

N° : _____

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
UFR DE CHIMIE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

François Dabrowski
Ingénieur ENSCL

**Optimisation et compréhension de
procédés d'ignifugation de
polymères techniques.**

Directeur de thèse : Pr. R. Delobel

Soutenue le 17 Décembre 2001, devant la Commission d'Examen

Pr. R. DELOBEL
Pr. J.M. CATALA
Pr. J.DEVAUX
Pr. S. BOURBIGOT
Dr. M. LE BRAS
Dr. P. BARDOLLET
Dr. J. AYMAMI

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

Résumé – Ce travail porte sur les procédés d'ignifugation du polyamide-6,6 (PA), un polymère technique utilisé pour l'application électrique. Le pyrophosphate et le polyphosphate de mélamine sont deux additifs intumescents dont l'incorporation, dans le PA, vierge ou renforcé par des fibres de verre, permet l'obtention de propriétés retard au feu (FR) et la satisfaction d'un cahier des charges industriel. De plus, la présence du renfort minéral induit des modifications des performances feu. L'étude est donc orientée sur la compréhension des influences des additifs FR et des fibres de verre sur les propriétés feu des formulations. Les stabilités thermiques sous air des matériaux sont évaluées, pour comprendre le mode de protection feu. L'existence d'interactions entre la matrice polymère et les additifs sont mises en évidence. Elles entraînent, entre autres, la formation d'un résidu stable aux températures élevées. Par ailleurs, des interactions entre le renfort minéral et les systèmes FR sont également observées. La modélisation cinétique des processus de dégradation des différents systèmes, en utilisant la méthode des paramètres cinétiques invariants, permet la compréhension des influences des adjuvants et des fibres sur les mécanismes de dégradation des matériaux. L'étude des effluents de dégradation des matériaux, sous différentes conditions, permet de caractériser les effets des additifs et des fibres de verre sur la composition de la phase gaz. Une contribution de cette dernière à la protection feu du matériau peut être supposée. Enfin, une approche chimique de la dégradation des matériaux permet de proposer un mécanisme de protection feu au sein de la phase condensée, via la formation d'une couche intumescence contenant une structure phosphocarbonée stable. Finalement, il est montré que la charge de renfort modifie la chimie de dégradation des systèmes FR.

Optimisation and comprehension of methods to flame retard engineering polymers

Abstract – This study deals with the improvement of the fire properties of polyamide-6,6 (PA), an engineering thermoplastic used for electrical industrial application. Melamine polyphosphate and melamine pyrophosphate are shown to be efficient fire retardant (FR) additives in virgin or glass fibre reinforced PA. Their use enable to meet industrial specifications. Besides it appears that the glass fibres influence the FR properties of the formulations. Then the goal of the work is to understand the effects of the glass fibres and of the additives upon the FR performance of the systems. Their thermal stability is studied in order to understand the fire protection mode. Some interactions between the polymeric matrix and the additives are put forward. They lead to the formation of a high temperature stable residue. Moreover interactions between the glass fibres and the FR systems are also shown. The modelling of the degradation processes, using the Invariant Kinetic Parameters method, enables to understand the influences of the additives and of the glass fibres upon the thermal stability of the materials. The characterisation of the volatile degradation products of the systems enables to point out the influences of the additives and of the glass fibres upon the gas phase composition. A gas phase FR mechanism may be proposed. Finally a chemical approach of the degradation of the materials enables to propose a condensed phase FR mechanism : an intumescent protective layer containing a stable phosphocarbonaceous structure is formed during the degradation. Finally, the FR systems are shown to exhibit different chemical behaviours in presence of glass fibres.

Discipline : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

Mots-clés : polyamide-6,6
phosphate de mélamine
dégradation thermique

carbonisation
protection feu
intumescence

Intitulé et adresse du Laboratoire :

Laboratoire des Procédés d'Elaboration des Revêtements Fonctionnels (PERF)
UPRES EA 1040
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
BP 108 – 59 652 Villeneuve d'Ascq Cedex

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	9
Chapitre 1.....	23
I-1. Matériaux et techniques expérimentales.....	25
I-1.1. Matériaux.....	25
I-1.2. Techniques expérimentales	26
I-1.2.1. Mise en œuvre des formulations	26
I-1.2.2. Mise en forme.....	30
I-1.2.3. Tests feu.....	31
I-2. Sélection d'additifs permettant l'obtention de propriétés feu	32
I-2.1. La stabilité chimique des matériaux FR pendant leur mise en œuvre.....	32
I-2.2. Performances feu des matériaux à base de PA et de PA FV.....	35
I-2.3. Discussion - Conclusion	38
I-3. Optimisation des procédés.....	38
I-3.1. Effets de la double extusion sur les performances feu verticales.....	39
I-3.2. Effets de la double extusion sur les performances feu au calorimètre à cône.....	40
I-3.2.1. Performances feu des matériaux FR à base de PA.....	40
I-3.2.2. Performances feu des matériaux renforcés.....	43
I-3.2.3. Influence des fibres de verre sur la combustion des matériaux FR	46
I-3.3. La couche intumescence développée : une barrière thermique.....	48
I-3.4. Discussion - Conclusion	51
I-4. Relations entre le taux de charge et les performances feu.....	52
I-4.1. La mise en œuvre	53
I-4.2. Discussion qualitative des tests LOI en fonction du taux de charge en additif....	52
I-4.3. Relation entre le taux de charge et les performances feu verticales.....	54
I-4.4. Relations entre le taux de charge et les performances feu dans les conditions du calorimètre à cône.....	57
I-4.5. Discussion - Conclusion	62
I-5. Conclusion.....	62

Chapitre 2.....	64
II-1. Matériaux et techniques expérimentales.....	68
II-1.1. Matériaux.....	68
II-1.2. Techniques expérimentales : analyses thermogravimétriques.....	68
II-2. Stabilités thermo-oxydantes.....	69
II-2.1. Stabilités thermo-oxydantes des additifs FR.....	69
II-2.2. Stabilités thermo-oxydantes des matrices polymères : PA et PA FV.....	71
II-2.3. Effets de l'incorporation des additifs sur la stabilité du matériau.....	74
♦ MP 200 :	74
♦ Budit 311 :.....	78
II-2.4. Effets des fibres de verre sur la stabilité des matériaux FR.....	78
II-3. Etudes cinétiques.....	79
II-3.1. Modélisation des dégradations des matrices polymères : PA et PA FV.....	80
II-3.2. Modélisation des dégradations des matériaux FR.....	84
II-4. Conclusion.....	96

Chapitre 3.....	98
III-1. Matériaux et techniques expérimentales.....	101
III-1.1. Matériaux.....	101
III-1.2. Techniques expérimentales.....	101
III-1.2.1. Les accessoires du calorimètre à cône.....	102
III-1.2.2. Couplage du calorimètre à cône et du spectromètre IRTF.....	102
III-1.2.3. Couplage du four tubulaire et du spectromètre IRTF.....	103
III-1.2.4. Attribution des bandes d'absorption.....	104
III-2. Dégradation dans les conditions du calorimètre à cône.....	104
III-2.1. Caractérisation des effluents de dégradation : utilisation de l'IRTF.....	104
III-2.2. Effets des fibres de verre et des additifs FR sur les régimes de combustion	110
III-2.3. Effets des additifs FR sur les effluents de dégradation du PA.....	116
III-2.4. Effets des additifs FR sur les effluents de dégradation du PA FV.....	121
III-2.5. Effets du renfort minéral sur les effluents de dégradation du polymère et des matériaux FR.....	125
III-3. Dégradation thermique dans les conditions du four tubulaire.....	126
III-3.1. Les effluents de dégradation du polymère, vierge et renforcé.....	126
III-3.2. Les produits de dégradation du MP 200 et du Budit 311.....	128
III-3.3. Les effluents de dégradation des matériaux FR.....	130
III-3.4. Mesure des quantités de monoxyde et de dioxyde de carbone.....	132
III-3.5. Evaluation de la quantité d'acide cyanhydrique dégagé.....	136
III-4. Conclusion.....	137

Chapitre 4.....	140
IV-1. Matériaux et techniques expérimentales.....	143
IV-1.1. Mode de préparation des produits de la dégradation en phase condensée.....	143
IV-1.2. Outils de caractérisation.....	144
IV-1.2.1. Outils spectroscopiques.....	144
IV-1.2.2. Microanalyse par sonde électronique.....	145
IV-2. Résultats et discussion.....	146
IV-2.1. Modèle de dégradation du four tubulaire.....	146
IV-2.1.1. Dégradation thermo-oxydante du PA.....	146
IV-2.1.2. Dégradation thermo-oxydante du PA FV.....	150
IV-2.1.3. Dégradation thermo-oxydante du MP 200.....	151
IV-2.1.4. Dégradation thermo-oxydante du PA / MP 200.....	157
IV-2.1.5. Dégradation thermo-oxydante du PA FV / MP 200.....	160
IV-2.1.6. Dégradation thermo-oxydante du Budit 311.....	164
IV-2.1.7. Dégradation thermo-oxydante du PA / Budit 311.....	167
IV-2.1.8. Dégradation thermo-oxydante du PA FV / Budit 311.....	168
IV-2.2. Modèle de dégradation du calorimètre à cône.....	170
IV-2.2.1. Etude de la couche supérieure formée lors de la dégradation.....	170
IV-2.2.2. Etude de la couche inférieure lors de la dégradation.....	174
IV-2.3. Discussion - Conclusion.....	179
 Conclusion générale.....	 186

Annexes.....189

Annexe I.....190

Annexe II-1.....196

Annexell-2.....200

Annexe IV.....205

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, dans de nombreux domaines d'applications, les polymères synthétiques, communément appelés matières plastiques, remplacent avantageusement les matériaux traditionnels : métal, laine, bois ou verre... En effet, ils allient, entre autres, facilité de mise en œuvre et de mise en forme, bonnes propriétés mécaniques, faible densité et coût modéré. Ainsi, la production mondiale de matières plastiques a-t-elle atteint, en 1999, 168 000 000 tonnes^[1]. Polyéthylène, polypropylène, polychlorure de vinyle et polystyrène qui constituent les plus gros tonnages (respectivement 28,5 - 16 - 14,5 et 7,5 (kg. %) de la production mondiale de matières plastiques) font partie des polymères de grande diffusion. Leurs prix de production sont inférieurs à 12 FF / kg^[2]. Les polymères techniques : polyamides (1 kg. %) (prix compris entre 10 et 70 FF / kg^[3]), polycarbonates (0,7 kg. %), polymétacrylate de méthyle (3 kg. %), polyéthylène téréphtalate (3,5 kg. %), quant à eux, représentent 10,5 kg. % de la production totale de matières plastiques. La consommation mondiale de polymères était de 140 000 000 tonnes en 1999. Elle suit une croissance de 3,5 à 4,5% par an en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon ; elle devrait donc atteindre 250 000 000 tonnes en 2010.

Les polymères, de par leur nature organique, sont inflammables. Ce caractère constitue un frein à leur utilisation croissante. De nombreuses données et statistiques intéressantes portant sur les polymères et les agents retardateurs de flamme (FR) sont fournies sur Internet par des associations répertoriées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : les associations et leurs sites Internet.

Association	Ville	Adresse Internet
Alliance for Consumer Fire Safety in Europe	Londres, Francfort, Bruxelles, Boulogne-Billancourt, La Haye	www.acfse.org
National Fire Protection Association	Quincy, Massachussets, USA	www.nfpa.org
Bromine Science and Environmental Forum	Bruxelles	www.bsef.com
Industry Council for Electronic Equipment Recycling	Londres	www.icer.org.uk
European Brominated Flame Retardant Industry Panel	Bruxelles	www.ebfrfp.org
Greenpeace	Amsterdam, Bruxelles	www.greenpeace.org

Les statistiques récentes sur les pertes, humaines ou économiques, provoquées par le feu sont sans équivoque : chaque année, 4 000 personnes trouvent la mort et 80 000 sont

blessées dans l'Union Européenne^[4]. Autre exemple : aux Etats-Unis, un incendie se déclare toutes les 17 secondes^[5]. Environ 75% des incendies concernent le bâtiment. Les pertes humaines «civiles» associées sont de 3 500 morts et de 22 000 blessés. Le coût direct est de 10 milliards US \$ (soit environ 0,15% du Produit Intérieur Brut des USA), dont la majeure partie concerne le bâtiment. Par ailleurs, outre les chiffres, de nombreuses catastrophes hantent la mémoire collective, la dernière en date étant celle du Mont Blanc, le 24 Mars 1999, dans laquelle 42 personnes ont trouvé la mort.

La problématique feu constitue donc un véritable enjeu, à la fois économique et sécuritaire, pour la Société. Par conséquent, la recherche de solutions pour limiter l'inflammabilité, entre autres des matériaux polymères, a toujours revêtu une importance considérable.

Ainsi, même si le premier brevet (n°551) par Obadiah Wyld en Angleterre concernant l'utilisation de retardateurs de flamme pour papiers et textiles ne date « que » de 1735^[1], des démarches empiriques pour synthétiser des matériaux présentant un caractère retardateur de flamme (FR) sont particulièrement anciennes. Par exemple, en 360 avant J-C, un traité portant sur les fortifications recommande l'enduction des charpentes par du vinaigre. En 1638, Nicolas Sabbatini suggère l'utilisation d'argile et de gypse en tant qu'agents retardateurs de flamme pour les toiles peintes utilisées en tant que décors des théâtres^[1]. Au début du XIX^{ième} siècle, Gay-Lussac emploie l'acide orthophosphorique comme ignifugeant dans la cellulose^[1].

Le processus de naissance et de développement du feu n'est, quant à lui, connu que depuis le XIX^{ième} siècle. L'ignition survient lorsqu'une source de chaleur (une résistance chauffante, ou une flamme...) est mise en présence d'un produit inflammable (un polymère par exemple). La quantité de chaleur fournie est susceptible d'entraîner la rupture de liaisons chimiques au sein du matériau, générant (via des processus endothermiques) de petits fragments qui se vaporisent. Si la température est suffisante, les fragments réagissent en phase gazeuse de manière exothermique avec l'oxygène de l'air. Une partie de la chaleur résultant des réactions d'oxydation en phase gazeuse est alors rétrocedée à la phase condensée par des processus radiatifs ou convectifs, entraînant l'entretien du phénomène : c'est le triangle du feu, schématisé en Figure 1.

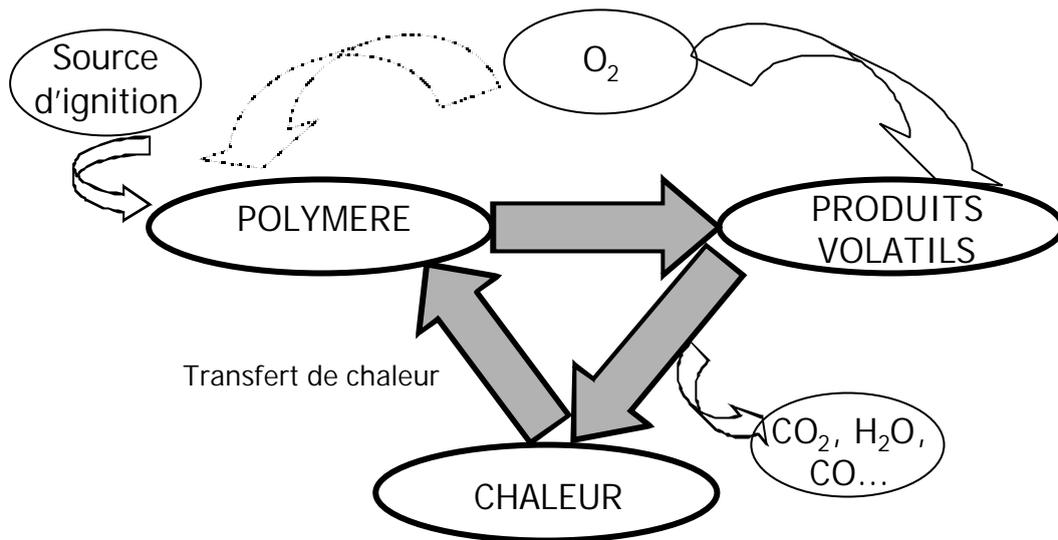


Figure 1 : triangle du feu

Lors de la combustion d'un matériau, on distingue deux phases :

- la phase gaz où a lieu la formation des produits oxydés : oxydes de carbone, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques mais aussi la formation de suies, de gouttelettes d'« huiles »,
- la phase condensée où ont lieu les phénomènes de dégradation thermique, de fusion, de réticulation, de carbonisation, d'encapsulation de gaz, d'hydrolyse, de diffusion d'oxygène, mais aussi les phénomènes de déplacement du matériau fondu, d'accumulation de matériau superficiel.

La tenue au feu des matériaux peut être améliorée par :

- augmentation de la résistance à l'ignition,
- réduction de la propagation de la flamme : par dilution des gaz combustibles et/ou du comburant qui peut être entraînée par l'émission d'un composé inerte pendant la combustion,
- modification du régime de la flamme. Elle peut être obtenue par émission au sein de la phase gazeuse d'espèces radicalaires. Elles jouent le rôle d'agents de terminaison des réactions radicalaires en chaîne, responsables de la flamme,
- abaissement du flux de chaleur émis lors de la combustion par diminution de la vitesse de libération en phase gazeuse d'espèces inflammables et/ou par diminution du pouvoir calorifique du mélange résultant de la dégradation du matériau. Cette baisse du pouvoir calorifique peut être obtenue par modification de la composition des produits de dégradation du matériau et/ou par abaissement du taux d'oxygène disponible.

Concrètement, plusieurs démarches peuvent être suivies par l'homme de l'art pour le choix d'un matériau polymère présentant des propriétés retard au feu (FR) :

- utilisation de polymères, tels que certaines résines thermodurcissables (résine phénol / formaldéhyde) ou certains thermoplastiques (polyphénylène sulfone, polyaramides, poly(bis-maléimides)) qui sont intrinsèquement résistants à la chaleur et/ou FR. Ces systèmes sont néanmoins particulièrement coûteux,
- emploi d'un revêtement (coating) FR qui permet la concentration des propriétés retard au feu en surface, lieu de l'ignition. Cette approche évite la modification des propriétés en masse du polymère,
- greffages de groupements FR sur la chaîne macromoléculaire (ou à sa surface) ou fonctionnalisation des monomères (éventuellement copolymérisation avec des monomères fonctionnalisés). Cette méthode présente un coût élevé et des difficultés de mise en œuvre,
- ajout d'additifs FR lors de la synthèse ou lors de la mise en forme du polymère. Cette démarche, alliant facilité de mise en œuvre et coût limité, sera suivie dans le cadre de ce travail. C'est la plus couramment employée industriellement parlant. Ainsi, les agents FR constituent la seconde famille d'additifs pour les matières plastiques^[6] derrière les plastifiants : 850 000 tonnes (12 vol. %) pour une valeur de 2 milliards US \$ (soit 14 \$ %).

Les charges inorganiques hydratées, notamment l'hydroxyde d'aluminium et l'hydroxyde de magnésium, constituent une grande classe d'additifs retardateurs de flamme (aux USA : 55 vol. % soit 14 \$ % ; en Europe : 47 vol. % soit 20 € %)^[6]. Outre les bonnes performances feu qu'elles permettent d'obtenir, ces charges sont peu onéreuses. Lors de leurs dégradations thermiques, elles subissent une déshydratation endothermique. Par conséquent, incorporées dans un polymère placé dans des conditions de dégradation thermique, elles permettent un retard à l'inflammation. De plus, après ignition, en surface du matériau, la céramique protectrice^[7] formée à l'issue de leur dégradation joue un rôle de bouclier thermique. De forts taux d'additifs sont cependant nécessaires (50 à 70 kg. %), ce qui interdit leur utilisation dans le cadre d'applications où le maintien des propriétés mécaniques du polymère est requis.

Les substances halogénées, et notamment bromées, constituent la seconde grande classe d'additifs FR (aux USA : 24 vol. % soit 54 \$ % ; en Europe : 20 vol. % soit 33 € %)^[6]. Elles peuvent être éventuellement utilisées en combinaison avec des agents de synergie tels que des oxydes métalliques, des sels métalliques ou des agents phosphorés pour obtenir la performance feu requise. Les agents retardateurs de flamme bromés dont la consommation annuelle mondiale est estimée à 205 000 tonnes^[8] (compte tenu des marchés du papier et

des textiles) sont utilisés en particulier dans le domaine d'application électrique et électronique (56% de leur marché). Leur mode d'action, en phase gazeuse, suit un mécanisme radicalaire : réactions de terminaison avec les radicaux les plus énergétiques de la flamme, H[•] et OH[•] notamment.

Les dérivés du bore sont utilisés, notamment dans le polychlorure de vinyle, les dérivés de la silice dans les géopolymères. Les adjuvants phosphorés et les systèmes intumescents sont employés dans des peintures et des textiles. Néanmoins, les applications FR de ces systèmes demeurent, en majorité, au stade de la Recherche et du Développement.

Le choix d'une formulation présentant des propriétés retard au feu s'accompagne également de préoccupations concernant la danger que constituent les fumées, la fumée étant définie par l'ASTM (E 176) comme l'ensemble des « particules solides et liquides et les gaz en suspension émis lorsqu'un matériau subit une pyrolyse ou une combustion ». Dans le cas d'un incendie, la déplétion en oxygène et donc la diminution de son apport à l'organisme, peuvent entraîner un décès par hypoxie. En plus, différents types de produits mettent en danger les vies humaines^[1] (avec d'éventuelles synergies) :

- les suies (substances polyaromatiques ou autres, en suspension) dont l'opacité réduit le travail des combattants du feu. Elles sont, en plus, responsables de la panique de civils, provoquant leur refus de fuir. Néanmoins, elles peuvent également avoir un rôle positif puisqu'elles permettent la détection des incendies.

- les produits toxiques pouvant éventuellement entraîner la mort. Les gaz produits lors d'une combustion sont classés en deux catégories : les asphyxiants tels que le monoxyde de carbone (le « tueur invisible »), le dioxyde de carbone où l'acide cyanhydrique et les irritants (tels que l'ammoniac, les halogénures d'hydrogène et les oxydes d'azote NO_x).

- les narcotiques.

- les produits de combustion dont l'inhalation ou l'ingestion produisent des effets sanitaires à long terme. Dans le cas de systèmes FR à base de dérivés halogénés, notamment, une attention toute particulière est portée au caractère carcinogène.

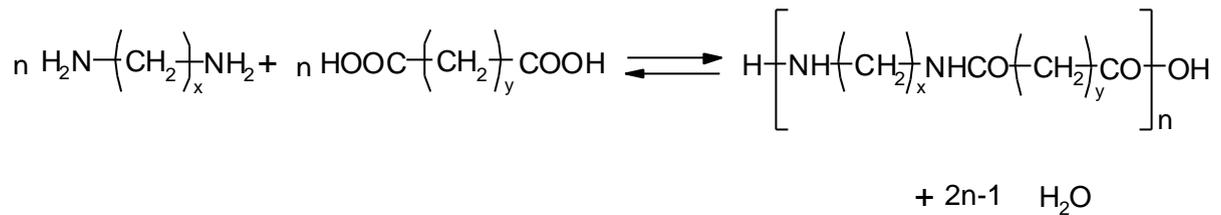
En effet, l'incorporation de dérivés halogénés présente l'inconvénient d'entraîner, durant la combustion, le dégagement de fumées opaques et corrosives^[9-10] et de composés toxiques (dioxines et benzofuranes^[11-13]). Des problèmes se posent aussi lors du recyclage. Or, en Juillet 2000, l'Union Européenne a déposé le projet de loi WEEE^[14,15] (Waste Electrical and Electronic Equipment) : la récupération, le recyclage et la réutilisation des

produits électriques et électroniques (E&E) sont de la responsabilité de leurs producteurs. Des problèmes, semble-t-il, se manifestent également pendant la durée de vie du matériau. Des quantités particulièrement importantes d'agents retardateurs de flamme halogénés ont été détectées dans le sang d'utilisateurs quotidiens d'ordinateurs et des personnels d'usines de recyclage de composants électroniques^[17]. En conséquence, en 1998, l'Organisation Mondiale de la Santé a proposé le bannissement des retardateurs de flamme bromés. La directive ROS^[8] (Restriction of Substances) proposée par l'Union Européenne contient une liste de substances à proscrire de l'équipement E&E d'ici 2004. Une première liste incluait tous les retardateurs de flamme halogénés, mais elle a été réduite et n'inclue plus que les éthers de diphenyl polybromés (PBDE) (dont des quantités importantes ont été retrouvées dans des mammifères dans l'océan Atlantique^[18]) et le biphenyl polybromé (PBB). L'usage de tétrabromobisphénol A (TBBPA) est encore toléré, contre l'avis d'organisations comme Greenpeace^[18].

Par conséquent, le choix d'une formulation FR est particulièrement complexe pour l'industriel. Ce choix doit faire l'objet de compromis entre les différents « aspects feu » (performances, toxicité des produits formés lors de la dégradation...), la conservation des propriétés physiques du polymère (mécaniques, électriques...), les aspects économiques et l'aptitude au recyclage. L'industriel doit également tenir compte des pressions de l'opinion publique concernant l'usage de certains retardateurs de flamme, notamment celui des dérivés halogénés (obtention des « éco-labels »^[12]) et anticiper toute éventuelle modification normative.

Schneider Electric est confronté en tant qu'utilisateur de matières plastiques à l'enjeu industriel crucial de la résistance à l'inflammation des polymères thermoplastiques. Dans cette étude, l'attention est portée sur le polyamide-6,6, renforcé ou non par des fibres de verre, utilisé assez largement par Schneider Electric dans sa gamme de produits, notamment dans les boîtiers électriques et les disjoncteurs.

Les polyamides sont des polymères contenant le groupement amide, -CONH-, en tant que motif de répétition. Leur synthèse est réalisée par réaction de polycondensation entre une amine et un polyacide carboxylique :



avec $x = 6$ et $y = 4$ dans le polyamide-6,6.

Les polyamides présentent simultanément une bonne résistance thermique et de bonnes propriétés mécaniques. Ils font donc partie de la classe des thermoplastiques techniques^[19], c'est à dire des thermoplastiques dont les propriétés d'usage sont supérieures ou égales à celles des métaux. Ainsi, leurs résistances à l'abrasion, à la chaleur ou à l'huile combinées à leur dureté et à leur rigidité autorisent leur emploi dans des engrenages, des roues...

Dans le cadre de ce travail, le critère de discrimination des additifs est celui des propriétés feu permises par leurs incorporations. Les test feu pris en considération sont explicités en Annexe I. Les formulations développées doivent répondre au cahier des charges feu défini par Schneider Electric :

- classement au test UL-94 (épaisseur 1,6 mm),
- LOI > 30 vol. %,
- pic de RHR inférieur à 250 kW/m².

C'est la recherche d'additifs dont l'incorporation dans le PA vierge ou renforcé par des fibres de verre permet l'obtention de ces propriétés qui guidera l'étude dans un premier temps. Il faut souligner qu'ultérieurement des compromis devront, peut-être, être trouvés pour l'obtention de propriétés électriques (test IRC) et de propriétés mécaniques satisfaisant, elles aussi, au cahier des charges^[21-24] de l'appareillage électrique. La recherche de ces compromis ne sera toutefois pas exposée dans ce mémoire.

De nombreux travaux portant sur l'ignifugation des polyamides aliphatiques ont déjà été réalisés. Il en existe une revue exhaustive publiée par Levchik^[23].

L'incorporation en masse d'additifs retardateurs de flamme est l'approche utilisée dans le cadre de ce travail. Elle peut, cependant, poser le problème de la migration des additifs dans les polymères. Celle-ci peut avoir lieu durant la mise en œuvre, le conditionnement et le vieillissement des matériaux. Ce phénomène peut conduire à la perte des propriétés FR. Il convient également d'adapter les adjuvants utilisés aux propriétés physiques spécifiques des polyamides. Ainsi, ce phénomène de migration combiné à la forte

absorption d'humidité^[20] caractéristique des polyamides, peut entraîner l'hydrolyse de certains additifs, ce qui conduit à l'augmentation de la conductivité en surface (diminution de cheminement du courant électrique). Des performances feu intéressantes peuvent donc être obtenues au détriment des propriétés électriques^[21-24].

L'emploi des charges inorganiques hydratées^[25-29] est envisagé dans les polyamides. L'hydroxyde de magnésium dont la déshydratation endothermique se situe aux alentours de 300-350°C peut être ainsi incorporé. Mais, son usage dans les polyamides aliphatiques entraîne la dégradation partielle du polymère ce qui conduit à une chute de sa viscosité et à des chutes de gouttes enflammées pendant le test UL-94. Des précautions doivent donc être prises pendant la mise en œuvre qui doit avoir lieu sous inerte (azote le plus généralement)^[30]. Quoi qu'il en soit, les forts taux d'additifs (50-70 kg. %) nécessaires à l'obtention de performances feu satisfaisantes empêchent leur utilisation dans l'appareillage électrique.

Comme dans les autres systèmes polymères, les dérivés halogénés sont couramment employés en tant qu'agents FR dans le PA renforcé ou non^[23-24,31-32]. Leur efficacité dans les polyamides aliphatiques est néanmoins faible par rapport à celle obtenue dans les autres matériaux polymères. Pour obtenir des performances feu satisfaisantes, les dérivés halogénés doivent être utilisés à forts taux de charge et en combinaison avec des agents de synergie^[31-34] tels que des oxydes métalliques, des sels métalliques ou des agents phosphorés. Les propriétés de retard au feu sont donc obtenues au détriment des propriétés mécaniques^[23]. De plus, les propriétés électriques (CTI) des matériaux FR obtenus par incorporation de dérivés halogénés sont médiocres^[21-24,31-35]. En outre, dans ce travail, leur emploi est proscrit par souci environnemental.

Un autre additif employé dans le polyamide-6,6 est le phosphore rouge^[36-39]. Son incorporation à de faibles concentrations (inférieures à 10 kg. %) permet l'obtention simultanée d'intéressantes propriétés électriques et feu^[40]. Il a une action en phase condensée (durant la combustion, par oxydation, il forme des espèces acides qui, réagissant avec le polymère, forment des esters qui se décomposent thermiquement pour donner un matériau carboné) et en phase gazeuse (par génération du radical monoxyde de phosphore ((R)₃-P=O)* inhibiteur de réactions radicalaires au sein de la flamme). La coloration noire résultante et sa mise en œuvre dangereuse (risque d'inflammation spontanée) rendent néanmoins son utilisation de moins en moins fréquente et son emploi est proscrit dans le cadre de ce travail.

L'emploi de cyanurate de mélamine^[41-42] en tant qu'agent retardateur de flamme est également possible dans le polyamide-6,6 et ne conduit pas à la perte des propriétés électriques ou mécaniques. Sous l'effet de la chaleur, il subit une décomposition endothermique en mélamine et en acide cyanurique. L'acide cyanurique entraîne la dégradation et favorise le fluage des polyamides aliphatiques qui est leur mode d'extinction naturel. En outre, la condensation du cyanurate de mélamine peut conduire à la formation d'un résidu carboné stable à haute température^[43]. Cependant, cet additif perd son efficacité en présence d'un renfort fibres de verre. L'hypothèse est faite que l'introduction de fibres de verre empêche le phénomène de fluage. L'utilisation de cyanurate de mélamine en tant qu'agent FR dans les matrices renforcées est donc impossible.

L'intumescence^[44-47] constitue une autre méthode de protection feu du matériau : soumis à un flux de chaleur, il développe une structure cellulaire carbonée expansée. Cette structure va jouer le rôle de barrière thermique, et le rôle de barrière, en limitant la diffusion de l'oxygène et l'alimentation de la flamme par les gaz inflammables de dégradation. Pour développer cette protection, il faut associer une source d'acide (telle que des phosphates...), une source de carbone (comme un polyol ou un polymère apte à la carbonisation) et un agent gonflant (par exemple : la mélamine). L'utilisation de ce genre de systèmes dans le polyamide-6,6 est avantageux dans la mesure où ce dernier présente une carbonisation naturelle et peut donc jouer le rôle de source de carbone^[48-50]. C'est dans ce cadre que du polyphosphate d'ammonium (APP) a été incorporé dans différents polyamides aliphatiques et notamment le polyamide-6,6^[51-52]. L'emploi dans les polyamides aliphatiques d'autres systèmes phosphates : orthophosphate, pyrophosphate ou polyphosphate de mélamine a également été envisagé^[43,53-62].

L'incorporation d'additifs permettant une céramisation dans les conditions de dégradation du matériau apparaît intéressante en terme de retard au feu. En effet, la céramisation^[63] fournit :

- une barrière thermique pour le polymère,
- une barrière pour l'oxydation du polymère via la diffusion d'oxygène,
- une couche de viscosité élevée améliorant la résistance mécanique de la couche charbonnée naturellement formée,
- un revêtement qui couvre ou remplit les vides du matériau carboné et qui permet donc l'obtention d'une surface externe continue sans fissures, les fissures permettant la diffusion de l'oxygène dans le matériau et des produits volatils de dégradation vers la flamme. L'avantage majeur de cette approche dans le cadre de l'application électrique serait la conservation des propriétés isolantes après combustion. Récemment, Iji^[68] a montré que

l'obtention simultanée de bonnes propriétés mécaniques et feu est permise par l'emploi de dérivés siliconés pour les résines polycarbonates. Les exemples sont toutefois rares, où l'utilisation conjointe d'un autre type d'additifs n'est pas nécessaire à l'obtention de performances feu satisfaisant à un cahier des charges industriel. Les nanocomposites relèvent de cette approche : leur incorporation dans le polyamide-6 permet l'amélioration des propriétés feu dans les conditions du calorimètre à cône^[69], sans amélioration notable des performances verticales (LOI, UL). Par contre, leur emploi dans un système intumescent, permet l'amélioration de ses performances feu^[70-71].

C'est pourquoi, l'incorporation d'additifs permettant une céramisation, seuls sans d'autres types d'additifs FR, phosphorés ou halogénés, a été envisagée dans une première partie. Elle constitue un axe de recherche à « long terme », dans la mesure où la satisfaction rapide (du moins dans les trois ans impartis) d'un cahier des charges industriel, avec cette approche, paraissait irréalisable. Cette partie du travail ne sera pas présentée.

C'est l'utilisation d'additifs phosphorés commerciaux en tant qu'agents FR qui fait l'objet du présent mémoire. Dans une première partie, deux additifs phosphorés commerciaux dont l'incorporation dans le polyamide-6,6, vierge ou renforcé, permet l'obtention de propriétés feu satisfaisant au cahier des charges en terme d'inflammabilité sont choisis. L'influence du renfort minéral est particulièrement étudiée (voir le cyanurate de mélamine^[41-42], inefficace en présence de fibres de verre).

Dans un second temps, les stabilités thermiques des différents matériaux de l'étude sont évaluées et leurs cinétiques de dégradation modélisées, afin de permettre la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la dégradation du matériau, ou de sa protection éventuelle.

Comme il a été vu précédemment, la caractérisation des effluents de dégradation des matériaux et de leurs toxicités est indissociable de la recherche de nouveaux systèmes FR. Par conséquent, cette caractérisation est effectuée dans le Chapitre 3. Elle doit aussi permettre la compréhension des mécanismes de protection feu du matériau qui pourraient être mis en jeu au sein de la phase gazeuse.

Enfin, les mécanismes ayant lieu au sein de la phase condensée lors de la dégradation du matériau sont étudiés, afin de mettre en évidence d'éventuelles interactions entre la matrice polymère et les additifs et l'éventuelle formation de structures pouvant conférer au matériau des propriétés feu.

CONCLUSION GENERALE

Schneider Electric est confronté, en tant qu'utilisateur, à la problématique cruciale de la résistance à l'inflammation des polymères thermoplastiques. Dans ce travail, l'attention a été portée sur le PA, utilisé pour des applications telles que des boîtiers, les disjoncteurs... L'enjeu industriel de ce travail était le développement de formulations à base de PA satisfaisant à un cahier des charges feu. L'objectif académique était la compréhension de leurs mécanismes de protection FR.

Dans un premier temps, il a été montré que le polyphosphate de mélamine, MP 200, et le pyrophosphate de mélamine, Budit 311, incorporés dans le PA, vierge ou renforcé, permettent l'obtention de propriétés retard au feu. Leurs emplois en tant qu'additifs FR sont compatibles avec des procédés semi-industriels de formulation et de mise en forme : extrusion et injection-moulage. De plus, il n'est pas nécessaire de prendre de précautions particulières lors de la mise en œuvre. Cette dernière a été optimisée, en considérant le seul critère des performances feu. Enfin, les relations entre le taux de charge en additif et les performances feu des formulations ont été déterminées. Leurs connaissances sont indispensables au cas où un réajustement du cahier des charges serait nécessaire. Par conséquent, l'attention a été portée sur les formulations FR, renforcées ou non, avec le taux de charge minimal en additif pour que les matériaux satisfassent au cahier des charges feu pour l'application électrique.

Les effets de l'incorporation des additifs FR sur la stabilité thermo-oxydante des matériaux ont été étudiés. L'existence d'interactions entre la matrice polymère et les additifs FR a été mise en évidence. Elles conduisent, entre autres, à la formation d'un matériau stable à haute température, dont l'existence peut être reliée aux propriétés feu des formulations. Une modélisation cinétique a été entreprise et il est possible de relier ses résultats aux performances FR des différents matériaux de l'étude.

Les fumées produites lors des dégradations des matrices polymères et des matériaux FR ont été caractérisées. Les influences des additifs FR sur les effluents de dégradation des matériaux, notamment sur les quantités de monoxyde et de dioxyde de carbone et sur l'opacité des fumées, ont été mis en évidence. De plus, il est possible de supposer l'existence d'une contribution de la phase gaz au mécanisme global de protection feu des formulations développées.

La caractérisation des produits de dégradation au sein de la phase condensée a permis de proposer la formation pendant la dégradation d'une structure phosphocarbonée, dont la formation a été reliée à l'obtention de performances feu. La formation d'un verre de phosphore a également été mise en évidence.

Par ailleurs, il a été montré que les fibres de verre interagissent avec les deux systèmes FR, que ce soit dans les conditions de l'analyse thermique ou dans celles du calorimètre à cône. L'interaction observée influe sur les performances feu des matériaux et notamment sur les propriétés d'isolation thermique des structures intumescents développées lors de leurs combustions. Il a été possible de relier les modifications des propriétés feu entraînées par la présence du renfort minéral dans les deux systèmes FR aux modifications de leurs produits de dégradation au sein de la phase condensée. La nature de l'interaction a pu être caractérisée : une réactivité chimique entre les oxydes métalliques constituant la fibre et les phosphates a été envisagée ; elle devra cependant être précisée, pour éventuellement être reliée aux modifications des propriétés feu induites par l'incorporation des fibres dans les systèmes FR.

BIBLIOGRAPHIE

1. Troitzsch J., Le Bras M., Bourbigot S., « *International Plastic Flammability Handbook – Fundamentals* », Hanser Pub., New-York, 2000.
2. http://fr.encyclopedia.yahoo.com/articles/do/do_4209_p0.html#do_4209.6.
3. Le Bras M., Doctorat ès Sciences Physiques, Univ. des Sciences et Technologies de Lille, 1997.
4. www.acfse.org, *Alliance for Consumer Fire Safety in Europe*, (Londres, Francfort, Bruxelles, Boulogne-Billancourt et La Haye), 2001.
5. www.nfpa.org, *National Fire Protection Association*, Quincy, MA, USA, 2001.
6. www.specialchem.com : site internet officiel de *Specialchem*.
7. Carpentier F., Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., *Polymer Int.*, **49, 10**, 2000, 1216.
8. www.bsef.com, *Bromine Science and Environmental Forum*, Bruxelles, 2001.
9. Lomakin S.M., Zaikov G.E., *New Concepts in Polymer Science, Ecological Aspects of Polymer Flame Retardancy*, 1999.
10. Camino G., Luda M.P., Costa L., *Chemical Industry and Environment*, Vol. I, *General Analysis-Risk Analysis*, Casal J. Ed., 1993, 221.
11. Weil E.D., « *Proceedings of the 12th Flame Retardant of Polymeric Materials* », Levin M. Ed., B.C.C. Pub., Stanford, USA, 2001.
12. Mennear J.H., Lee C.C., *Environmental Health Perspectives*, **102, 1**, 1994, 265-274.
13. Weber L.W.D., Greim H., *J. Toxicology and Environmental Health*, **50, 3**, 1997, 195-215.
14. www.icer.org.uk, *Industry Council for Electronic Equipment Recycling*, London, 2001.
15. www.ebfrip.org, *European Brominated Flame Retardant Industry Panel*, London, 2001.
16. *Performance Chemicals International*, Octobre 1998, 34.
17. Sjödin A., Hagmar L., Klasson-Wehler E., Kronholm-Diab K., Jakobsson E., Bergman A., *Environmental Health Persp.*, 107, 8, 1999, 643.
18. www.greenpeace.org, *Greenpeace*, Amsterdam, Bruxelles, 2001.
19. *Nylon Plastics Handbook*, Kohan M.I. Ed., Hanser Pub., 1995.
20. Pai C., Jeng R.J., Grossman S.J., Huang J.C., *Adv. Polym. Tech.*, **Vol. 9, N°2**, 1989, 157.
21. Williams I.G., *Plast. Today*, **19**, 1984, 14.
22. Görrissen H., Rihm M., *Kunststoffe Plast Europe*, Nov. 1996, 26.
23. Levchik S.V., Weil E.D., *Polym. Int.*, **49**, 2000, 1033.
24. Ilardo C.S., Duffy J.J., *Plastics*, Sep. 1985, 51.
25. Hornsby P.R., Watson C.L., *Plastic and Rubber Processing and Applications*, **6**, 1986, 169.

26. Halloway L.R., *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 1988, 186.
27. Miyata S., Imahashi T., Anabuki H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1980, 415.
28. Rothon R.N., dans « *Particulate-Filled Polymer Composites, Chapter 6* », Rothon R.N. Ed., Longman Pub., Harlow, 1995.
29. Hornsby P.R., Wang J., Rothon R., Jackson G., Wilkinson G., Cossick K., *Polym. Deg. and Stab.*, **51**, 1996, 235.
30. Ziegan G., Hondgesberg H., « *Flame Retardants '92* », London, Elsevier Pub., 1992, 120.
31. Schubert M.D., Leeuwendal R., « *Proceedings of the Flame Retardants'98 conference* », The British Plastics Federation Ed., Elsevier Applied Science Pub., Westminster, London, UK, 1998, 163.
32. Reznick G., Bar Yaakov Y., Lopez-Cuesta J-M, « *Proceedings of the Flame Retardants'98 conference* », The British Plastics Federation Ed., Elsevier Applied Science Pub., Westminster, London, UK, 1998, 125.
33. Mailhos-Lefievre V., Sallet D., Martel B., *Polym. Deg. and Stab.*, **23**, 1989, 327.
34. Sallet D., Mailhos-Lefievre V., Martel B., *Polym. Deg. and Stab.*, **30**, 1990, 29.
35. Williams I.G., *Plastics Rubber Process. Appl.*, **4**, 1984, 239.
36. Granzow A., Ferrillo R.G., Wilson A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1977, 1687.
37. Levchik G.F., Levchik S.V., Camino G., Weil E.D., « *Proceedings of the 6th European Meeting on Fire Retardancy of Polymeric Materials* », Delobel R., Bourbigot S., Le Bras M. Ed., AGIR/METI Pub., Lille, France, 1997.
38. Peters E.N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1979, 1457.
39. Schartel B., Kunze R., Neubert D., « *Proceedings of the 8th European conference on Fire Retardant Polymers* », Politecnico di Torino, 24-27 Juin 2001, Alessandria, Italie.
40. Görrissen H., Rihm M., *Kunststoffe Plast. Europe*, November 1996, 26.
41. Lomakin S.M., Zaikov G.E., *Polymer News*, **21**, 1996, 100.
42. Kersjes J., Furst C., « *Proceedings of the 8th International Conference Interflam* », Grayson S.J. Ed., Interscience Communications Pub., Edinburgh (Ecosse), 1999.
43. Costa L., Camino G., Luda di Cortemiglia M.P., « *Fire and Polymers. Hazards Identification and Prevention* », Nelson G.L. Ed., ACS Pub., Washington, DC, ACS Symposium Series 425, 1990, 211.
44. Tramm H.L., US 2106938, 1938, Ruhrchemie Aktiengesellschaft.
45. Vandersall H.L., *J. Fire and Flammability*, **2**, 1971, 97.
46. Ballistreri A., Montaudo G., Puglisi C., Scamporrino E., Vitalini D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, N°5, 1983, 1743.
47. Camino G., « *Actes du 1^{er} Colloque Francophone sur l'ignifugation des Polymères* », Martel J. Ed., IUT Pub., Saint-Denis, France, 1985, 36.

48. Bourbigot S., Le Bras M., Siat C., « *Proceedings of the 8th Flame Retardant of Polymeric Materials* », Levin M. Ed., B.C.C. Pub., Stanford (USA) , 1997.
49. Bugajny M., Le Bras M., Bourbigot S., Short Communication, *Fire and Mater.* , **23**, 1999, 49.
50. Bugajny M., Le Bras M., Bourbigot S., Lefèvre J.M., Poutch F., *J. Fire Sci.*, **17**, 1999, 494.
51. Levchik S.V., Costa L., Camino G., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* , **74**, 1993, 95.
52. Levchik S.V., Costa L., Camino G., *Polym. Deg. and Stab.*, **43**, 1994, 43.
53. Kay M., Price A.F., *J. Fire Retard. Chem.*, **6**, 1979, 69.
54. Kay M., Price A.F., *Fire Mater.*, **6**, N°3 et 4, 1982, 119.
55. Weil E., McSwigan B., *J. Coatings Tech.*, **66**, N°839, 1994, 75.
56. Weil E., McSwigan B., *Plastics Compounding*, 1994, 31.
57. Weil E., Choudhary V., *J. Fire Sci.*, **13**, 1995, 104.
58. Levchik S.V., Balabanovich A.I., Levchik G.F., Costa L., « *Proceedings of the 7th Flame Retardant of Polymeric Materials* », Levin M. Ed., BCC Pub., Stanford (USA), 1996.
59. Levchik S.V., Balabanovich A.I., Levchik G.F., Costa L., *Fire Mater.*, **21**, 1997, 75.
60. Shimasaki C., Watanabe N., Fukushima K., Rengakuji S., Nakamura Y., Ono S., Yoshimura T., Morita H., Takakura M., Shiroishi A., *Polym. Deg. and Stab.*, **58**, 1997, 171.
61. Flippo P., « *Fire Safety Advances in High Performance Plastic Products* », 1994, 107.
62. Horacek H., Pieh S., *Polym. Int.*, **49**, 2000, 1106.
63. Kroenke W.J., *J. Mater. Sci.*, **21**, 1986, 1123.
64. Gilman J.W., Ritchie S. J., Kashiwagi T., Lomakin S.M., *Fire Mater.*, **21**, 1997, 23.
65. Gilman J.W., Kashiwagi T., Lomakin S.M., « *41st International SAMPE Symposium* », 1996, 708.
66. Kashiwagi T., Gilman J.W., McGrath J.E., Wan I-Y, « *1996 FRCA Fall Meeting* », Naples, Octobre 1996.
67. Gilman J.W., Kashiwagi T., Harris R.H., Lomakin S.M., Lichtenhan J.D., Bolf A., Jones P., « *Chemistry and Technology of Polymer Additives* », Malden, M.A., Ak-Malaika S., Golovoy A., Wilkie C.A.. Ed., Blackwell Science Inc. Pub., **8**, 1999, 135.
68. Iji M., Serizawa S., *Nec Research & Development*, **39(2)**, 1998, 82.
69. Gilman J.W., Kashiwagi T., Lomakin S., Lichtenhan J.D., Jones P., Giannelis E.P., Manias E., «*Fire Retardancy of Polymers : The Use of Intumescence*», Le Bras M., Camino G., Bourbigot S., Delobel R. Ed., The Royal Chemical Society Pub., Cambridge, 1998, 203.
70. Bourbigot S., Le Bras M., Dabrowski F., Gilman J.W., Kashiwagi T., *Fire Mater.*, **24**, 2000, 201.
71. Dabrowski F., Le Bras M., Cartier L., Bourbigot S., *J. Fire Sci.*, **19(3)**, 2001, 219.