsi pour l'étude du  $^{13}\text{C}$  (dans des polymères par exemple) du fait de la dilution isotopique de ce noyau il est très peu probable d'avoir une interaction dipolaire homonucléaire importante. L'interaction dipolaire dominante sera du type hétéronucléaire  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . Elle élargit les raies des  $^{13}\text{C}$  et diminue d'autant la résolution des spectres. Il existe par ailleurs des systèmes où ces deux types d'interaction ont une égale importance. Il faut donc pouvoir disposer de méthodes permettant de s'affranchir sélectivement de tout ou partie de certaines interactions [6].

Dans le cas de l'observation de spins rares dispersés au sein de spins abondants, l'interaction dipolaire (principale cause d'élargissement des raies pour les spins  $\frac{1}{2}$ ) est supprimée par action d'un champ fort de radiofréquence à la fréquence de Larmor des spins abondants. La *figure 4* donne une représentation imagée de cette situation [3].



*Figure 4 : Effet du découplage intense égalisant les orientations parallèle et antiparallèle au champ directeur  $B_0$  du moment magnétique du  $^1\text{H}$  conduisant à la suppression du champ local au niveau d'un  $^{13}\text{C}$  proche de ce proton.*

La mise en rotation rapide de l'échantillon autour d'un axe faisant un angle de  $54^\circ 44'$  avec le champ  $B_0$  (*figure 5*) a pour conséquence d'affiner le signal. C'est la technique de l'angle magique [7]. Cependant, elle fait également apparaître des signaux supplémentaires à des fréquences multiples de la vitesse de rotation (ceci est un phénomène associé à la décomposition en série de Fourier du signal de résonance ainsi modulé). La technique de

l'angle magique ne permet donc pas d'affiner les raies dont l'élargissement dipolaire est supérieur à la vitesse de rotation (dans le cas de l'observation du  $^1\text{H}$ , l'interaction dipolaire classiquement mesurée est de l'ordre de 46 kHz, dans le cas de l'observation du  $^{13}\text{C}$  elle est de 18 kHz).

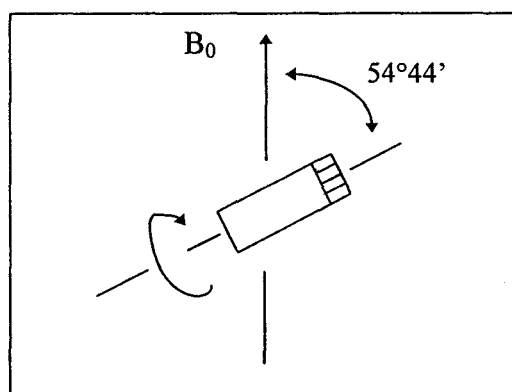


Figure 5 : Représentation schématique d'un échantillon en rotation à l'angle magique.

Cette technique permet cependant de moyenniser des interactions plus faibles, comme l'anisotropie du déplacement chimique, et ainsi de distinguer différents groupements chimiques comme dans le cas des liquides. En effet pour une poudre le spectre est inhomogène, c'est-à-dire qu'il est constitué d'une superposition de spectres correspondant chacun à une orientation par rapport au champ magnétique. En effectuant une rotation de l'échantillon à l'angle magique, on réduit le spectre à une raie par groupement chimique.

Dans le cas de l'étude de spins rares, le problème de la résolution vient s'ajouter à celui de la sensibilité. Le signal de résonance est en effet proportionnel à l'aimantation prise par le système de spins I dans le champ statique  $B_0$  qui, pour les spins  $\frac{1}{2}$  s'écrit :

$$\vec{M}_I = \vec{N}_I \times \frac{\gamma_I h^2 \vec{B}_0}{4kT_L} \quad (\text{III})$$

où  $N_I$  est le nombre de spins dans l'échantillon, lié à l'abondance isotopique,  
 $\gamma_I$  est le rapport gyromagnétique de l'espèce considérée,  
 $T_L$  est la température absolue de l'échantillon.

Pour avoir un signal plus intense, il est possible dans une certaine mesure d'augmenter  $B_0$ . Mais le signal dépend également de  $\gamma_1$ . Ainsi le proton ayant un rapport gyromagnétique plusieurs fois supérieur à celui du  $^{13}\text{C}$  et son abondance isotopique étant de 100%, son signal sera le plus facile à observer. Cette propriété est utilisable en « transférant » aux espèces rares la « température de spin » des espèces abondantes. Il sera ainsi possible d'observer des signaux plus intenses et de prouver l'existence d'un couplage magnétique proton-espèce rare. C'est la méthode de polarisation croisée. Elle s'effectue en deux étapes :

1) Etablissement d'une température de spin :

$M_I$ , aimantation initialement alignée le long de  $B_0$ , bascule sous l'effet d'une impulsion de radiofréquence d'un angle de  $90^\circ$ .  $M_I$  se retrouve alors alignée le long de  $B_{1H}$  (immobile dans le référentiel tournant). Comme  $B_{1H}$  est beaucoup plus petit que  $B_0$  et que  $M_I$  n'a pas eu le temps de varier, la température des spins abondants diminue dans le rapport  $B_{1H}/B_0$  :

$$T_H = \frac{B_{1H}}{B_0} \times T_L \quad (\text{IV})$$

2) Un contact thermique est ensuite établi entre les protons « froids » et les carbones « chauds » de façon à transférer une partie de l'aimantation des protons vers les carbones et à augmenter ainsi le signal de ces derniers. Pour cela on applique aux carbones un deuxième champ de radiofréquence dont l'intensité est donnée par :

$$\gamma_{1H} B_{1H} = \gamma_{13C} B_{13C} \quad (\text{V})$$

Ceci constitue la condition de Hartmann et Hahn [8]. Le gain en intensité de l'aimantation des spins rares est égal au rapport des rapports gyromagnétiques des deux noyaux. Dans le cas qui nous intéresse ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ), les intensités sont multipliées par quatre.

### III- CAS DES NOYAUX AYANT UN MOMENT QUADRIPOLAIRE

Tous les noyaux possédant un nombre quantique de spin supérieur à  $\frac{1}{2}$  sont en principe observables par RMN. Il est cependant difficile d'étudier certains d'entre eux à cause de leur faible sensibilité et/ou de la grande largeur des signaux RMN correspondants. Cet élargissement du domaine spectral est lié à deux paramètres complémentaires : le moment quadripolaire électrique et l'existence éventuelle de gradients de champ électrique au voisinage du noyau [3, 9].

Le moment quadripolaire électrique est une grandeur intrinsèque du noyau mesurée par  $eQ$ ,  $e$  étant la charge de l'électron et  $Q$  une grandeur caractéristique du noyau considéré et homogène à une surface. Le moment quadripolaire caractérise la non-sphéricité de la répartition des charges électriques positives dans le noyau atomique.

Le tenseur gradient de champ électrique dans lequel se trouve le noyau est caractérisé par sa composante principale  $e_q$  et son asymétrie  $\eta$ . Le gradient de champ électrique est produit par les charges entourant le noyau étudié. Lorsqu'il n'est pas nul, cela signifie que la distribution des charges est asymétrique, ce qui se produit quand la symétrie n'est pas cubique.

Si la fréquence RMN est très grande devant la fréquence quadripolaire  $\nu_q$ , alors l'effet quadripolaire peut être considéré comme une perturbation de l'effet Zeeman et l'interprétation des spectres s'en trouve simplifiée.

#### *Effet de la perturbation quadripolaire au premier ordre*

On considère le spectre d'un noyau de spin  $3/2$  dans le cas de l'étude d'un monocristal. Sans interaction quadripolaire, ce spectre présente une seule raie. Si  $\nu_q$  est petite, par exemple inférieure à 100 kHz, on observe uniquement un effet quadripolaire au premier ordre qui se

traduit par l'apparition de deux raies satellites situées symétriquement de part et d'autre de la raie centrale intense dont la position n'est pas modifiée. L'écartement de ces raies satellites est de l'ordre de  $\nu_q$  mais il dépend aussi de l'orientation du cristal dans le champ magnétique. Pour une poudre polycristalline, les raies satellites sont donc beaucoup plus étalées et il ne subsiste souvent dans le spectre de poudre que la raie centrale.

### *Effet de la perturbation quadripolaire au second ordre*

Lorsque  $\nu_q$  est grande, par exemple supérieure à quelques centaines de kHz, on observe alors un effet quadripolaire au second ordre. Cet effet se traduit par un déplacement de la raie centrale accompagné d'un déplacement des raies latérales (qui disparaissent généralement du spectre). Dans le cas d'un spectre de poudre, seule l'enveloppe de toutes les raies centrales (correspondant à toutes les orientations des microcristallites dans le champ magnétique) est donc observable.

Les noyaux à spin demi-entier constituent une catégorie à part : la transition centrale du spectre ( $1/2, -1/2$ ) qui se produit au voisinage de la fréquence de résonance observée en absence d'interaction n'est affectée qu'au second ordre par cette interaction quadripolaire.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] KALLONEN, R. ; Journal of Fire Sciences, 1990, **8**, 343-360.
- [2] PAUL, K. T. ; Flame Retardants'94, Elsevier Applied Science, 1994, 251-262.
- [3] LEGRAND, A.P. ; Journal de Chimie Physique, 1987, **84** (10), 1203-1215.
- [4] ABRAGAM, A. ; « The Principles of nuclear magnetism », Oxford University Press, Oxford, 1961.
- [5] SHAEFER, J. ; STEJSKAL, E. O. ; BUCHDAHL, R. ; Macromolecules, 1977, **10**, 384.
- [6] CUDBY, M. E. A. ; HARRIS, R. K. ; METCALFE, K. ; PACKER, K. J. ; SMITH, P. W. R. ; BUNN, A. ; Polymer, 1985, **26**, 169-176.
- [7] SAUNDERS, J. K. M. ; HUNTER, B. K. ; « Modern NMR Spectroscopy », Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [8] HARTMANN, S. R. ; HAHN, E. L. ; Phys. Rev., 1962, **128**, 2042.
- [9] GUIBÉ, L. ; GOURDJI, M. ; Techniques de l'Ingénieur, {P4}, P2888.



L'objectif de ce travail est la mise au point, l'évaluation et la caractérisation de polymères sans halogène, utilisables en tant que gaines extérieures de câbles électriques. L'étude est réalisée sur des systèmes modèles EVA/hydroxyde de magnésium et EVA/ hydroxyde de magnésium/borate de zinc.

La réaction au feu des matériaux est évaluée à l'aide d'essais sur barreaux verticaux (LOI et UL 94 vertical) et du calorimètre à cône. L'influence des charges est définie à travers différents paramètres : inflammabilité, quantités de chaleur dégagées, opacité des fumées et toxicité des effluents gazeux.

On constate que la dispersibilité de l'hydroxyde de magnésium utilisé a une influence sur l'inflammabilité des échantillons. L'étude au calorimètre à cône montre une réduction considérable des quantités de chaleur dégagées (R.H.R.) en présence de charge. La substitution d'une partie de l'hydroxyde de magnésium par une quantité équivalente de borate de zinc provoque une réduction supplémentaire du R.H.R.

L'efficacité de l'hydroxyde de magnésium en tant que suppresseur de fumées est évaluée en régime statique (chambre à fumées) et dynamique (calorimètre à cône). Elle est attribuée à l'activité catalytique de l'oxyde de magnésium formé durant la combustion. L'influence positive des borates de zinc, qui n'est pas systématique, est due à la vitrification du substrat.

La toxicité des effluents gazeux générés par la combustion est limitée. L'oxyde de carbone est le seul toxique majeur caractérisé.

La compréhension des mécanismes d'action des charges minérales est abordée à travers la caractérisation des échantillons par RMN à l'état solide du  $^{13}\text{C}$ , du  $^{25}\text{Mg}$  et du  $^{11}\text{B}$ .

Les résultats de cette étude ont conduit au développement d'un câble électrique à l'échelle industrielle.

<u>Mots clés</u> :	Copolymère EVA	Calorimètre à cône
	Hydroxyde de magnésium	Fumées
	Borate de zinc	Toxicité
	Câbles ignifugés	RMN à l'état solide

The aim of this work was to evaluate and characterise a free-halogen compound that can be used for cable sheathing. The study was carried out on models based on EVA/magnesium hydroxide and EVA/magnesium hydroxide/zinc borate systems.

Flame retardant property of materials was appraised thanks to LOI, UL 94 and cone calorimeter. Effect of fillers was defined through various parameters : flammability, rate of heat release, smoke opacity and toxicity of gaseous effluents.

We showed that the dispersion of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  filler influenced flammability of samples. Cone calorimeter study showed a tremendous decrease of the rate of heat release when using filler. Partial substitution of magnesium hydroxide by zinc borate further reduced the rate of heat release.

Efficiency of magnesium hydroxide as smoke suppressant was appraised both in static (smoke chamber) and dynamic (cone calorimeter) mode. It was attributed to the catalytic activity of magnesium oxide formed during combustion. Effect of zinc borate, although not systematic, was probably due to the formation of a glassy residue.

Carbon monoxide was the most critical gas characterised in gaseous effluents.

Understanding of fillers reactivity was undertaken through  $^{13}\text{C}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  and  $^{11}\text{B}$  solid-state NMR.

The results of this work contributed to the development of a cable jacket on an industrial scale.