

N° : _____

THÈSE DE DOCTORAT

(Label Européen)

présentée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Sophie DUQUESNE

Ingénieur ENSCL

**Etude des Procédés d'Ignifugation
de Substrats Polymères par
Revêtements Intumescentés**

Application aux Polyuréthanes

Soutenue le 13 décembre 2001, devant la Commission d'Examen

R. DELOBEL	Président du jury
G. CAMINO	Rapporteur
J.P. PASCAULT	Rapporteur
J. TROITZSCH	Rapporteur
J.M. LEFEBVRE	Examineur
M. Le BRAS	Examineur
C. LINDSAY	Examineur
G. SEELEY	Examineur

A mon père

REMERCIEMENTS

Je remercie les Professeurs J.M. Leroy et R. Delobel, directeurs du laboratoire de Génie des Procédés d'Interactions Fluides Réactifs Matériaux (GéPIFREM) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire et pour m'avoir guidée tout au long de cette étude.

Je remercie la société ICI et en particulier, Messieurs B. Eling, C. Lindsay, T. Rooels et G. Seeley, pour leur soutien financier et pour leur contribution au bon déroulement de cette étude.

J'adresse également mes plus sincères remerciements au Professeur G. Camino pour son accueil lors de mes différents séjours au sein de l'Université de Turin, pour avoir suivi ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ses précieux conseils. Je lui suis également reconnaissante d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur J.P. Pascault et au Docteur J. Troitzsch pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette étude et pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury. Je remercie également le Professeur Lefevre pour sa participation au jury.

Je suis tout particulièrement reconnaissante envers le Docteur M. Le Bras, Ingénieur de Recherche, qui a vivement contribué à l'élaboration de cette thèse. Ses conseils, son aide et son attention m'ont été précieux pour le développement de ce travail. Qu'il trouve ici témoignage de mes remerciements.

Pour son aide et ses précieux conseils, je tiens également à remercier le Professeur S. Bourbigot. Je remercie le Docteur M. Traisnel pour l'attention qu'il a portée à la relecture de cette thèse. Mes remerciements s'adressent également au Pr. Mamleev pour m'avoir transmis ses connaissances dans le domaine de la dégradation thermique des matériaux.

J'associe à ces remerciements Messieurs F. Poutch, N. Dubusse, V. Noyon et L. Pankewitch, personnel du Centre de Recherche et d'Etude sur les Procédés d'Ignifugation des Matériaux pour leur aide et leur disponibilité. Je remercie également le personnel des centres communs de mesure, et en particulier Mr B. Revel, les docteurs L. Gengembre et H. Vezin pour leur contribution à cette étude.

Je tiens enfin à remercier toute l'équipe du Laboratoire et en particulier François pour son aide précieuse et constante, et pour sa sympathie, je l'assure de toute mon amitié. Je remercie également les stagiaires que j'ai été amenée à encadrer au cours de ma thèse, et en particulier Nadège et Kitty. J'adresse également mes remerciements au personnel technique de l'ENSCL, aux étudiants de l'Université de Turin que j'ai côtoyés et en particulier à Elisa, et à tous ceux qui ont, par leur bonne humeur et leur aide amicale, contribué à ces travaux.

TABLE DES
MATIERES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	7
BIBLIOGRAPHIE	12
CHAPITRE I : EVALUATION DES PERFORMANCES "RETARD AU FEU"	
INTRODUCTION : L'IGNIFUGATION DES POLYURÉTHANES - ETAT DE L'ART	15
I - MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	19
I - 1. FORMULATION ET MISE EN OEUVRE	19
I - 2. TESTS AU FEU	21
I - 2 - 1. L'INDICE D'OXYGENE LIMITE	21
I - 2 - 2. LE TEST A LA TORCHE OU "TORCH TEST"	22
I - 2 - 3. LE CALORIMETRE A CONE.....	23
I - 2 - 4. METHODE DU FOUR TUBULAIRE (NF X 70-100)	24
I - 2 - 5. COUPLAGE FOUR TUBULAIRE / IRTF	25
I - 2 - 6. COUPLAGE CALORIMETRE A CONE / IRTF	26
II - SÉLECTION DES ADDITIFS PRÉSENTANT DES PERFORMANCES FEU	27
II - 1. PERFORMANCES OBTENUES AU LOI	27
II - 2. PERFORMANCES OBTENUES AU TORCH TEST	27
II - 3. PERFORMANCES OBTENUES AU CALORIMETRE A CONE	29
II - 3 - 1. FLUX DE CHALEUR OU R.H.R.	29
II - 3 - 2. PERTE DE MASSE	31
II - 3 - 3. TOXICITE DES EFFLUENTS GAZEUX.	32
II - 4. CONCLUSION	36
III - INFLUENCE DU TAUX DE CHARGE SUR LES PERFORMANCES FEU	37
III - 1. PERFORMANCES OBTENUES AU LOI	37
III - 2. PERFORMANCES OBTENUES AU TORCH TEST	38
III - 3. PERFORMANCES OBTENUES AU CALORIMETRE A CONE	40
III - 3 - 1. FLUX DE CHALEUR OU R.H.R.	40
III - 3 - 2. PERTE DE MASSE	41
III - 3 - 3. TOXICITE DES EFFLUENTS GAZEUX.	43
III - 4. CONCLUSION	47
IV - ETUDE DES EFFLUENTS GAZEUX	47
IV - 1. ANALYSE DES PRODUITS GAZEUX DE LA DEGRADATION THERMOXYDANTE DES FORMULATIONS SUIVANT LA NORME NF X 70 100	47
IV - 2. COUPLAGE FOUR TUBULAIRE / IRTF	48
IV - 3. COUPLAGE CALORIMETRE A CONE / IRTF	53
IV - 4. CONCLUSION	58
V - CONCLUSION	58
BIBLIOGRAPHIE	59

CHAPITRE II : ÉTUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE

INTRODUCTION.....	63
I - MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	64
I - 1. FORMULATION ET MISE EN OEUVRE	64
I - 2. THERMAL VOLATILISATION ANALYSIS	65
I - 3. UNITE DE PYROLYSE.....	66
I - 4. ANALYSE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	66
I - 5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.....	67
I - 6. DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY	68
II - ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU PU.....	68
II - 1. ANALYSE ENTHALPIQUE DU REVETEMENT PU.....	68
II - 2. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DU REVETEMENT PU	69
II - 3. ETUDE DE LA PYROLYSE DU REVETEMENT PU	70
II - 4. CONCLUSION	76
III - ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU PU/APP.....	77
III - 1. DEGRADATION DE L'APP.....	77
III - 2. DEGRADATION DU REVETEMENT PU/APP	78
III - 2 - 1. ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE DU REVETEMENT PU/APP	78
III - 2 - 2. ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES DU REVETEMENT PU/APP	79
III - 2 - 3. ETUDE DE LA PYROLYSE DU REVETEMENT PU/APP	82
III - 3. CONCLUSION.....	85
IV - ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU PU/EG.....	85
IV - 1. DEGRADATION DU GRAPHITE EXPANSIBLE	85
IV - 2. DEGRADATION DU PU/EG.....	88
IV - 2 - 1. ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE DU REVETEMENT PU/EG.....	88
IV - 2 - 2. ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES DU REVETEMENT PU/EG	88
IV - 2 - 3. ETUDE DE LA PYROLYSE DU REVETEMENT PU/EG	91
IV - 3. CONCLUSION.....	94
V - CONCLUSION	95
BIBLIOGRAPHIE.....	96

CHAPITRE III : APPROCHE CHIMIQUE DES CARACTERISTIQUES DU BOUCLIER CARBONE

INTRODUCTION : APPROCHE CHIMIQUE DE LA CARBONISATION.....	99
I - MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	102
I - 1. FORMULATION ET MISE EN OEUVRE.....	102
I - 2. TRAITEMENT THERMIQUE.....	102
I - 3. ANALYSES SPECTROSCOPIQUES.....	102
I - 3 - 1. INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	102
I - 3 - 2. SPECTROSCOPIE RMN DE L'ETAT SOLIDE.....	103
I - 3 - 3. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.....	103
I - 3 - 4. XPS.....	104
I - 3 - 5. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	104
I - 4. ANALYSES ELEMENTAIRES.....	105
II – DEFINITION DES TEMPERATURES CARACTERISTIQUES.....	105
III - ETUDE DE LA CARBONISATION DU PU.....	108
III - 1. ANALYSE ELEMENTAIRE.....	108
III - 2. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE.....	108
III - 3. ETUDE PAR CP/DD-MAS RMN ¹³C.....	110
III - 4. ETUDE PAR XPS.....	112
III - 5. CONCLUSION.....	115
IV - ETUDE DE LA CARBONISATION DU PU/APP.....	115
IV - 1. ANALYSE ELEMENTAIRE.....	115
IV - 2. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE.....	116
IV - 3. ETUDE PAR RMN DE L'ETAT SOLIDE.....	118
IV - 3 - 1. CP/DD-MAS RMN ¹³ C.....	118
IV - 3 - 2. MAS/DD RMN ³¹ P.....	119
IV - 4. ETUDE PAR RPE.....	120
IV - 5. ETUDE PAR XPS.....	124
IV - 5 - 1. SPECTRE XPS A TEMPERATURE AMBIANTE.....	124
IV - 5 - 2. EVOLUTION DES SPECTRES XPS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT THERMIQUE.....	125
IV - 5 - 3. ETUDE DE LA FRACTION HYDROLYSABLE PAR ANALYSE XPS.....	135
IV - 6. CONCLUSION.....	141
V - ETUDE DE LA CARBONISATION DU PU/EG.....	142
V - 1. ANALYSE ELEMENTAIRE.....	142
V - 2. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE.....	144
V - 3. ETUDE PAR RMN DE L'ETAT SOLIDE.....	145
V - 4. ETUDE PAR RPE.....	146
V - 5. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	148
V - 6. CONCLUSION.....	149
VI - CONCLUSION.....	150
BIBLIOGRAPHIE.....	151

CHAPITRE IV : APPROCHE PHYSIQUE DES CARACTERISTIQUES DU BOUCLIER CARBONE

INTRODUCTION: LES PROPRIETES MECANIQUES DU « CHAR »	155
I - MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	157
I - 1. FORMULATION ET MISE EN OEUVRE	157
I - 2. RHEOMETRE	157
I - 2 - 1. PROPRIETES VISCOELASTIQUES	158
I - 2 - 2. EXPANSION.....	159
I - 2 - 3. PROPRIETES MECANIQUES	159
I - 3. ANALYSES DE SURFACE	160
I - 3 - 1. MICROSCOPE OPTIQUE	160
I - 3 - 2. PROFILOMETRE OPTIQUE	160
I - 3 - 3. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	160
II – PROPRIETES VISCOELASTIQUES DU BOUCLIER PROTECTEUR	160
II - 1. ETUDE DU GONFLEMENT	160
II - 1 - 1. LE GRAPHITE EXPANSIBLE	160
II - 1 - 2. LES REVETEMENTS A BASE DE POLYURETHANE.....	161
II - 2. ETUDE RHEOLOGIQUE DU PROCESSUS DE CARBONISATION	163
II - 3. ETUDE DE LA FORCE DU CHAR	169
II - 4. CONCLUSION	171
III – ANALYSE DE LA SURFACE DES ECHANTILLONS	172
III - 1. MICROSCOPE OPTIQUE	172
III - 2. PROFILOMETRE OPTIQUE	174
III - 3. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	176
IV – CONCLUSION	179
BIBLIOGRAPHIE	180

CONCLUSION GENERALE	183
----------------------------------	------------

ANNEXE	188
---------------------	------------

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	192
---	------------

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La production de matières plastiques a débuté dans les années 1840 avec la mise au point d'un caoutchouc artificiel à l'aide de nitrate de cellulose¹ mais ce n'est que depuis 60 ans environ qu'elle connaît un essor considérable. Aujourd'hui, les plastiques ou polymères remplacent avantageusement les matériaux conventionnels tels que le bois, les métaux... dans des domaines aussi variés que le bâtiment, l'automobile, l'hygiène ou encore la santé. Leur facilité de mise en œuvre, leur faible coût, leur diversité... en font des matériaux de choix dans une large gamme d'applications. Par exemple en 1994, les polymères (plastiques et caoutchoucs confondus) constituaient en moyenne 16 à 17 % de la masse totale d'une voiture Peugeot ou Citroën alors que la Peugeot 104 (1973) était constituée uniquement de 10% de matériaux plastiques² (Ces chiffres sont issus des campagnes de désassemblage par PSA sur le site d'ECOVAL à St Pierre de Chandieu). La production mondiale de plastiques a, quant à elle, été multipliée par 100 entre 1950 et 1990³. Le chiffre d'affaire de la filiale plastique française a atteint 260 milliards de francs en 1999⁴ répartis, entre autre, entre l'emballage (38%), le BTP (23%), les transports (13%) et l'électricité et l'électronique (8%).

Malgré tous ces avantages, les plastiques peuvent constituer un danger en cas d'incendie⁵. Actuellement, l'opinion publique est très consciente des dangers éventuels imputables aux polymères lors d'incendie. Des catastrophes telles que l'incendie du tunnel sous le Mont Blanc⁶ en 1999 (France) et de l'usine de Polypropylène de BASF¹ en 1995 (UK) illustrent la nécessité de développer des stratégies de protection au feu dans le domaine des transports, du bâtiment... De plus, les statistiques parlent d'elles-mêmes : aux Etats Unis, 3 millions de feux annuels provoquent 29000 handicaps, 4500 décès et les dégâts excèdent 8 milliards de US\$⁷. Dans l'union européenne, 4000 personnes meurent et 80 000 sont blessées au cours d'incendie⁸ chaque année.

Ainsi, le problème posé par la réduction des risques d'incendie concomitante à l'utilisation de matériaux polymères synthétiques est très complexe. Il constitue un enjeu non seulement scientifique mais également économique et social car au capital perdu s'ajoute la perte de vies humaines.

Le développement d'un feu est très complexe et dépend de nombreux paramètres tels que la localisation de l'incendie dans une pièce ou encore les conditions de ventilation⁹. Le fuel, le comburant et la chaleur¹⁰⁻¹¹ sont les constituants du triangle du feu (Figure 1).

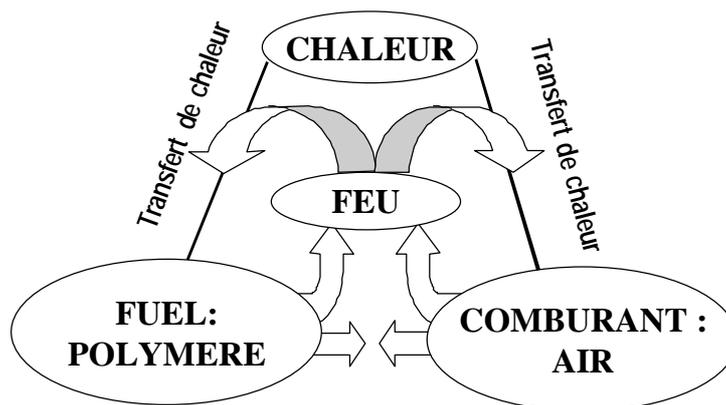


Figure 1: triangle du feu

Le fuel (le polymère) est, en général, en contact avec le comburant (l'air) mais l'inflammation n'aura lieu que dans l'éventualité d'une élévation de température ou de concentration en combustibles. Après ignition, la combustion sera entretenue uniquement si la chaleur rétrocedée au polymère est suffisante pour permettre l'évaporation du fuel c'est-à-dire la formation de fragments à partir des chaînes de polymère, qui vont pouvoir alimenter la flamme.

L'ignifugation d'un matériau consiste à perturber le cycle de combustion précédemment décrit et peut donc se faire de différentes manières. Les premiers procédés d'ignifugation¹² datent du 17^{ième} siècle avec le traitement des tentures des théâtres parisiens en 1638 et le tissage de matériaux textiles pour vêtements "incombustibles" à Oxford la même année. Entre 1980 et 1986, 536 brevets dédiés à des additifs ou à des formulations retard au feu ont été déposés¹¹. Il faut limiter autant que possible l'inflammabilité, les dégagements de fumées et la propagation du feu. Pour ce faire, plusieurs voies s'offrent à nous¹³⁻¹⁵.

Il est possible, d'une part :

- soit de modifier le monomère et/ou le polymère par greffage de fonctions spécifiques réactives. Cette voie, bien que très efficace, est en général très coûteuse et reste par conséquent peu employée,
- soit d'ajouter au cours de la synthèse, de la mise en œuvre ou de la mise en forme du polymère des ignifugeants plus communément appelés agents retardateurs de flamme (FR). Cette orientation beaucoup plus simple et moins coûteuse a été suivie dans ce travail.

D'autre part, suivant leur nature, les agents FR peuvent agir par voies chimiques ou physiques, dans la phase condensée ou dans la phase gaz. Le Tableau 1 donne un schéma simplifié des modes d'actions qui ont pu être inventoriés et des additifs pouvant agir suivant ces modes.

Tableau 1 : Principaux modes d'action des ignifugeants¹³.

Mode d'action	Ignifugeants
<i>Phase Condensée</i>	
1. Dégradation endothermique de l'agent retardateur de flamme	Hydroxydes Métalliques
2. Dilution	Substances inertes (talc, CaCO ₃ ...)
3. Formation d'un bouclier thermique limitant l'apport d'énergie par la flamme	Systèmes intumescents
<i>Phase Gaz</i>	
1. Inhibition radicalaire	Dérivés halogénés, phosphorés, Sb ₂ O ₃
2. Dilution provoquant l'abaissement de la température de la flamme	Produits libérant CO ₂ , H ₂ O...

La production et la consommation des différents agents FR sont étroitement liées à la régulation en vigueur concernant la sécurité incendie.

Actuellement, les additifs halogénés représentent une large part du marché¹ aussi bien en Europe (24 % de la consommation annuelle d'agents FR) qu'aux USA (20%). Ils peuvent être utilisés seuls ou en association avec le trioxyde d'antimoine ou encore avec des composés phosphorés¹⁶. Les composés bromés présentent les meilleures performances¹⁷. Cette efficacité est liée à leur facilité à libérer de l'acide bromhydrique (HBr). La variété des additifs est très grande et le choix doit être adapté au polymère. Ces agents FR possèdent un lourd handicap. Ils sont suspectés d'émettre vers 600°C des composés hautement toxiques tels que des dérivés de la dioxine ou du benzofurane¹⁸⁻¹⁹. Ceci pose évidemment un problème en terme de recyclage, étape clé dans la vie d'un polymère. De plus, lors d'un incendie, des fumées opaques et corrosives sont émises ce qui entraîne un risque pour l'homme et une destruction du matériel environnant. Des soupçons se posent également sur l'effet des composés bromés sur l'environnement. Ainsi, des perturbations chroniques de la reproduction des saumons de la Baltique²⁰ ont été mises en évidence et éventuellement corrélées à la présence de composés bromés. Parallèlement des chercheurs suédois ont décelé des quantités, certes faibles, de ces composés dans l'organisme humain et même dans le lait maternel.

Une autre solution pour ignifuger un matériau consiste à introduire dans le polymère des hydroxydes métalliques²¹⁻²³ et en particulier de l'hydroxyde d'aluminium (55% de la consommation annuelle d'agents FR aux USA et 47% en Europe). Ces systèmes vont lors de leur dégradation développer une ou plusieurs réactions endothermiques. Ceci va permettre d'absorber l'énergie de la flamme et ainsi de limiter les transferts thermiques vers le matériau. Actuellement les procédés d'ignifugation utilisant des hydroxydes trouvent une application importante dans le domaine de la câblerie. Cependant, pour être efficaces, ces composés doivent être utilisés en très grandes quantités, souvent supérieures à 60% en masse, ce qui va entraîner une diminution importante des propriétés mécaniques du matériau.

Ainsi, les solutions actuellement utilisées à l'échelle industrielle présentent un certain nombre d'inconvénients. La recherche de nouvelles solutions, faisant appel à de nouveaux concepts, constitue donc un enjeu scientifique et économique important.

Le concept d'intumescence²⁴⁻²⁶, que nous avons choisi de suivre dans cette étude, s'inscrit dans cette voie qui mérite d'être encouragée. Lorsqu'un matériau intumescent est soumis à un flux de chaleur, il développe en surface un bouclier carboné (Figure 2), plus communément appelé *char* (cette dénomination sera utilisée dans la suite du mémoire et désignera le bouclier), dont le rôle est de limiter les transferts de chaleur entre la flamme et le polymère et les transferts de matière (diffusion d'oxygène vers le polymère, alimentation de la flamme en fuel)²⁷.

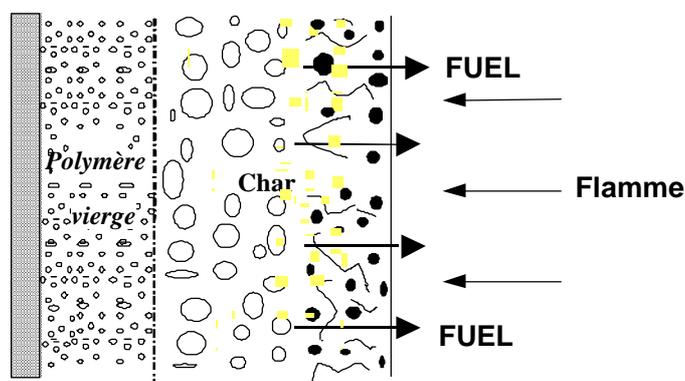


Figure 2 : Modèle de dégradation d'un matériau intumescent

Ce concept a, dans un premier temps, été appliqué à des revêtements²⁸ de type peinture mais a très vite été élargi aux matrices polymériques²⁹. Les formulations intumescentes contiennent en général trois ingrédients :

- une source acide, des sels d'acide phosphorique, tels le phosphate d'ammonium et le polyphosphate d'ammonium qui libèrent de l'acide à des températures de l'ordre de 150°C,
- un agent source de carbone, généralement un composé polyhydrique,
- un agent gonflant, des composés telles la guanidine et la mélamine qui, sous l'effet de la température, libèrent en grande quantité des produits non combustibles tels que l'ammoniac (NH_3) ou le dioxyde de carbone (CO_2) ce qui va permettre l'expansion du revêtement carboné.

Les formulations intumescentes vont en général contenir un composé appartenant à chacune des classes, cependant, des composés peuvent remplir plusieurs fonctions. Le polyphosphate d'ammonium, par exemple, peut à la fois jouer le rôle de source acide et

d'agent gonflant. D'autre part, l'association des trois ingrédients ne conduit pas nécessairement au phénomène d'intumescence. Il est en effet nécessaire que les processus chimiques et/ou physiques conduisant à la formation du *char* se déroulent dans une séquence appropriée tandis que la température augmente.

La présente étude s'intéresse à l'ignifugation d'une mousse rigide de polyuréthane principalement utilisée comme isolant thermique. Les applications incluent l'isolation des murs et des toitures dans les bâtiments résidentiels, industriels ou publics. Cette mousse est obtenue par polycondensation d'un polyester polyol sur un polydiisocyanate de diphenylméthane (PMDI). Elle contient un agent gonflant : le pentane, dont le rôle est non seulement de permettre l'expansion de la mousse mais également d'assurer une conductibilité thermique faible.

L'ignifugation de cette mousse est obtenue par application d'un revêtement constitué de polyuréthane (liant) et d'un additif FR. L'utilisation de revêtements pour conférer des propriétés "retard au feu" à un matériau est, dans le principe, une des méthodes les plus simples et les plus efficaces. D'une part, cette méthode présente l'avantage comparée à une addition en masse d'additifs de ne pas modifier les propriétés intrinsèques du matériau. D'autre part, l'ajout d'additif dans une mousse en masse est très délicat puisqu'il conduit à des problèmes d'expansion de la mousse³⁰. Enfin, puisque l'inflammation se fait, en général, à la surface d'un matériau, il est essentiel que les propriétés feu soient concentrées à cet endroit au moins au début.

Ce mémoire est constitué de quatre parties.

Dans une première partie, nous nous intéresserons à développer et à optimiser des formulations de revêtements "retard au feu" sur la base du concept d'intumescence. L'évaluation des performances feu sera menée sur le matériau multicouche (mousse + revêtement).

Dans une deuxième partie, le mécanisme de dégradation du revêtement polyuréthane et des revêtements ignifugés présentant des performances "retard au feu" sera étudié. En effet, puisque ce n'est pas le polymère lui-même qui brûle mais ses produits de dégradation, il est nécessaire de bien connaître le mécanisme de formation de ces différentes espèces.

Dans une troisième partie, une approche chimique du processus de carbonisation sera menée sur les systèmes étudiés.

Enfin, le processus de carbonisation sera étudié d'un point de vue physique dans la quatrième partie.

Bibliographie

1. *International Plastic Flammability Handbook – "Fundamentals"*, J. Troitzsch, M. Le Bras et S. Bourbigot. Eds., Hanser Pub., New-York, sous presse.
2. "Présentation des matières plastiques", [http://www.bls.fr/amatech/Technologie/Plastiques/partie% 201-1.htm](http://www.bls.fr/amatech/Technologie/Plastiques/partie%201-1.htm), Business Lane Services.
3. "Le plastique : le matériau du siècle", <http://www.gipra.com/level0/cirfap2.html>, Groupement des Industriels de la Plasturgie Rhones Alpes Auvergne Bourgogne, Lyon.
4. "Production Modiale de matières plasiques", <http://www.proplast.org/chf22.asp#pro>, Profession plastique, Paris.
5. DJ Irvine, JA McCluskey, IM Robinson, *Polym. Deg. Stab.*, 67:383-396 (2000).
6. "Mission administrative d'enquête technique sur l'incendie survenu le 24 mars 1999 au tunnel routier du Mont Blanc. Rapport d'étape du 13 Avril 1999", <http://www.chu-rouen.fr/ssf/envir/incendie.html>, Centre Hospitalier Universitaire de Rouen, Rouen.
7. AJ Fowell, Fire and Flammability of Furnishings and Contents of Buildings, ASTM STP 1233, Miami (USA) (1992).
8. <http://www.acfse.org> Alliance for consumer, Alliance pour la Sécurité Incendie du Consommateur, Boulogne Billancourt.
9. W Wittebecker, D Daems et U Werther, *Performance of Polyurethane Building Products in Fires*, Brochure ISOPA (European Isocyanate Producers Association).
10. FA Williams, *Prog. Energy Combustion Sci.*, 8:317-354 (1982).
11. M Elomaa, L Savarnta, E Mikkola, R Kallone, A Zitting, CAP Zevenhoven et M Hupa, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 27(3):137-197 (1997).
12. M Le Bras, "Etude du processus retardateur de flamme induit par la carbonisation ablative de matériaux polymères - Application aux matériaux intumescents - Modélisation, étude prospective et perspectives", Thèse de doctorat ès Sciences Physiques, Université des Sciences et Technologies de Lille (1997).
13. R Delobel "L'ignifugation : les différentes stratégies", Actes du 4^{ème} Congrès Européen sur l'ignifugation des Matériaux Polymères, Lille, 24-26 Sep., pp. 147-152 (1997).
14. J Brossas, "Retardateurs de Flamme", *Techniques de l'Ingénieur*, Vol AM 1 - A 3 237 pp. 1-12 (1995).
15. J Brossas, *Polym. Deg. Stab.*, 23:313-325 (1989).
16. ED Weil, *Flame Retardancy of Polym. Mat.*, Vol. 13, Chap. 3, Kuryla et Papa Eds., Marcel Dekker Pub., New York (1978).
17. "Présentation des retardateurs de flamme bromés", www.bsef.com/presentation.html, Bromine Science Environmental Forum, Bruxelles.
18. LWD Weber, H Greim, *J. Toxicology Environmental Health*, 50(3):195-215 (1997).
19. JH Mennear, CC Lee, *Environmental Health Perspectives*, 102(Suppl. 1):265-274 (1994).
20. http://www.tvlink.org/environment/fr/info/video/main_v09.htm, TV-links Europe, Bruxelles.

21. A Nicco, Actes du 2^{ème} Colloque Francophone sur l'ignifugation des Polymères, USTLFA, L Delfosse Ed. p.13 (1987).
22. E Gal, A Pal, J Rychly, K Tarapcikova, "Flame Retardant 90", Elsevier Pub., New York, British Plastics Federation p. 134 (1990).
23. F Carpentier, S Bourbigot, M Le Bras, E Delobel, *Polym. Int.*, 49(10):1216-1221 (2001)
24. G Camino, Actes du 1^{er} Colloque Francophone sur l'ignifugation des Polymères, Saint Denis (France) 17-18 Septembre 1985.
25. R Delobel, N Ouassou, M Le Bras, JM Leroy, *Polym. Deg. Stab.*, 23:349-357 (1989).
26. M Le Bras et S Bourbigot, "Fire retarded intumescent thermoplastics formulations, synergy and synergistic agents - a review", *Fire retardancy of Polymers - The Use of Intumescence*, M Le Bras, G Camino, S Bourbigot, R Delobel, Eds., The Royal Society of Chemistry Pub., Cambridge (UK) pp. 64-75 (1998).
27. S Bourbigot, M Le Bras, R.Delobel, P Bréant , JM Trémillon, *Polym. Deg. Stab.*, 54:275-287 (1996).
28. HL Vandersall, *J Fire Flamm.*, 2:97-140 (1971).
29. G Montaudo, E Scamporino, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30:1449-1460 (1985).
30. Communication privée avec ICI Polyurethane (Dr. Chris Lindsay).

CHAPITRE I

EVALUATION DES PERFORMANCES "RETARD AU FEU"

CHAPITRE I : EVALUATION DES PERFORMANCES "RETARD AU FEU"

INTRODUCTION : L'IGNIFUGATION DES POLYURETHANES^Ω - ETAT DE L'ART

Les polyuréthanes (PUs) sont des matériaux dont les performances sont très variées en fonction des associations chimiques réalisées¹⁻³. Ils constituent la famille de polymères la plus polyvalente qui existe. Leur découverte remonte à 1937 et est attribuée à Otto Bayer qui a réalisé une polyaddition de divers diisocyanates avec des glycols et/ou des diamines⁴. La réaction chimique⁵ de base est la suivante:

Diisocyanate (réactif A) + Polyol (réactif B) -----> Polyuréthane

Selon la nature des réactifs A ou B et selon leur teneur relative, des élastomères, des mousses (grâce à un agent d'expansion), des PUs stables ou non à la lumière, des PUs rigides armés (renforts fibre de verre) etc. peuvent être obtenus. Les isocyanates (réactifs A) sont les produits clés de la chimie des PUs. Les plus utilisés sont les isocyanates aromatiques connus sous les abréviations MDI (diisocyanate de diphenylméthane) et TDI (diisocyanate de toluène). Les isocyanates sont caractérisés par leur teneur en fonction N=C=O et par leur fonctionnalité (c'est-à-dire le nombre de groupements N=C=O contenus dans une molécule). Les polyols (réactifs B) peuvent être des polyols de polyéther ou des polyols de polyester. Ils sont caractérisés par leur indice d'hydroxyde (I_{OH}). Cet indice traduit le nombre de fonctions OH par kilogramme de produit ($f_{OH}/kg = I_{OH}/56,1$).

Les polyuréthanes (PUs), comme tous les matériaux organiques, sont inflammables. De ce point de vue, la nature chimique et physique du polymère est très importante. Une mousse flexible de faible densité, avec une grande surface spécifique et une perméabilité à l'air importante va brûler très facilement¹. Dans le cas des mousses rigides qui possèdent des cellules fermées et des propriétés d'isolation thermique, le comportement au feu sera très différent. La voie choisie pour ignifuger le matériau sera donc liée à ses propriétés et donc à son application. Les diverses solutions qui existent pour ignifuger les polyuréthanes peuvent cependant être regroupées en différentes classes. L'addition de dérivés halogénés⁷, de produits phosphorés⁸ ou encore de composés inorganiques⁹ a fait ses preuves.

Le Tableau I - 1 rassemble les composés halogénés couramment utilisés dans les PU¹. Ils peuvent être classés en deux catégories : les additifs non fonctionnels incorporés au polymère par simple mélange et les ignifugeants réactifs qui possèdent des fonctions leur

^Ω Selon les recommandations du GFP, l'orthographe "polyuréthane" sera utilisée dans le présent mémoire.

permettant de réagir avec les isocyanates ou les diols lors de la réaction de synthèse des PU.

Parmi les additifs non fonctionnels, les esters de phosphate chlorés sont largement utilisés à la fois dans les mousses flexibles et rigides^{1,9-12}. Ils présentent un effet sur l'ignition des mousses et sur la vitesse de propagation du feu sans effet négatif sur la mise en œuvre et sur les propriétés des mousses. En incorporant 5 à 10 % en masse d'ester de phosphate chlorés, il est possible de satisfaire nombre de normes dans le domaine de l'automobile. Une approche¹³ consistant à combiner le phosphore et l'halogène dans des composés distincts a également trouvé des adeptes car elle permet d'éviter les problèmes d'oxydation de la mousse mise en évidence par une coloration rousse de celle-ci.

Tableau I - 1 : Additifs halogénés utilisés dans les polyuréthanes.

Additif	Application
<i>A- Additifs non fonctionnels</i>	
Tris (2-chloropropyl) phosphate	Toutes mousses incluant celles à base de polyester et les élastomères micro cellulaires
Tris (2-chloroethyl) phosphate (T.C.E.P.)	Mousses flexibles et rigides à base de polyéther
Tris (2,3-dichloropropyl) phosphate	Mousses flexibles et rigides à base de polyéther
Tetrakis (2-chloroethyl)-2-2-bis-(chloromethyl) propylène phosphate	Matériaux de volatilité faible pour mousses flexibles ou rigides
<i>B- Ignifugeant réactifs</i>	
Tris (polyol halogéné) - phosphonates	Mousses flexibles et rigides
Dibromoneopentyl glycol	Mousses à base de polyéther
Polyester et polyéther diols bromés	Mousses rigides de polyuréthane et de polyisocyanurate
Tetrabromobisphenol A Tetrabromophthalic anhydride	Mousses rigides de polyuréthane et de polyisocyanurate

L'utilisation des systèmes halogénés pose évidemment des problèmes en terme de toxicité. D'une part, une exposition répétée à ce type de composés peut présenter un danger pour les utilisateurs et/ou les fabricants. Par exemple, le caractère cancérigène potentiel du TDCPP (tris-(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate) a été démontré¹⁴. D'autre part, les quantités de fumées¹⁵ et de CO dégagées lors d'un incendie augmentent de façon considérable lorsque les mousses contiennent des composés halogénés.

Un ajout d'hydroxyde d'aluminium dans ces formulations peut entraîner à la fois une réduction de l'inflammabilité et du dégagement de fumées.

La mélamine^{13,16} est également utilisée en combinaison avec les composés halogénés. Son action a lieu de façon prédominante en phase gaz (dissociation endothermique, effet de dilution du fuel par l'ammoniac...).

Enfin, l'oxyde d'antimoine peut également être combiné à un composé halogéné¹⁷.

Les composés phosphorés constituent une classe à part entière d'additifs FR pour polyuréthanes. Ils sont, comme dans le cas des dérivés halogénés, classés en deux catégories: les additifs non fonctionnels et les ignifugeants réactifs. Dans ce dernier cas, leur incorporation à un taux de charge de seulement 1.5 % à 2 % en masse permet d'obtenir de bonnes propriétés feu. Différentes méthodes ont été décrites dans la littérature pour synthétiser des ignifugeants réactifs tel que les phosphates diols¹⁸, des aminoalkyl phosphate diols^{19,20}, des phosphonates diols^{21,22} ou des diphosphonates diols. Des aminoalkyl phosphonate diols²³ tel que le *N,N*-diéthyl-2-hydroxyéthyl aminoéthyl phosphonate (disponible commercialement sous le nom de Fyrol 6) peuvent être obtenus par la réaction de Mannich. Le polyphosphate d'ammonium ainsi que certains composés organophosphorés²⁴, comme par exemple le diméthylméthylphosphonate¹⁵ (DMMP) améliorent également les propriétés feu du polyuréthane.

Les retardateurs de flamme phosphorés agissent au niveau du mécanisme de dégradation des PU. L'inflammation dépend de la volatilité des hydrocarbures dégagés par le matériau. Les isocyanates relativement volatils comme le TDI (diisocyanate de toluène) contribuent à alimenter la flamme en combustible; à l'inverse, les isocyanates plus lourds restent dans le polymère et subissent, avec les dérivés phosphorés, des réactions secondaires conduisant à la formation d'un matériau carboné expansé en phase condensée.

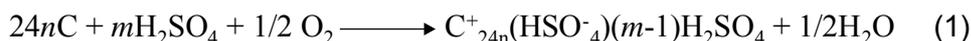
L'utilisation de composés inorganiques tels que le trihydroxyde d'aluminium (ATH)²⁵ donne également des performances feu intéressantes dans les PU. Ils présentent les avantages de ne pas libérer de produits toxiques lors de leur combustion et d'être relativement peu coûteux. Cependant afin d'être efficaces, ces composés doivent être utilisés à des taux de charge très importants (souvent supérieurs à 60 % en masse) ce qui pose évidemment des problèmes en terme de mise en œuvre (distribution non homogène de l'additif dans le polymère, problèmes d'expansion des mousses). Une combinaison entre le trihydroxyde d'aluminium et le trioxyde de molybdène (MoO_3) permet l'amélioration des propriétés retard au feu des PU ainsi que la diminution de l'émission de fumées²⁶.

Des charges inertes sont dans certains cas ajoutées aux mousses pour leur donner des propriétés spécifiques. Des charges conventionnelles telles que le sulfate de baryum (BaSO_4) ou le carbonate de calcium (CaCO_3) ont un effet relativement important sur l'inflammabilité d'une mousse^{6,27}. Dans le cas des mousses rigides utilisées en tant que panneau d'isolation dans le bâtiment, la vitesse de pénétration de la flamme¹ ou "temps de percée" est un paramètre très important. Les meilleurs résultats sont alors obtenus par renforcement de la mousse par des fibres de verre, d'acier ou autres qui vont prévenir la fissuration et la désintégration du matériau carboné protecteur.

Une étude récente²⁸⁻²⁹ a montré l'efficacité des siloxanes sur les mousses flexibles de polyuréthane; ces composés pouvant être soit utilisés en tant qu'additif soit inclus dans la chaîne du polymère. Le mécanisme d'action est basé sur la formation d'une couche de silice à la surface du matériau pouvant jouer le rôle d'isolant thermique.

Enfin, le graphite expansible peut également être utilisé en tant qu'agent ignifugeant dans les polyuréthanes et, en particulier, dans les mousses comme en témoignent plusieurs brevets³⁰⁻³⁵.

Le graphite expansible (EG) est un composé d'intercalation qui est cité par la littérature dès 1849³⁶. Il s'agit d'un cristal composé de couches d'atomes de carbone entre lesquelles est introduit un agent d'intercalation (acide sulfurique (H₂SO₄), acide nitrique (HNO₃)...). L'EG est préparé par oxydation des couches de carbone soit par un agent chimique³⁷ soit de façon électrochimique³⁸⁻³⁹ dans l'acide d'intercalation (H₂SO₄, HNO₃, etc.). La réaction chimique s'exprime dans le cas de l'acide sulfurique de la façon suivante :



La structure de l'EG est illustrée dans la Figure I - 1. La charge positive des couches de carbone oxydées est neutralisée par la charge négative des anions de l'acide^{40,41}. Des molécules d'acide sont également présentes entre les couches⁴².

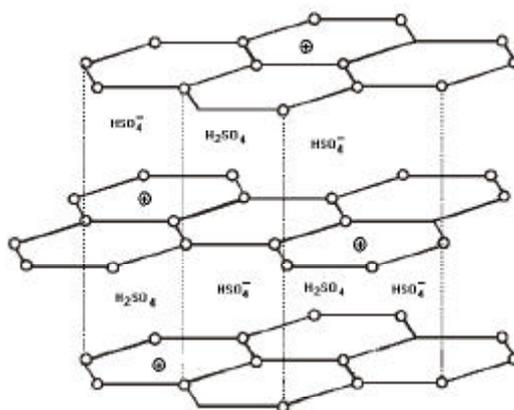


Figure I - 1: Structure du graphite expansible.

Lorsque l'EG est soumis à une source de chaleur, une exfoliation du graphite c'est-à-dire une expansion irréversible suivant son axe c se produit. En résulte un matériau de faible densité et de conductivité thermique faible qui présente des propriétés feu intéressantes.

Ainsi, les possibilités pour ignifuger le polyuréthane sont nombreuses. S'appuyant sur ces connaissances, le présent travail est conduit pour formuler de nouveaux revêtements

retardateurs de flamme développant un processus d'intumescence et permettant la protection au feu d'une mousse rigide de PU. Différents additifs contenant du phosphore et/ou de l'azote ainsi que différents types de graphites expansibles ont été ajoutés à un revêtement PU dans le but de sélectionner le ou les additifs les plus efficaces. Le choix du revêtement à base de PU a été fait dans le but d'optimiser la compatibilité entre la mousse et le revêtement. Ainsi, le polyol et l'isocyanate composant ce dernier sont similaires à ceux utilisés dans la mousse.

La comparaison de l'efficacité des différents additifs ignifugeants s'effectue en utilisant des tests, bien qu'il soit généralement admis qu'il n'existe pas un test universel capable de prévoir les performances d'un matériau dans les conditions réelles d'un feu. Parmi les tests les plus courants, l'indice limite d'oxygène (LOI) qui permet un rapide classement des additifs est utilisé comme critère de choix. Ensuite, étant donné que le matériau (revêtement + mousse rigide) est utilisé en tant que panneau d'isolation dans le bâtiment, le test à la torche (*torch test*) et le calorimètre à consommation d'oxygène (calorimètre à cône) sont deux tests complémentaires particulièrement adaptés.

Dans une première étape, nous avons évalué les performances « retard au feu » de divers additifs. Les performances obtenues pour les formulations à base de polyphosphate d'ammonium et de graphite expansible permettront de déterminer, dans une deuxième étape, le taux de charge en additifs optimisé. Les effluents gazeux seront analysés pour ces deux formulations à l'aide d'un ensemble original couplant IRTF et réacteur feu.

I - MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - 1. Formulation et mise en œuvre

Les produits utilisés (mousse rigide, polyol, isocyanate) ont été fournis par ICI Polyurethanes (Everberg, Belgium). Le polyol utilisé pour la fabrication du revêtement est un polyester polyol (Terate 2540[®]) constitué d'un mélange de diméthyltéréphtalate et de diéthylenglycol. L'isocyanate associé est un polydiisocyanate de diphénylméthane (PMDI) (Suprasec X2185). Les réactifs sont utilisés dans des proportions de 1 mole de OH pour 2 moles de N=C=O ce qui permet de former en plus des liaisons uréthanes, des allophanates ou des isocyanurates (Figure I - 2) qui présentent une stabilité thermique accrue.

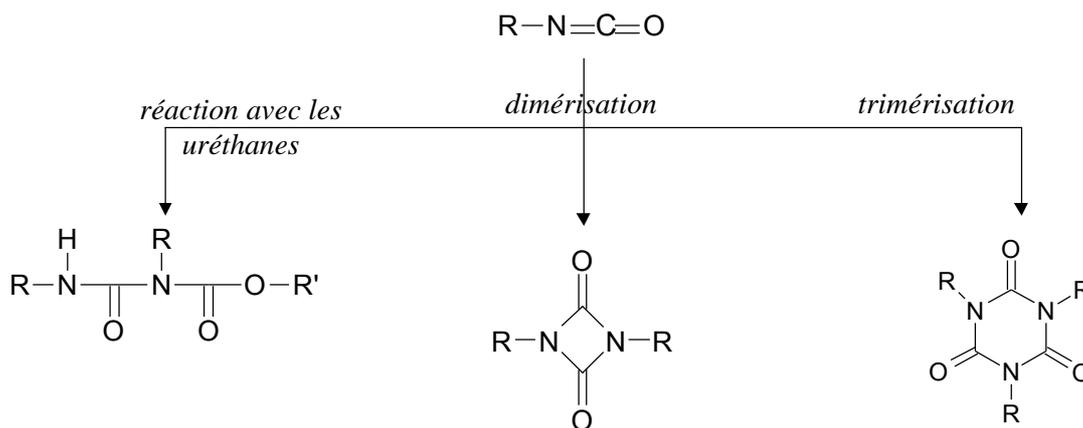


Figure I - 2 : Réactions secondaires des isocyanates.

Les différents additifs retard au feu utilisés dans cette étude sont présentés dans le Tableau I - 2. Les formulations de revêtements ont été testées en incluant de 0 à 40 % pondéral d'additifs. La quantité de graphite expansible ne peut excéder 25 % en masse et une efficacité optimale a été observée pour un taux massique de 15 à 20 % dans différents types de polyuréthanes³³⁻³⁴.

Dans un premier temps, l'additif est mélangé aux monomères grâce à un disperseur (THURAX) à la vitesse de 4000 rotations par minute (rpm). L'EG est mélangé uniquement au polyol, les autres additifs sont répartis de façon équivalente entre le polyol et le PMDI. Dans un second temps, nous mélangeons ensemble les monomères (avec ou sans additif) à l'aide d'un agitateur à tige (de type turbines axiales) à la vitesse de 500 rpm environ. Enfin, dans un troisième temps, le mélange est réparti uniformément à la surface de la mousse à l'aide d'une barre à enduction. Le revêtement obtenu présente une épaisseur de l'ordre du millimètre.

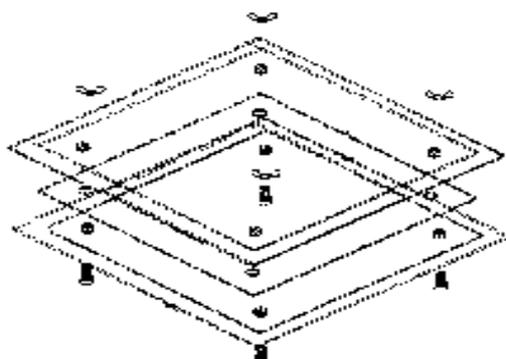


Figure I - 3 : Moule utilisé pour la fabrication de plaques de revêtements.

Des plaques de revêtements (100 x 100 x 3 mm³) ont été obtenues en polymérisant la résine dans un moule (Figure I - 3) dans le but des mesures de LOI. Ces plaques seront également utilisées lors de l'étude des effluents gazeux (paragraphe V).

la distance parcourue par la flamme sans chute de gouttes enflammées est inférieure à cinquante millimètres, le pourcentage d'oxygène doit être augmenté.

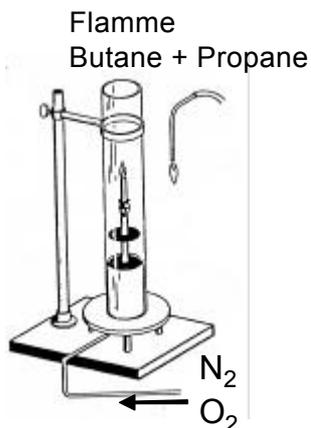


Figure I - 4 : Représentation schématique du test LOI.



Figure I - 5 : Test LOI

I - 2 - 2. Le test à la torche ou "torch test"

Ce test est similaire au test "American Bureau of Mines Fire Endurance Test (4)" de 1966. Il permet de déterminer la résistance d'une mousse lorsque celle-ci est soumise à une flamme.

L'appareillage est constitué (Figure I - 6 et Figure I - 7) d'un porte-échantillon, d'un brûleur au propane (micro bunsen de diamètre 3 mm), d'un débitmètre à bille et d'un thermocouple de type K.

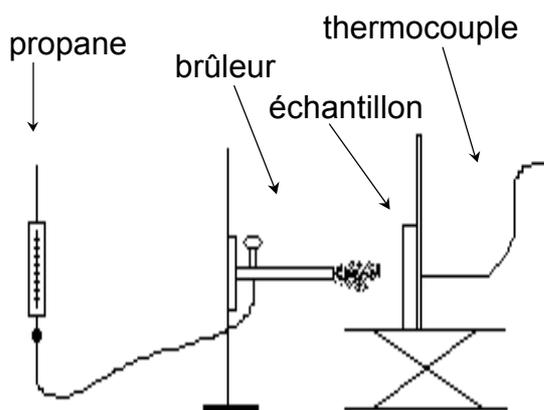


Figure I - 6 : Représentation schématique du torch test



Figure I - 7 : torch test

Le porte-échantillon vertical est un carré de 200 mm de côté en fibre céramique (épaisseur = 7.5 mm) percé d'un trou de diamètre 76 mm. Une lame métallique placée à l'avant du porte-échantillon permet de maintenir l'échantillon lors de l'essai. Le brûleur au propane est alimenté en gaz à un débit de l'ordre de $500 \text{ cm}^3 / \text{min}$. La flamme est calibrée à $1180 \pm$

15°C et fournit ainsi une température à la surface de l'échantillon de l'ordre de 800°C. Un thermocouple placé au dos de l'échantillon et en son centre permet de suivre les variations de la température au cours de l'essai.

L'échantillon (un carré de mousse recouverte de 100 x 100 x 30 mm³) est placé sur le porte échantillon. Le brûleur est alors positionné horizontalement. Le paramètre pris en compte lors de l'essai est la température au dos de l'échantillon en fonction du temps. La durée totale de la manipulation est de 15 min.

Le test permet de classer les matériaux suivant leur caractère d'isolation thermique.

I - 2 - 3. Le calorimètre à cône

La conception du calorimètre à cône par Vytenis Babraukas (*Fire Research-National Bureau of Standards*) remonte au début des années 1980 (Figure I - 8 et Figure I - 9) . Son fonctionnement applique le principe de la consommation d'oxygène⁴⁴ qui s'appuie sur l'étude de Thornton qui montra, en 1917 que pour un grand nombre de liquides et de gaz, la quantité de chaleur dégagée rapportée à la masse d'oxygène consommé au cours de la combustion est une constante E^{45} . Huggett étendit cette relation à la plupart des matériaux combustibles, naturels ou synthétiques, utilisés dans la construction. Expérimentalement, il attribua la valeur de $13,1 \cdot 10^3$ kJ / kg ($\pm 0,7$ kJ / kg) à cette constante⁴⁶. La connaissance de la déplétion massique en oxygène provoquée par la combustion d'un matériau permet le calcul direct du débit calorifique.

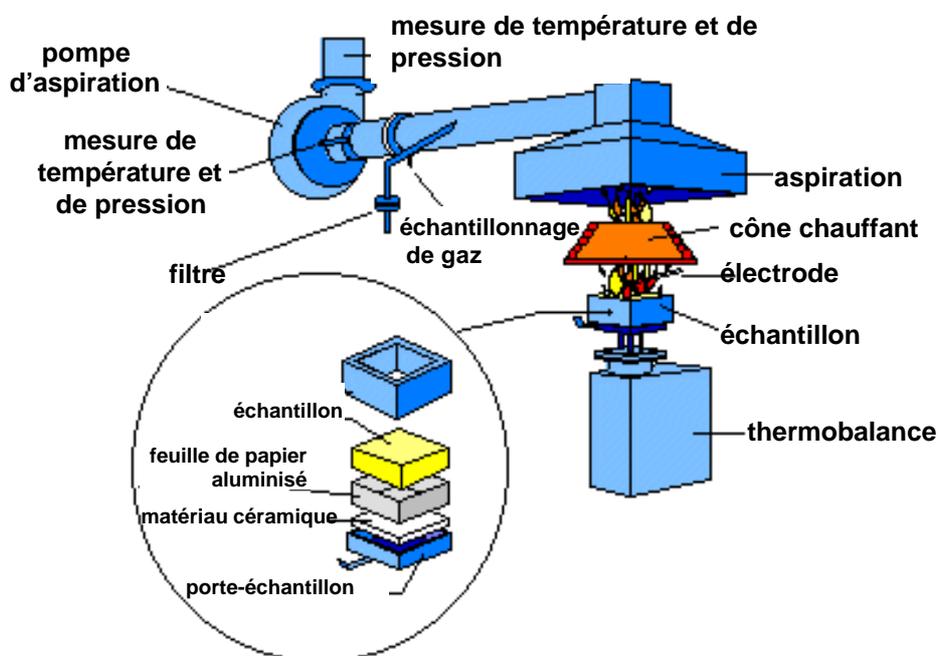


Figure I - 8 : Représentation schématique du calorimètre à cône.

L'échantillon est soumis à un flux de chaleur émis par un cône tronqué, de manière à ne pas perturber la flamme. Un analyseur paramagnétique permet la détermination de la quantité

d'oxygène consommé et donc, via la relation de Huggett, donne accès à la quantité de chaleur dégagée par unité de surface et de temps⁴⁷ : R.H.R. (*Rate of Heat Release* exprimé en kW/m²). C'est ce paramètre et la valeur de son maximum qui sont ici pris en compte pour l'évaluation d'éventuelles propriétés feu. En effet, le taux de chaleur dégagée est une des variables les plus importantes pour la détermination de la probabilité que le matériau contribue au développement d'un incendie.



Figure I - 9: Calorimètre à cône.

Les acquisitions simultanées en dynamique de données complémentaires de la combustion telles que la perte de masse (thermo-balance), l'opacité des fumées (détection laser) et les teneurs en CO et en CO₂ (analyseurs spécifiques) des gaz de combustion sont également possibles. Cet appareil permet à la fois une qualification et une quantification des phénomènes liés au feu (inflammation, combustion, fumée...).

Les essais sont menés sur des échantillons de mousse recouverte de revêtement PU ignifugé ou non (100 × 100 × 30) mm³ selon les conditions suivantes :

- orientation horizontale,
- débit d'extraction des produits de combustion : 0,024 m³/s,
- intervalle de mesure : 3 s,
- ignition forcée,
- irradiance : 50 kW/m².

Ces conditions permettent la simulation d'un incendie déclaré dans un local ventilé.

I - 2 - 4. Méthode du four tubulaire (NF X 70-100).

Cet méthode⁴⁸ ne vise pas à reproduire les conditions réelles d'une inflammation, mais à permettre l'analyse de certains effluents de dégradation dans des conditions de laboratoire spécifiées. Elle permet, en particulier, une analyse quantitative des toxiques majeurs.

Les expériences sont réalisées à 600°C sous un débit d'air égal à 0,12 m³/h, durant 20 min. L'échantillon (une plaque de revêtement d'environ 1g) est placé dans une nacelle en porcelaine au centre du four comme illustré dans la Figure I - 10. L'analyse des gaz concerne le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), le dioxyde de soufre (SO₂) et l'acide cyanhydrique (HCN).

Les oxydes de carbone (CO et CO₂) sont analysés grâce à des analyseurs spécifiques (détecteurs infra-rouge non dispersifs) placés en bout de ligne qui permettent l'analyse en temps quasi-réel.

L'HCN et le SO₂ sont collectés dans des pièges placés en bout de ligne (Figure I - 10) contenant respectivement la soude (NaOH) et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). La concentration des solutions est déterminée par chromatographie ionique.

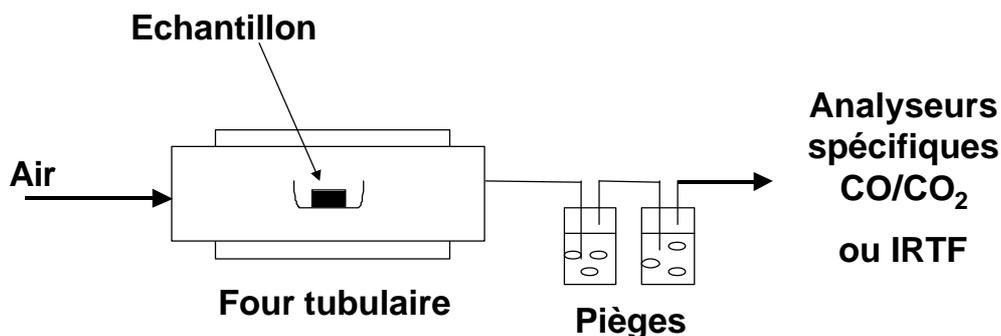


Figure I - 10 : Représentation schématique du four tubulaire.

I - 2 - 5. Couplage four tubulaire / IRTF

Lorsqu'un échantillon est soumis à l'essai au four tubulaire, il est possible de prélever en continu les effluents et de les analyser par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). L'ensemble informatique connecté permet d'analyser simultanément jusqu'à 25 gaz qualitativement et quantitativement.

Pour cela, un spectromètre IRTF Nicolet (Nicolet 710 C - Figure I - 11) est positionné en bout de ligne derrière le four illustré dans la Figure I - 12. La cellule gaz a un volume de 750 cm³, la pression y est fixée à 650 torr (86 660 Pa) et le chemin optique a une longueur de 3,77 m. La cellule gaz ainsi que les lignes d'alimentation sont chauffées à 185 °C et l'hypothèse est faite que, dans ces conditions, la pression partielle des différents constituants du mélange des produits de dégradation est suffisamment faible pour éviter leur condensation. Afin d'éviter l'encrassement rapide de l'appareil, les gaz sont filtrés (2 filtres à base de fibre de verre + liant silicate montés en série) avant de pénétrer dans la cellule de mesure.



Figure I - 11 : IRTF.



Figure I - 12 : Four tubulaire.

Une série d'expériences est réalisée à 600°C sous air pendant 1200 sec. Cette température a été choisie afin de permettre une complémentarité avec les résultats obtenus suivant la norme NFX 70-100. Les échantillons (plaque de revêtement) dont la masse est proche de 1g sont placés dans des nacelles ouvertes de porcelaine. Les gaz sont extraits en continu à la vitesse de 0,12 m³/h à l'aide d'une pompe. Le dispositif expérimental permet l'acquisition en continu pendant la dégradation des spectres infra-rouge. Le temps entre l'acquisition de deux spectres est fixé à 4 secondes.

I - 2 - 6. Couplage calorimètre à cône / IRTF

La méthode décrite ci avant (I - 2 - 5) peut être appliquée à l'analyse des produits gazeux d'une inflammation collectés au calorimètre à cône. Pour cela, le même appareillage IRTF est connecté au calorimètre. La ligne de transfert est de longueur environ 4 m. Les effluents gazeux sont collectés sur une ligne d'extraction secondaire à une vitesse de 0,48 m³ / h. Ce débit va permettre de renouveler les gaz contenus dans la cellule toutes les deux à trois secondes. Il est possible de suivre simultanément l'émission de fumées, de CO et de CO₂.

Ces essais ont été réalisés sur des plaques de revêtements 100 x 100 x 3 mm³ et non sur le matériau multicouche (mousse + revêtement). Les fumées contenant un mélange complexe de gaz, il est préférable de travailler sur un système simple afin de ne pas multiplier les constituants des effluents.

II - SELECTION DES ADDITIFS PRESENTANT DES PERFORMANCES FEU DANS LE PU

II - 1. Performances obtenues au LOI

Dans une première étape, différents types d'additifs intumescentiels ont été testés dans le but de sélectionner le(s) plus efficace(s). Ces additifs peuvent être regroupés en deux familles :

- les graphites d'intercalation (EG et EG UCAR),
- les additifs phosphorés (AP422, AP750, FR486, BUDIT, MP200 et XPM).

Les valeurs du LOI pour les formulations contenant ces différents additifs sont reportées dans le Tableau I - 3 pour un taux de charge de 15 kg.-% et dans le Tableau I - 4 pour un taux de charge de 30 kg.-%. Les valeurs optimales sont obtenues pour les formulations incluant les additifs suivants : EG, EG UCAR, AP 422 et XPM.

Il n'existe pas de différence au niveau des performances feu des deux graphites testés. Il est intéressant de noter que les températures de début de gonflement de ces deux graphites sont proches (de l'ordre de 200°C) alors que leur composition chimique diffère (l'EG UCAR contient plus d'acide nitrique que l'EG). D'autre part, les APP enrobés présentent des propriétés feu inférieures à celles de l'APP pure. L'XPM est, quant à lui, un additif qui a été spécialement développé pour une application dans des mousses flexibles de PU. Ces performances semblent également très prometteuses dans le cas de revêtements PU et ce notamment à 15 % de charge massique.

Tableau I - 3 : Valeurs de LOI pour les formulations PU/Retardateur de flamme contenant 15 kg.-% d'additif.

Additif	EG	EG UCAR	AP422	AP750	FR486	BUDIT	MP200	XPM
LOI	30	30	29	25	27	27	28	35

Tableau I - 4 : Valeurs de LOI pour les formulations PU/Retardateur de flamme contenant 30 kg.-% d'additif.

Additif	AP422	AP750	MP200	XPM
LOI	37	27	31	37

Ces résultats nous ont conduit à effectuer des tests au torch test et au calorimètre à cône sur les additifs suivants : EG, AP 422 et XPM.

II - 2. Performances obtenues au torch test

Les profils de température obtenus lors d'essais au torch test pour les formulations incluant l'EG, l'AP422 et l'XPM sont présentés dans la Figure I - 13 et la Figure I - 14. Ces

courbes peuvent être décomposées en trois régions (à l'exception de celle obtenue pour la formulation PU/EG):

- dans une première étape, la température augmente fortement jusqu'à atteindre un maximum,
- dans une seconde étape, la température décroît de façon plus ou moins importante jusqu'à atteindre une température palier,
- enfin, dans une troisième étape, la température reste constante.

Un tel comportement peut être expliqué par la formation, au début de l'essai, de la couche carbonée protectrice. Le maximum pourrait être attribué à un effet de dissipation de la chaleur vers l'extérieur⁴⁹. Enfin, après un certain temps, un état stationnaire est atteint.

Il est intéressant de noter que le gradient de température varie d'un revêtement à l'autre. La température palier au dos de l'échantillon non revêtu est de l'ordre de 180°C (pour une température en surface de 800°C environ). Lorsque la mousse est revêtue de PU/EG ou de PU/XPM à un taux de charge massique de 15 %, la température palier est de l'ordre de 90°C. Le caractère isolant de la couche intumescence formée par le revêtement est ainsi démontré.

Les performances des revêtements PU/AP422 et PU/XPM pour un taux de charge massique de 30 % sont similaires (température palier de l'ordre de 120°C). Cependant, la valeur maximale atteinte par la température est supérieure pour l'AP422.

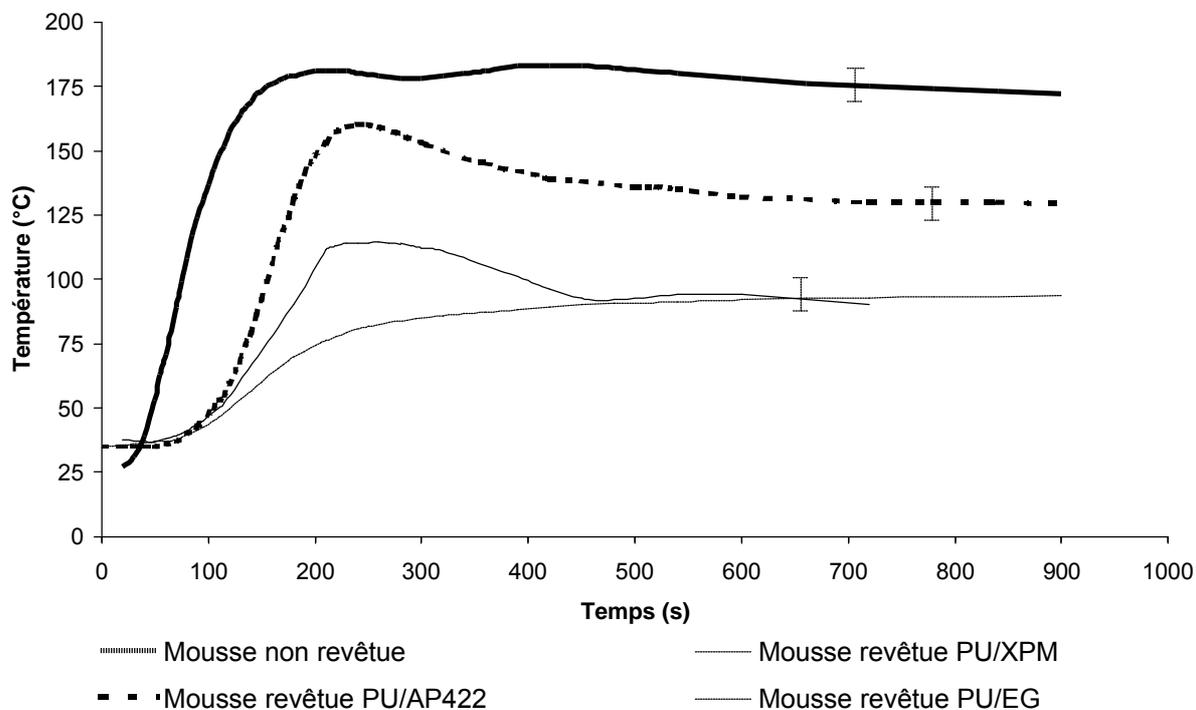


Figure I - 13 : Profils de température obtenus lors du torch test pour les formulations incluant 15 kg.-% d'additif.

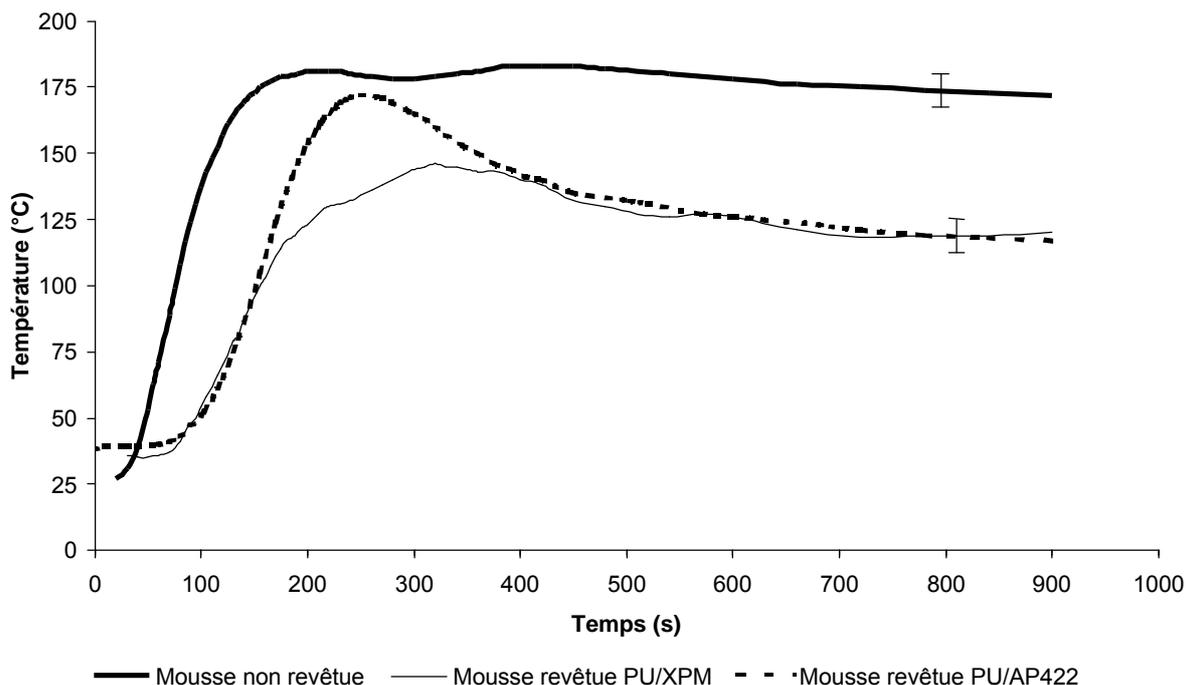


Figure I - 14 : Profils de température obtenus lors du torch test pour les formulations incluant 30 kg.-% d'additif.

II - 3. Performances obtenues au calorimètre à cône.

II - 3 - 1. Flux de chaleur ou R.H.R.

La Figure I - 15 et la Figure I - 16 présentent les courbes de R.H.R. pour les formulations incluant un taux de charge massique en additif respectivement de 15 % et 30 %. Le R.H.R constitue l'un des paramètres clé de quantification du risque d'incendie puisqu'il représente la quantité de chaleur émise par le matériau et pouvant être cédée au milieu environnant.

Quel que soit le revêtement envisagé (à l'exception des revêtements à base d'XPM), la courbe de R.H.R. ne présente qu'un seul pic suivi d'une « traînée » plus ou moins importante suivant les échantillons. Ainsi, la courbe peut être décomposée en plusieurs étapes. A $t = 0$ sec, le R.H.R est nul. Le matériau se décompose en gaz de pyrolyse dont la concentration augmente jusqu'à atteindre une valeur limite correspondant à l'inflammation de ces gaz c'est-à-dire à l'ignition du matériau. Le R.H.R. augmente alors de façon significative jusqu'à atteindre une valeur maximale. Puis, il décroît fortement dans un premier temps et ensuite de façon plus lente jusqu'à redevenir nul. Dans la zone de diminution lente du R.H.R., de petites flammes diffuses (feu couvant) sont présentes à la surface de l'échantillon quel que soit le revêtement appliqué sur la mousse. Ce phénomène se traduit dans le cas des formulations à base d'XPM par un second pic observé autour de 200sec.

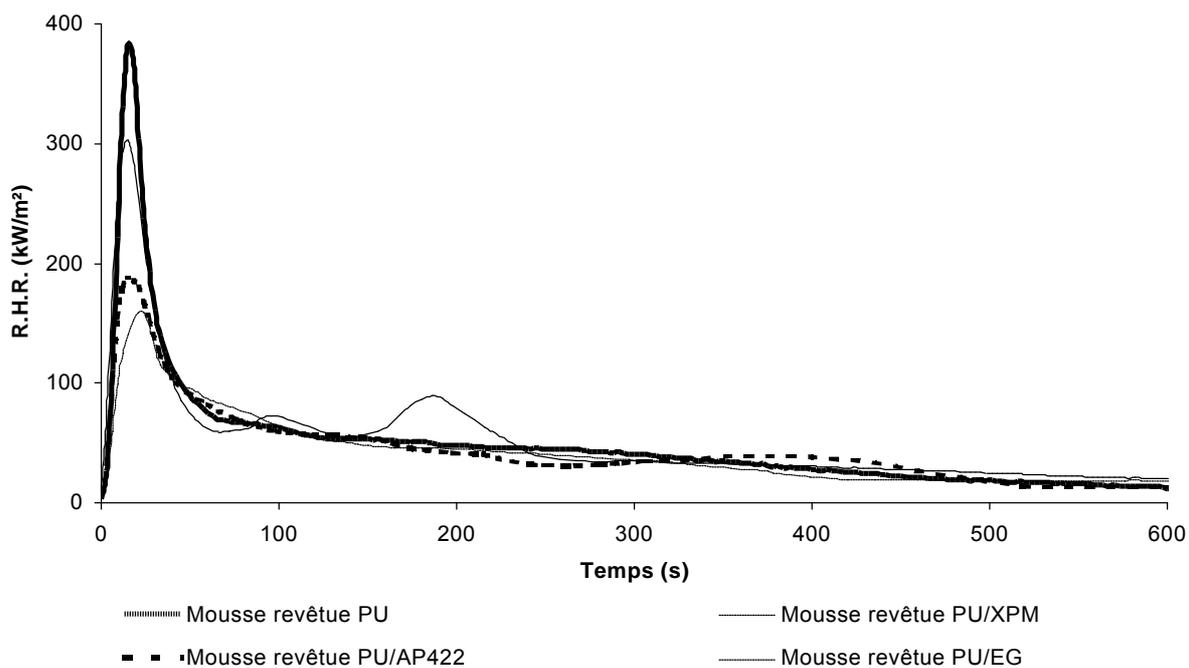


Figure I - 15 : R.H.R. en fonction du temps pour les formulations incluant 15 kg.-% d'additif.

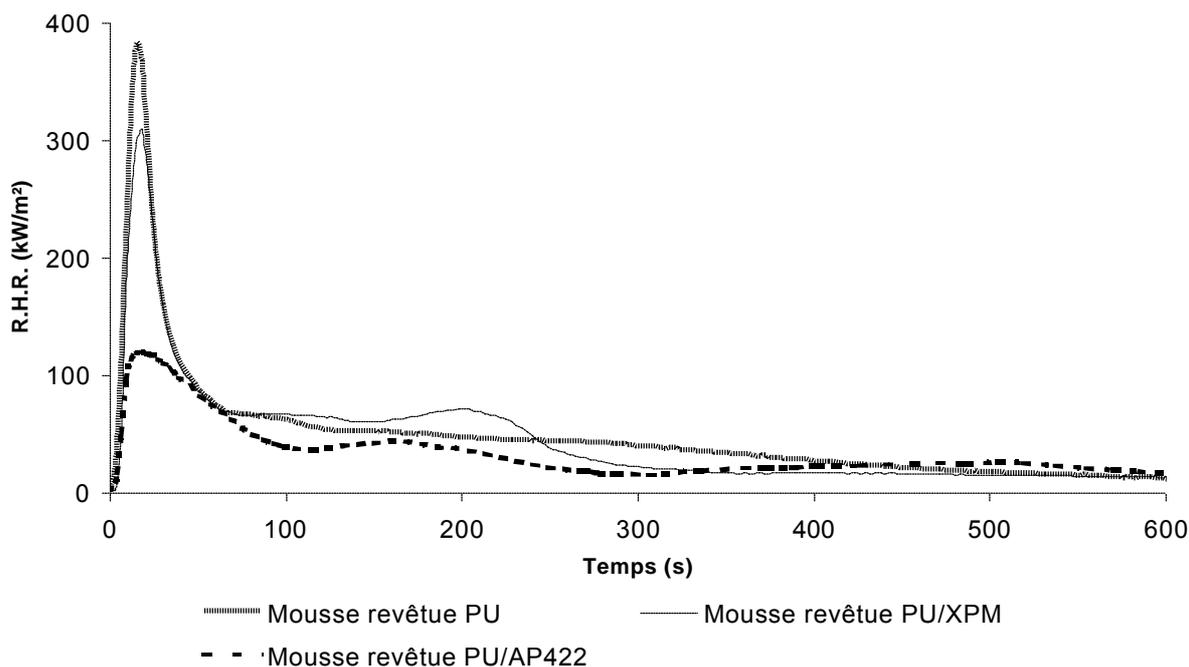


Figure I - 16 : R.H.R. en fonction du temps pour les formulations incluant 30 kg.-% d'additif.

Pour les formulations incluant 15 % massique d'additif, les performances feu sont optimales pour l'EG et l'AP422. Une diminution du pic de R.H.R respectivement de l'ordre de 60 et 50 % relatif est observée. Les performances feu obtenues pour la formulation PU/XPM sont beaucoup plus faibles (diminution du pic de R.H.R de l'ordre de 20 % relatif).

En ce qui concerne les formulations incluant 30 % massique d'additif, la diminution du pic de R.H.R. est maximale pour l'AP422 (diminution de 65 % relatif environ) alors que l'XPM présente les mêmes propriétés feu qu'à 15 % de charge.

L'ajout de retardateur de flamme a, par ailleurs, peu d'effet sur le temps d'ignition.

II - 3 - 2. Perte de masse

La perte de masse des différents systèmes s'effectue en deux étapes principales à l'exception du revêtement PU/XPM (Figure I - 17 et Figure I - 18). Dans une première étape, c'est-à-dire pour un temps inférieur à 40 sec, la vitesse de dégradation est très rapide. Cette étape correspond au pic de R.H.R. et donc à la formation de la couche carbonée protectrice. Puis, pour des temps supérieurs à 40 sec, une dégradation plus lente du matériau est observée. Il est important de noter que dans cette zone, la masse résiduelle des matériaux à retard d'inflammation à base d'AP422 et d'EG est largement supérieure à celle de la mousse revêtue PU. A titre d'exemple, au terme de 300 s d'exposition, la masse résiduelle de la mousse revêtue PU/AP422 30 kg.-% est de l'ordre de 65 kg.-% contre seulement 35 kg.-% dans le cas du matériau non ignifugé. La perte de masse est minimale lorsque l'AP422 est utilisé.

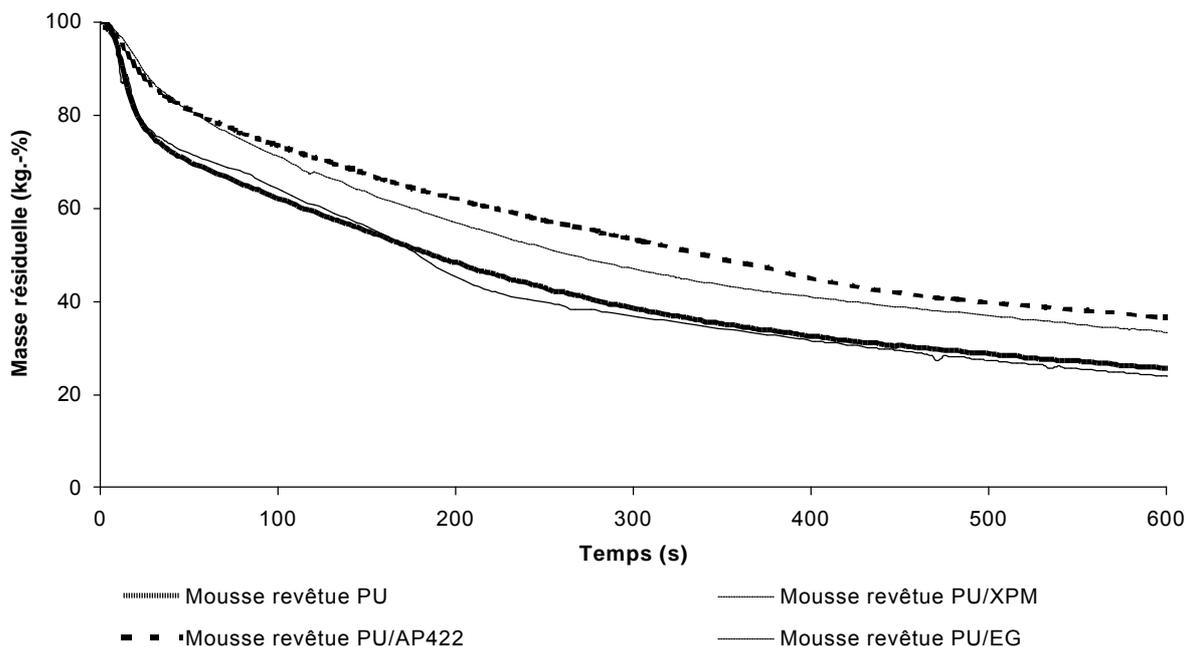


Figure I - 17 : Perte de masse en fonction du temps pour les formulations incluant 15 kg.-% d'additif.

Dans le cas de la mousse revêtue PU/XPM, la perte de masse s'effectue en trois étapes consécutives que le taux de charge massique soit de 15 ou 30 %. La première étape est commune à celle des autres formulations. Puis, deux étapes se distinguent nettement. Elles

peuvent être corrélées au second pic de R.H.R. observé dans les Figures I – 15 et I – 16 autour de 200 sec. Ceci pourrait être expliqué soit par une dégradation de la mousse sous le revêtement, soit par une dégradation de la couche protectrice.

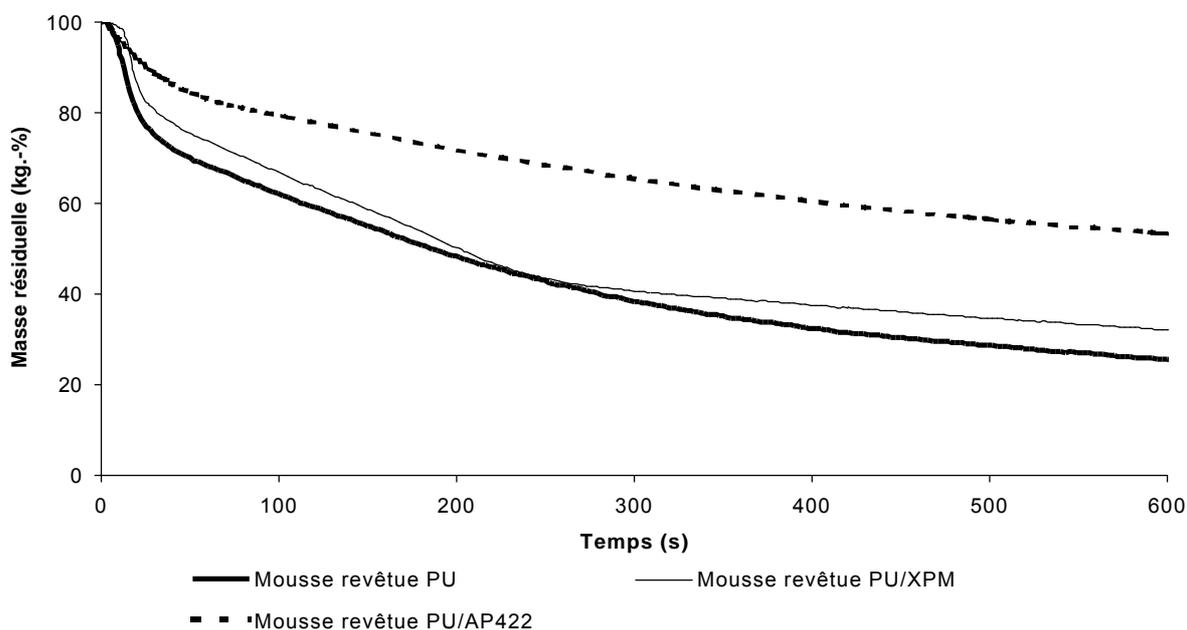


Figure I - 18 : Perte de masse en fonction du temps pour les formulations incluant 30 kg.-% d'additif.

II - 3 -3. Toxicité des effluents gazeux

L'analyse de la toxicité des fumées s'avère particulièrement importante puisque les statistiques portant sur les incendies montrent que la majorité des décès sont la conséquence non pas de brûlures mais d'inhalation de composés toxiques constituant les fumées⁵⁰⁻⁵⁴. Dans un incendie, deux types d'exposition aux fumées sont à considérer dans l'étude de leur impact toxique. Le premier se rapporte au milieu confiné et concerne essentiellement les équipes d'intervention et les personnes piégées par l'incendie. Le second concerne plus particulièrement les populations voisines et environnantes distantes de 50 mètres à quelque kilomètres du sinistre. Les risques encourus sont moins importants que dans le cas précédent, cependant il est important de noter que ces risques ne sont pas nuls.

Le monoxyde de carbone est le toxique majeur contenu dans les fumées⁵⁴⁻⁵⁵. Il provient de la combustion incomplète des matériaux. C'est un gaz toxique, incolore, inodore et non irritant. L'inhalation d'oxyde de carbone cause une asphyxie due à une combinaison de l'hémoglobine à la suite d'une réaction réversible qui donne naissance à la carboxyliémoglobine. La formation de ce corps aux dépens de l'oxyhémoglobine réduit la quantité d'oxygène disponible pour les systèmes cellulaires du corps. Son inhalation peut conduire à la mort si sa concentration dépasse un seuil limite⁵⁶. Ainsi, la prise en compte de ce paramètre reste très important dans le choix d'un système ignifugeant.

La Figure I - 19 et la Figure I - 20 rapportent l'émission de monoxyde de carbone en fonction du temps pour les formulations envisagées. Le revêtement PU/XPM subit une dégradation conduisant à une augmentation très importante de la quantité de CO comparée au cas du revêtement PU vierge. Ceci est valable quel que soit le taux de charge. Au contraire, l'ajout d'EG entraîne une diminution significative du pic de CO. Par exemple, l'addition de 15 % en masse d'EG dans le revêtement va conduire à une diminution du pic d'émission de CO de l'ordre de 70 % relatif.

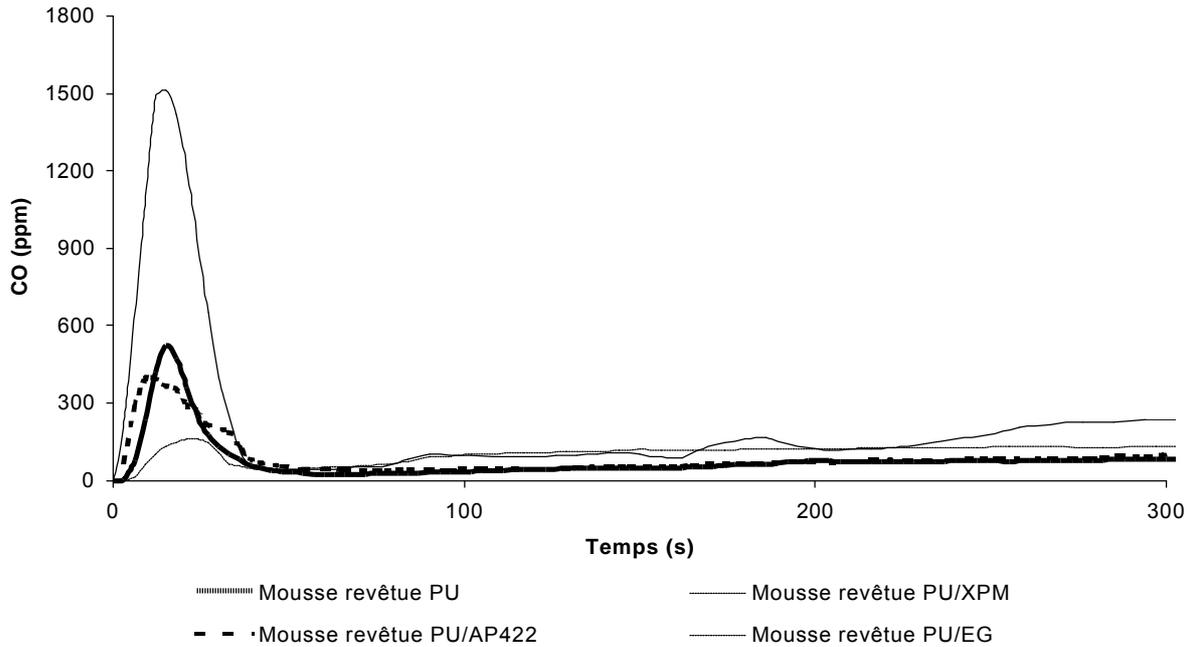


Figure I - 19: Emission de CO en fonction du temps pour les formulations incluant 15 kg.-% d'additif.

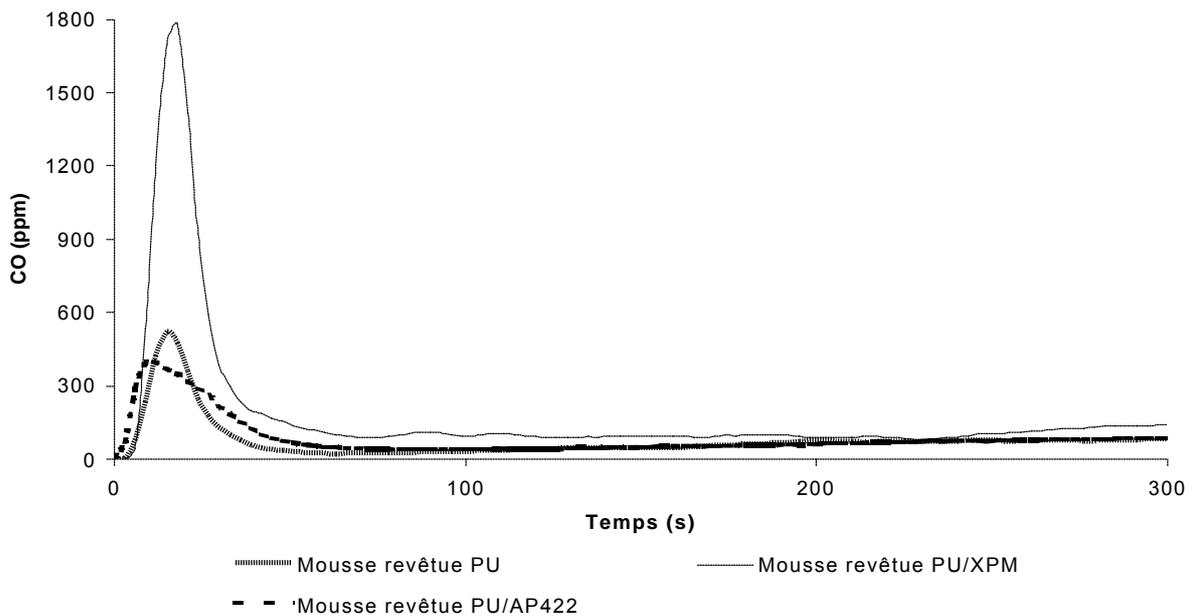


Figure I - 20 : Emission de CO en fonction du temps pour les formulations incluant 30 kg.-% d'additif.

Le dioxyde de carbone est, quant à lui, le produit de la combustion complète du matériau. Il est généralement émis en grande quantité lors d'un incendie. L'inhalation de dioxyde de carbone stimule la respiration ; cette action accroît à son tour l'inhalation d'oxygène et des gaz ou vapeurs toxiques qui peuvent résulter de l'incendie. A une concentration de 5 pour cent (50 000 ppm), la stimulation est prononcée ; une exposition d'une durée de trente minutes produit des signes d'intoxication ; au-dessus de 70 000 ppm, l'inconscience survient en quelques minutes.

L'émission de CO₂ en fonction du temps au cours des essais au calorimètre à cône est présentée dans la Figure I - 21 et dans la Figure I - 22. Dans le cas des mousses revêtues PU/EG et PU/AP422, une diminution de l'émission de CO₂ est observée alors que celle-ci est similaire dans le cas de revêtement PU et PU/XPM.

Les rapports CO/CO₂ fournissent des informations sur le mode de combustion d'un matériau. Quand la combustion est complète, alors elle ne produit que de l'eau et du dioxyde de carbone. Par contre, si elle est incomplète, alors du CO et des fumées se forment. Dans la zone d'inflammation, l'XPM va avoir tendance à orienter la combustion du PU vers une combustion incomplète puisque la quantité de CO augmente fortement alors que la quantité de CO₂ est quasi-identique à celle du PU. En ce qui concerne l'EG et l'AP422, la modification du mode de combustion est moins importante. Cependant, une orientation de la combustion vers une combustion incomplète dans le cas de l'AP422 est observée au début de l'essai puisque la quantité de CO émis est proche de celle du PU alors qu'une forte diminution de l'émission de CO₂ est observée.

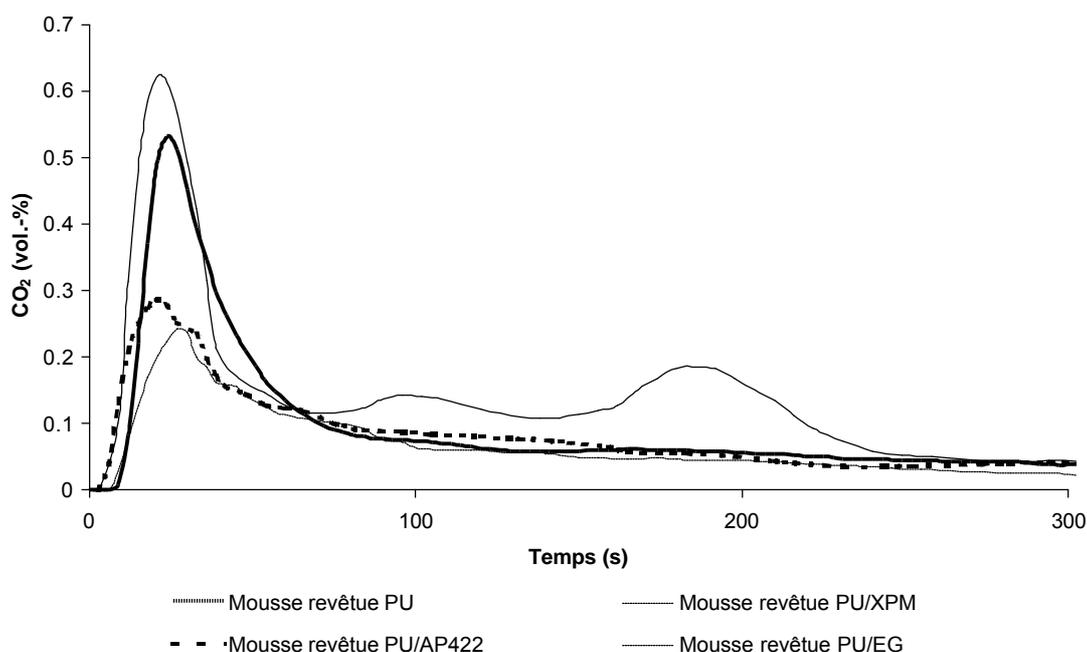


Figure I - 21 : Emission de CO₂ en fonction du temps pour les formulations incluant 15 kg.-% d'additif.

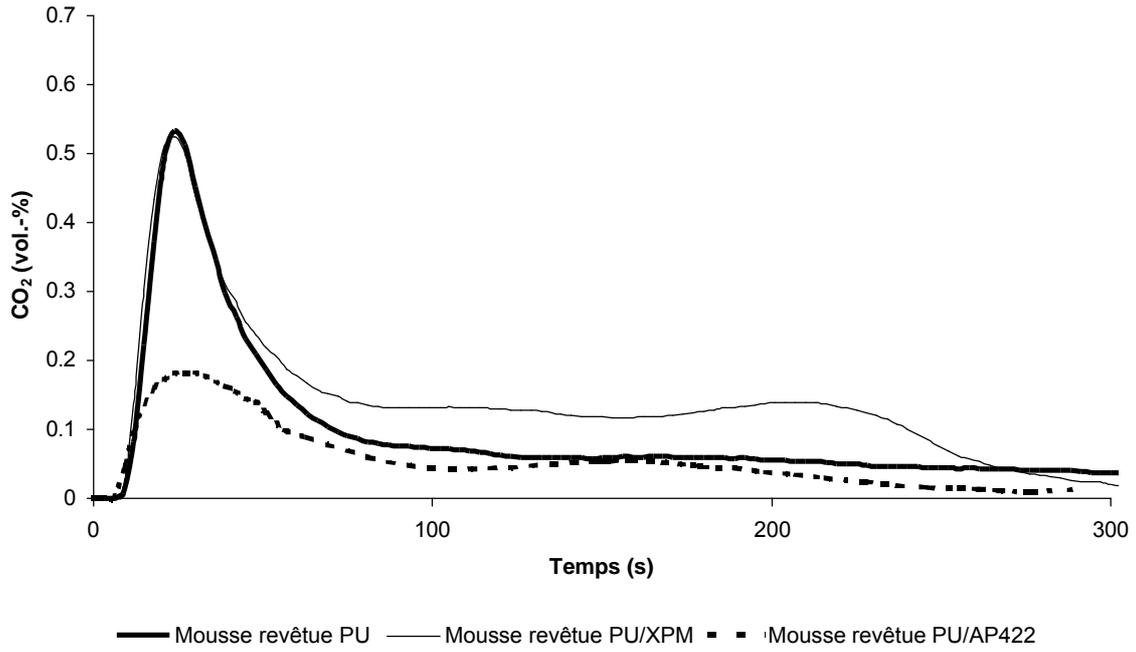


Figure I - 22 : Emission de CO₂ en fonction du temps pour les formulations incluant 30 kg.-% d'additif.

L'opacité des fumées est également un paramètre important à prendre en compte puisqu'il va conditionner l'évacuation des personnes présentes lors d'un incendie⁵⁷. En effet, si la visibilité est mauvaise, une personne piégée par le feu ne pourra fuir sans panique et par conséquent le risque de mort par brûlure ou par inhalation augmente.

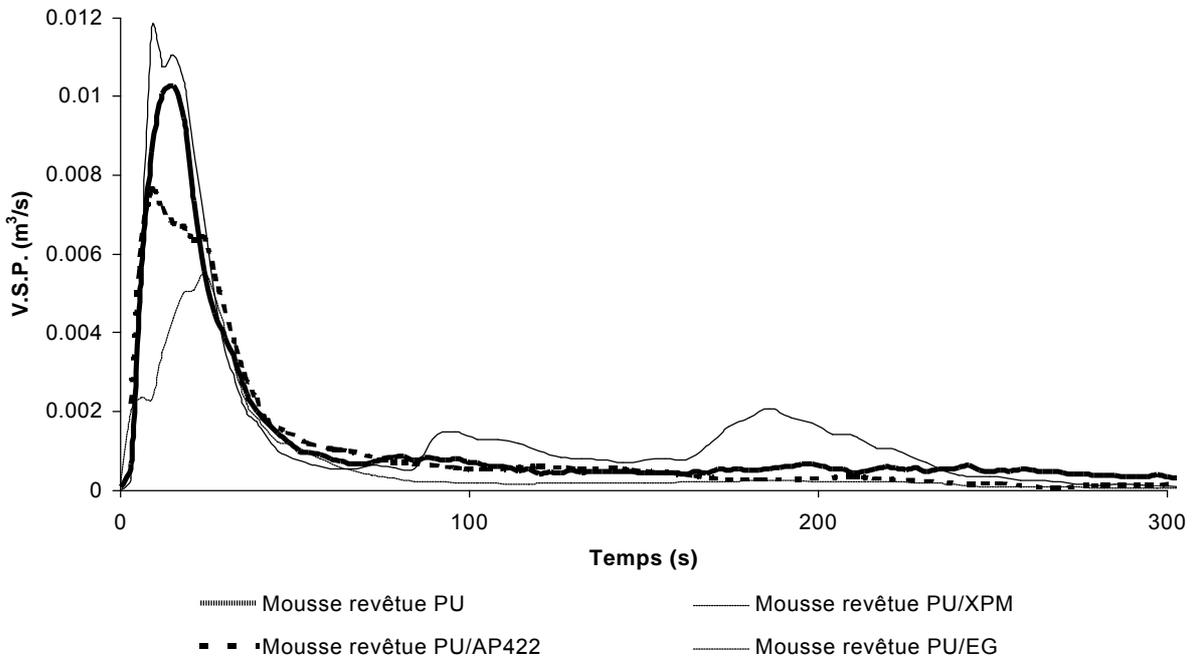


Figure I - 23 : Volume de fumées en fonction du temps pour les formulations incluant 15 kg.-% d'additif.

La formation de fumées opaques est fortement réduite lorsque l'AP422 et l'EG sont ajoutés au polymère vierge (Figure I - 23 et Figure I - 24). Dans le cas de l'XPM, cette quantité est proche de celle obtenue pour le revêtement PU.

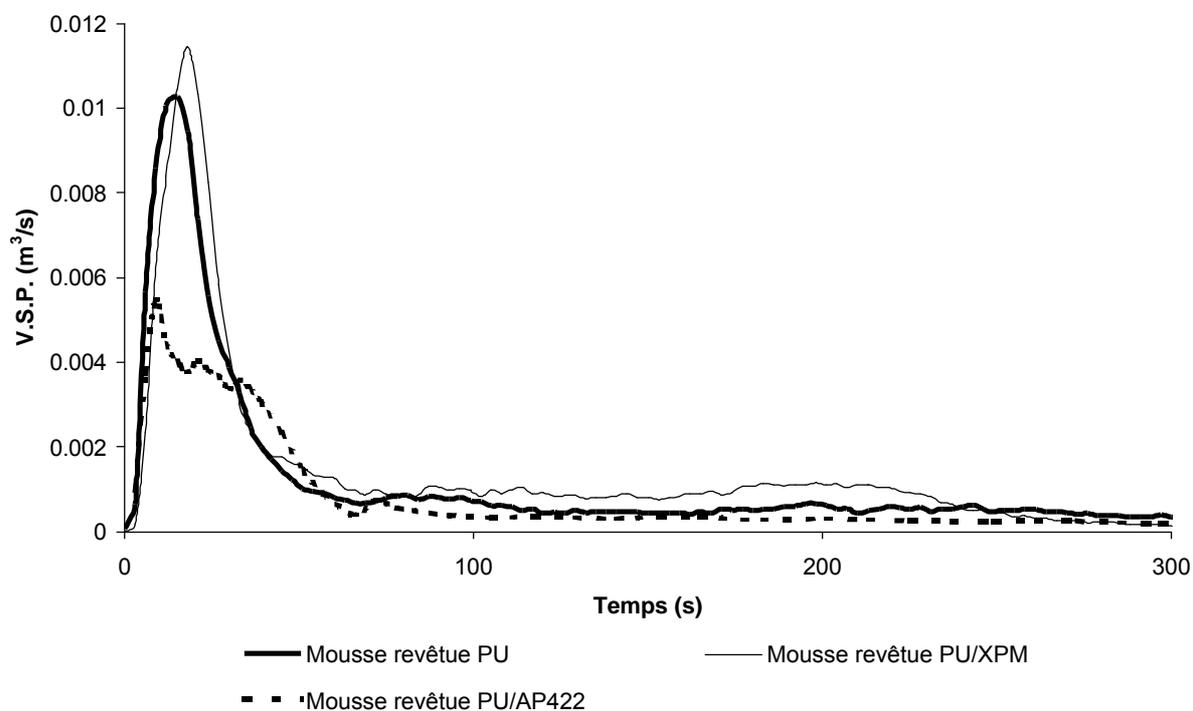


Figure I - 24 : Volume de fumées en fonction du temps pour les formulations incluant 30 kg.-% d'additif.

II - 4. Conclusion

Cette étude nous a permis d'évaluer le comportement au feu de différentes formulations suivants divers critères : inflammabilité du matériau, résistance à la flamme, aptitude à propager l'incendie et toxicité. Elle montre que les additifs EG et AP422 présentent les meilleurs performances. Ils permettent à la fois une augmentation de la résistance à la flamme et une forte diminution du risque de propagation du feu puisque le flux de chaleur émis par l'échantillon est réduit de plus de 50 % relatif. De plus, dans les deux cas, les émissions de CO, CO₂ et de fumées opaques sont réduites de façon significative.

Dans la partie suivante, nous allons donc nous intéresser à l'influence du taux de charge en EG et en AP422 sur les performances au feu afin de déterminer le taux de charge optimal pour ces deux additifs.

III - INFLUENCE DU TAUX DE CHARGE SUR LES PERFORMANCES FEU

III -1. Performances obtenues au LOI

La variation des valeurs de LOI pour les formulations PU/EG et PU/AP422 en fonction du taux de charge massique est présentée dans la Figure I - 25. Pour un taux de charge compris entre 10 et 15 % massique, l'efficacité des deux additifs est similaire. Pour un taux de charge supérieur, le graphite expansible présente des propriétés retard au feu supérieure à celle de l'AP422. Pour un taux de charge massique en AP422 supérieur à 20 %, le LOI croit de façon linéaire. L'efficacité du polyphosphate d'ammonium est néanmoins particulièrement importante à un taux de charge massique de 40 % puisqu'une augmentation de la valeur du LOI de 22 points est observée.

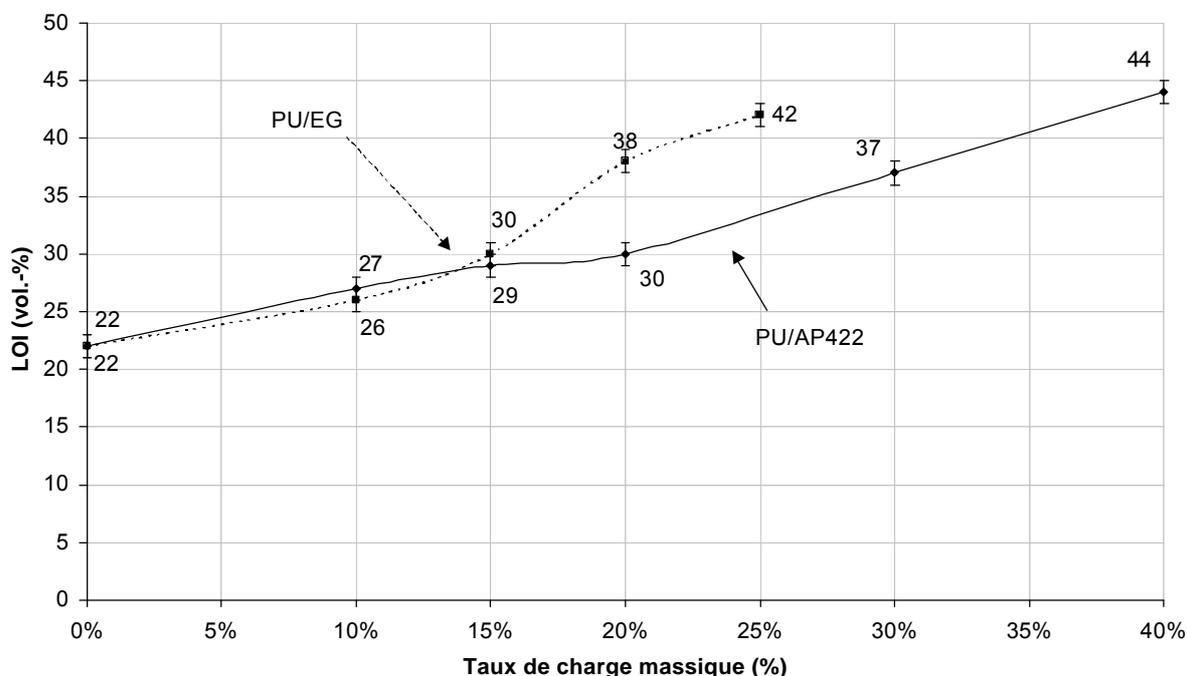


Figure I - 25 : LOI en fonction du taux de charge massique en additif.

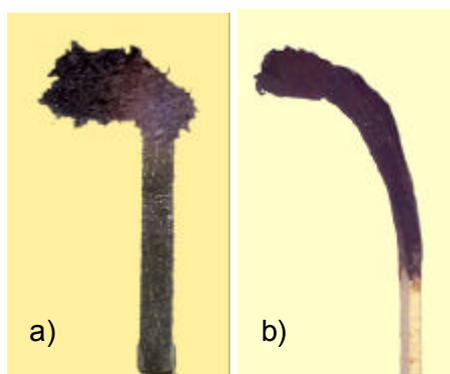


Figure I - 26: Echantillons après LOI
a) PU/EG et b) PU/APP

L'observation des échantillons après essai est également très intéressante (Figure I - 26). Dans le cas du PU/EG une expansion très importante est observée (de l'ordre de 10 fois l'épaisseur initiale). Cependant, le matériau expansé présente une cohésion très faible c'est-à-dire qu'il est constitué de vermicules de graphite faiblement liés à la matrice de PU dégradée. Au contraire, la couche carbonée expansée formée lors de la dégradation du revêtement PU/APP présente une

structure beaucoup plus cohérente. Dans ce cas, le gonflement est moindre (environ 3 fois l'épaisseur initiale).

III - 2. Performances obtenues au torch test

Les profils de température obtenus au *torch test* sont présentés respectivement pour les revêtements à base d'AP422 et d'EG dans la Figure I - 27 et dans la Figure I - 28. Quelle que soit la formulation, la montée de température est retardée comparée à celle obtenue dans le cas de la mousse non revêtue. Les revêtements envisagés présentent donc tous une résistance vis à vis de la flamme. Dans le cas de l'AP422, quel que soit le taux de charge massique, les profils de température sont similaires. L'allure de la courbe a été expliquée précédemment (II - 2). Lorsque le régime stationnaire est atteint, la température palier est indépendante du taux de charge massique en AP422. Elle varie entre 110 et 130°C. Cette valeur est plus faible que celle obtenue dans le cas d'une mousse non revêtue (de l'ordre de 180°C) ce qui prouve le caractère d'isolation thermique du revêtement.

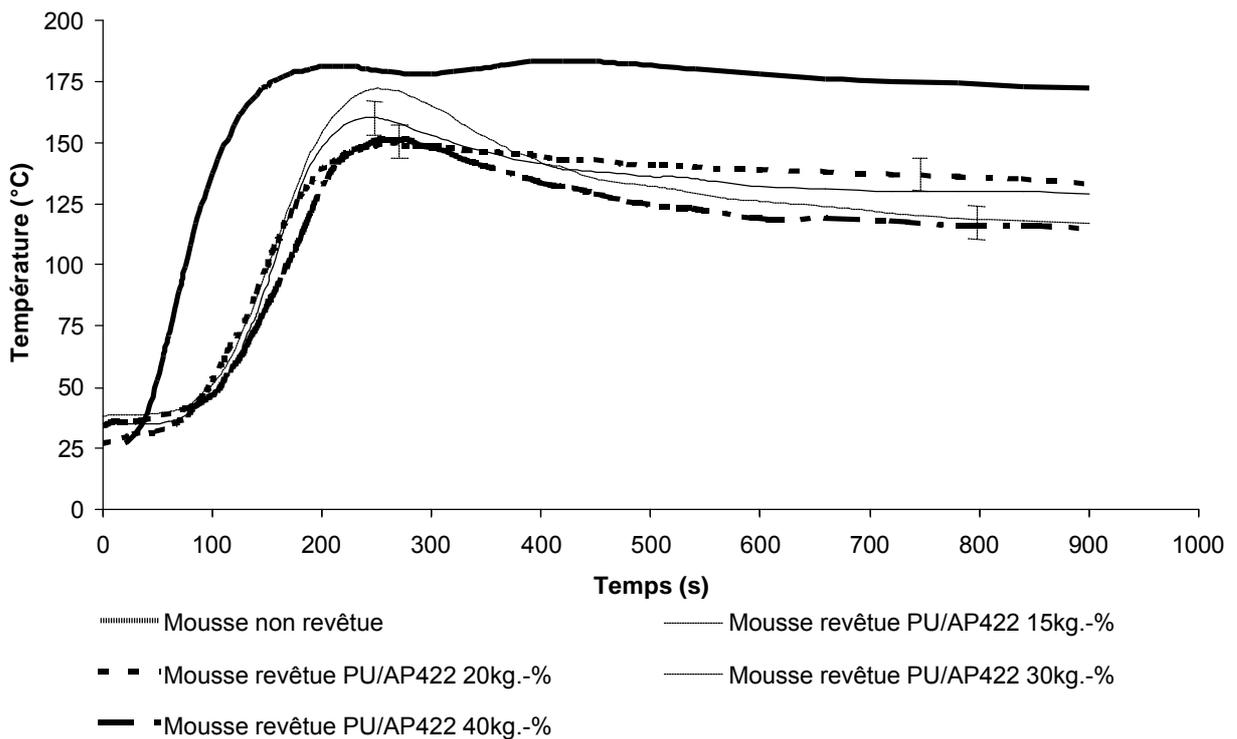


Figure I - 27 : Profils de température obtenus au torch test pour les formulations PU/AP422.

En ce qui concerne les revêtements PU/EG, la température palier atteinte lors du régime stationnaire diminue avec le taux de charge. Ce test met clairement en évidence l'efficacité

du graphite à des taux de charge relativement faible. En effet, la température au dos de l'échantillon ne dépasse pas 100°C quel que soit le taux de charge alors que la température en surface est de l'ordre de 800°C.

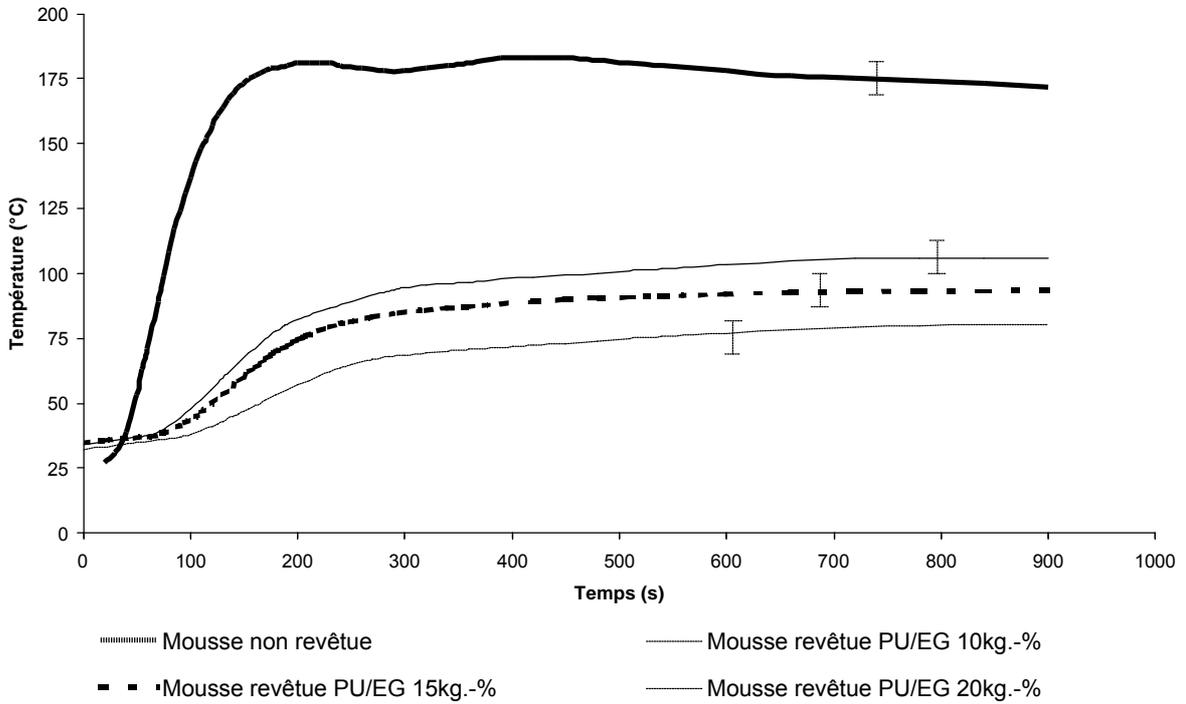


Figure I - 28 : Profils de température obtenus au torch test pour les formulations PU/EG.

La comparaison de la surface arrière des échantillons après 20 minutes d'exposition à la flamme (Figure I - 29) montre l'efficacité du PU/EG. En effet, la mousse est très peu affectée par la flamme. Dans le cas de l'AP422, une coloration rousse du dos de l'échantillon est observée, elle correspond au début de dégradation de la mousse. Ainsi, pour un même taux de charge, le fait que l'efficacité du EG soit supérieure à celle de l'AP422 est confirmé.

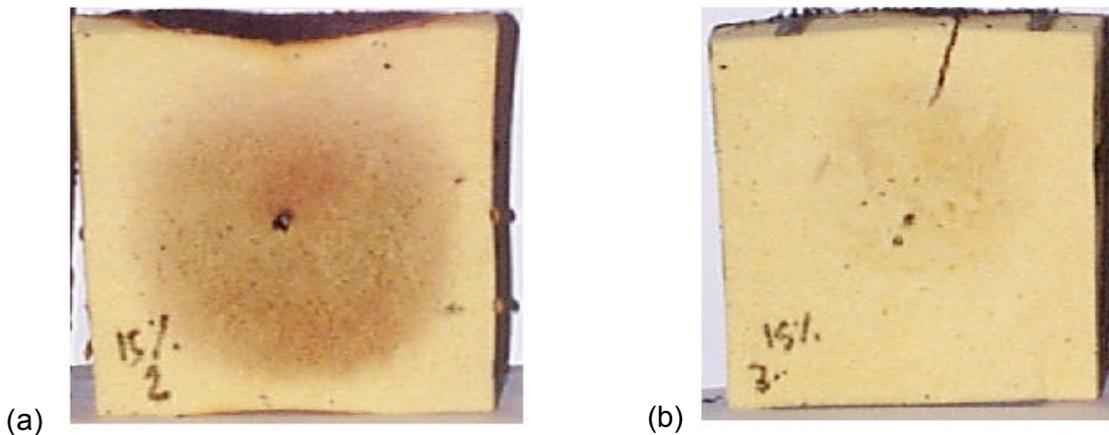


Figure I - 29 : Surface arrière des échantillons de mousse revêtue PU/AP422 15 kg.-% (a) et PU/EG 15 kg.-% (b) après 20 min au torch test

III -3. Performances obtenues au calorimètre à cône

III - 3 - 1. Flux de chaleur ou R.H.R.

Le flux de chaleur en fonction du temps est présenté pour divers taux de charge pour les formulations PU/AP422 dans la Figure I - 30. Le Tableau I - 5 rassemble l'ensemble des valeurs maximales de R.H.R. obtenues pour les différentes formulations. La diminution du pic de R.H.R. varie entre un facteur 2 (taux de charge entre 10 et 20 kg.-%) et 3,5 (taux de charge entre 25 et 40 kg.-%). Cette diminution est importante lorsque le taux de charge passe de 20 kg.-% à 25 kg.-%. Ce comportement est généralement observé dans les systèmes intumescents.

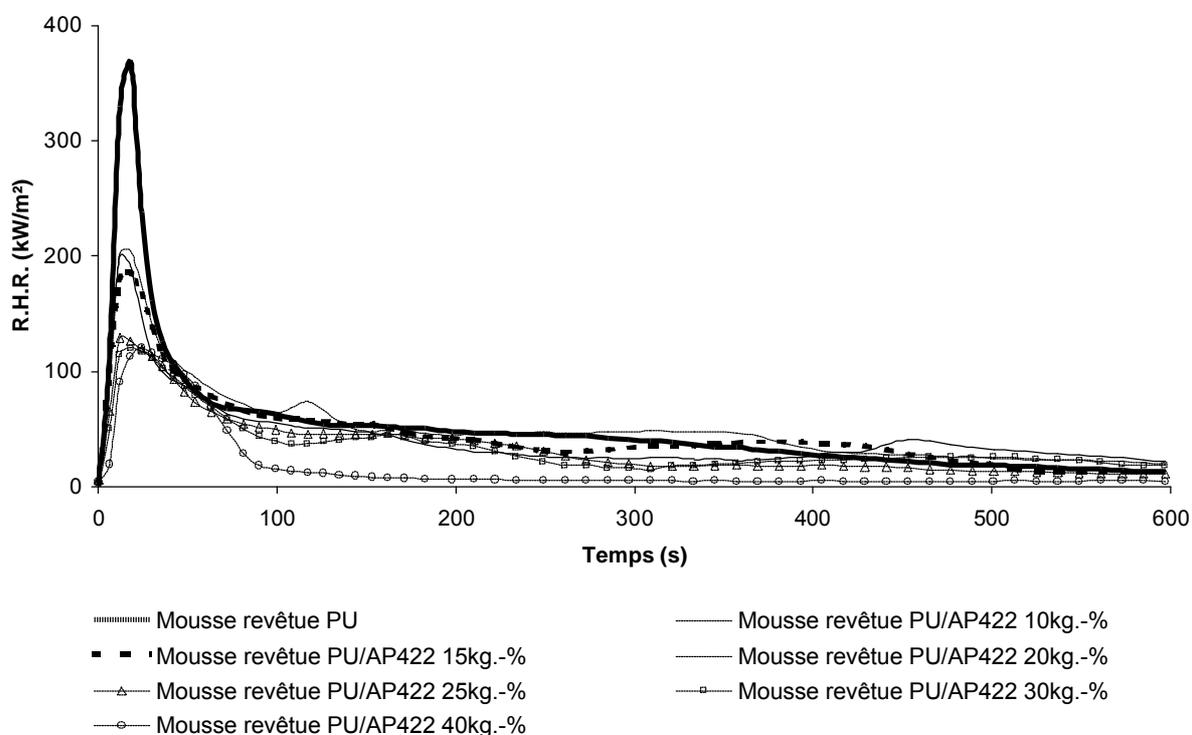


Figure I - 30 : R.H.R. en fonction du temps pour les formulations PU/AP422.

Tableau I - 5 : Valeurs maximales de R.H.R. en fonction du taux de charge pour les formulations PU/AP422 et PU/EG.

Taux de charge (kg.-%)	PU/AP422 R.H.R. max (kW/m ²)	PU/EG R.H.R. max (kW/m ²)
0	400	400
10	215	180
15	195	155
20	214	153
25	135	90
30	129	-
40	125	-

Les résultats concernant le PU/EG sont rassemblés dans la Figure I - 31 et dans le Tableau I - 5. De même que pour l'AP422, une diminution importante du pic de R.H.R. est observée lorsque le taux de charge passe de 20 à 25 kg.-%.

La comparaison des valeurs maximales de R.H.R. pour les formulations PU/AP422 et PU/EG montre, comme précédemment supposé que pour un même taux de charge l'EG est plus efficace que l'AP422. Par exemple, pour un taux de charge de 20 kg.-%, la valeur du pic de R.H.R. des formulations contenant l'AP422 est 1 fois et demi plus grande que celle des formulations contenant l'EG.

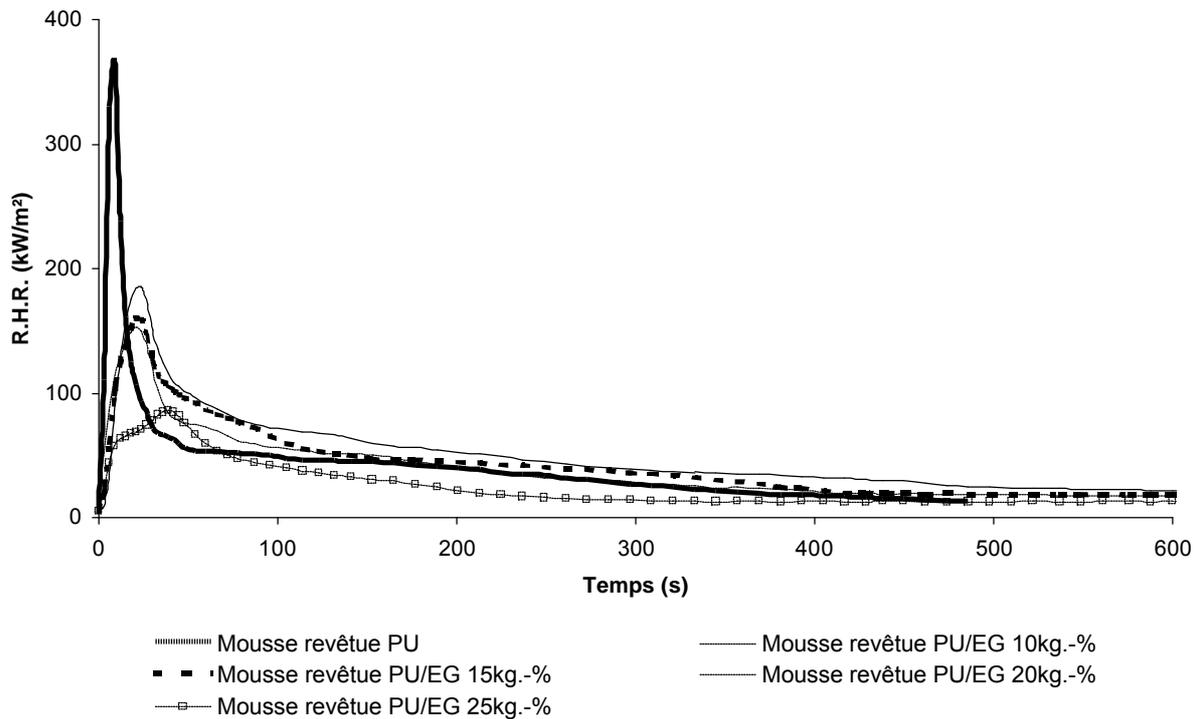


Figure I - 31 : R.H.R. en fonction du temps pour les formulations PU/EG.

III - 3 - 2. Perte de masse.

Les courbes représentant la perte de masse en fonction du temps pour les formulations PU/AP422 et PU/EG sont présentées respectivement dans la Figure I - 32 et dans la Figure I - 33.

En ce qui concerne l'AP422, la perte de masse est d'autant plus faible que la quantité d'additif est importante. Cependant, les formulations contenant 10 et 15 kg.-% ou 30 et 40 kg.-% présentent des courbes voisines. Ainsi, comme précédemment observé en considérant le paramètre R.H.R., l'efficacité de l'AP422 croît de façon importante lorsque le taux de charge passe de 20kg.-% à 25 kg.-%.

Les conclusions que nous pouvons tirer des courbes concernant les formulations PU/EG sont proches de celles que nous avons obtenues pour le système PU/APP. Des propriétés feu optimales sont observées pour les taux de charge massiques de 20 à 25 %.

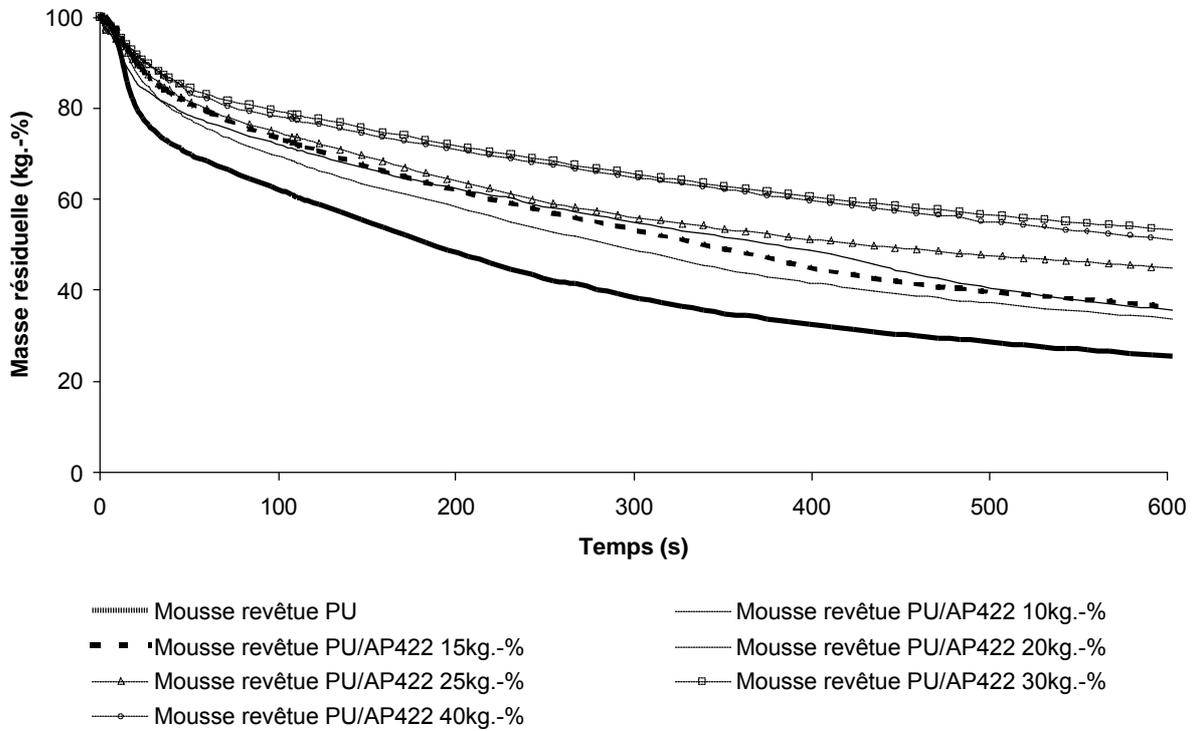


Figure I - 32 : Perte de masse en fonction du temps pour les formulations PU/AP422.

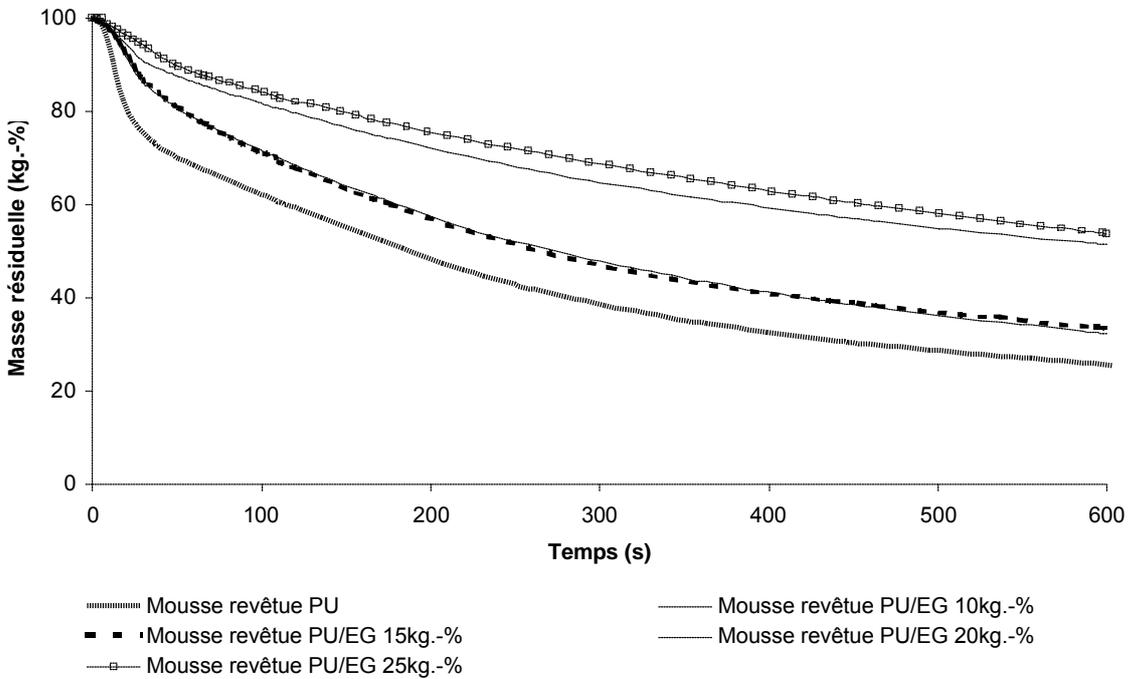


Figure I - 33 : Perte de masse en fonction du temps pour les formulations PU/EG.

III -3 - 3. Toxicité des effluents gazeux

Considérons maintenant la toxicité des gaz et la production de fumées opaques. La Figure I - 34 et la Figure I - 35 présentent les variations de l'émission de monoxyde de carbone en fonction du taux de charge pour les formulations PU/AP422 et PU/EG.

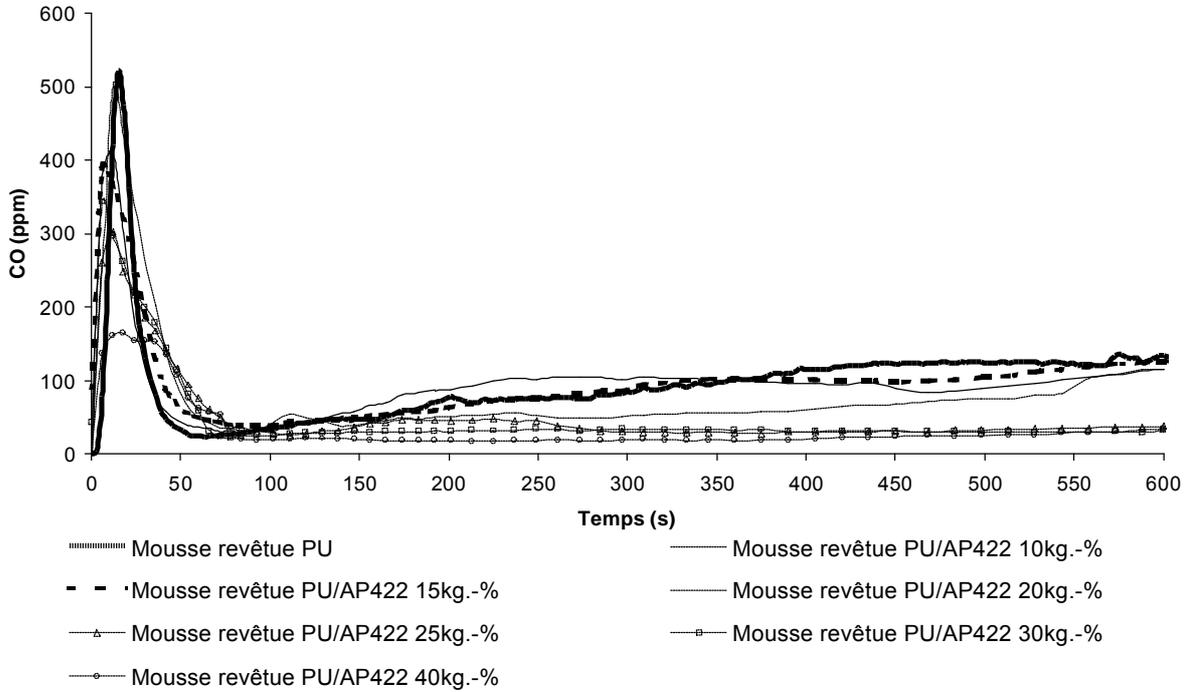


Figure I - 34 : Emission de CO en fonction du temps pour les formulations PU/AP422.

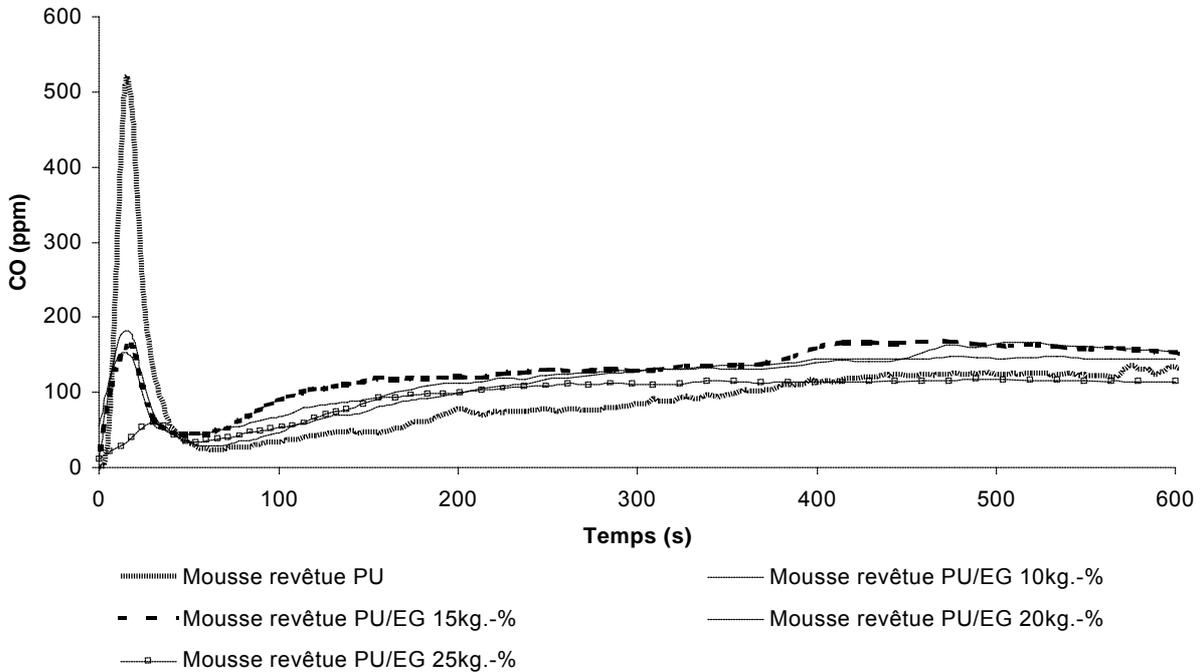


Figure I - 35 : Emission de CO en fonction du temps pour les formulations PU/EG.

La diminution de l'émission de CO lors de l'inflammation de l'échantillon et lors du feu couvant devient significative lorsque le taux de charge en AP422 est supérieur à 25 kg.-%. Ceci est particulièrement intéressant en terme de risque puisque dans ce cas la quantité de CO va rester pendant un temps plus long en dessous de sa valeur seuil.

Le graphite va quant à lui permettre une diminution importante du pic d'émission de CO. Pour un taux de charge de 25 kg.-%, le pic passe de 520 ppm pour le polymère vierge à 50 ppm. Cependant pour les formulations PU/EG, l'émission de CO qui a lieu pour un temps supérieur à 200 s n'est pas modifiée, il semblerait qu'elle soit augmentée. Ainsi, le graphite expansible pourrait au cours de sa dégradation dégager du monoxyde de carbone.

Les courbes d'émission de dioxyde de carbone sont présentées en fonction de la charge pour le revêtement PU/AP422 dans la Figure I - 36 et pour le PU/EG dans la Figure I - 37.

Le pic d'émission de CO₂ est réduit de façon significative lorsque l'AP422 est ajouté au PU. Dans une première étape, l'AP422 va faiblement modifier la combustion. La diminution du pic de CO est de l'ordre de celle du pic de CO₂. A titre d'exemple, pour la formulation incluant 40 kg.-% d'AP422, les pics d'émission de CO et de CO₂ sont réduits de 32 % relatif. Cependant, pour des temps supérieurs à 200 sec c'est-à-dire dans la zone du feu couvant, l'AP422 va orienter la réaction vers une combustion incomplète (émission de CO₂ quasi nulle, émission de CO significative).

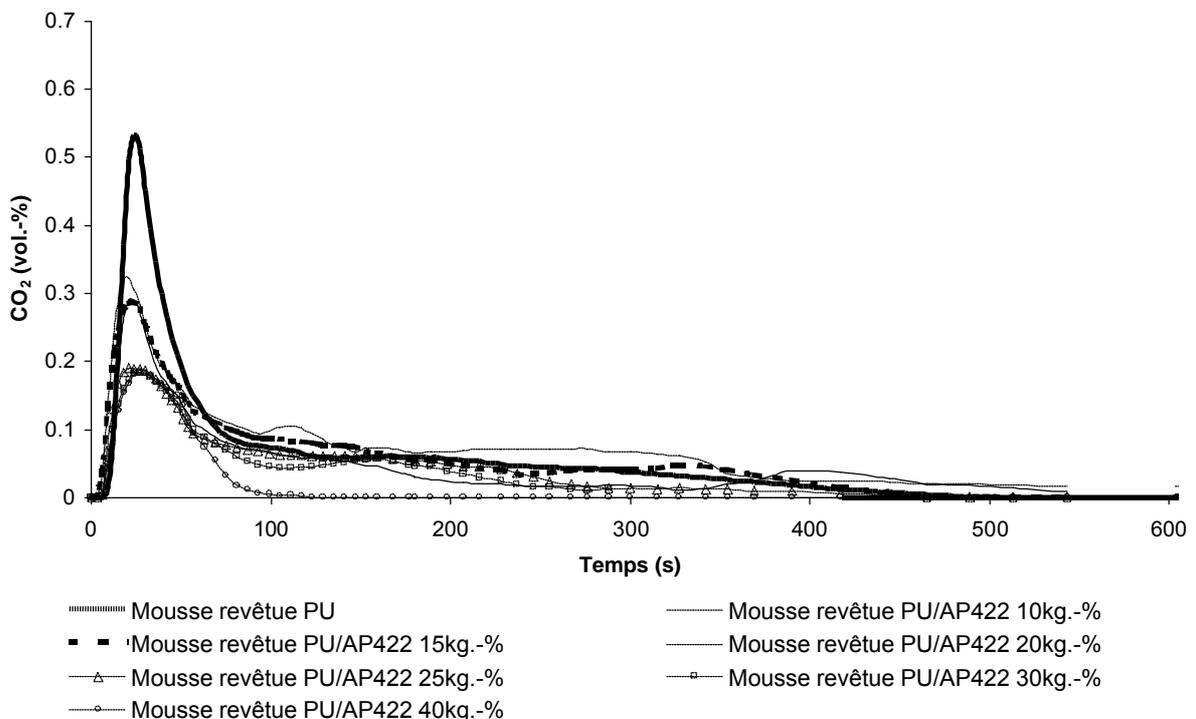


Figure I - 36 : Emission de CO₂ en fonction du temps pour les formulations PU/AP422.

En ce qui concerne l'EG, la diminution du pic de dioxyde de carbone est, comme dans le cas du CO, très importante. Il n'existe pas d'émission en post inflammation et donc pour des temps supérieurs à 200 s, la quantité de CO₂ dégagée par les formulations FR est proche de celle émise par le PU. Ainsi, comme précédemment supposé, le mode de combustion du matériau est faiblement modifié par la présence de graphite expansible.

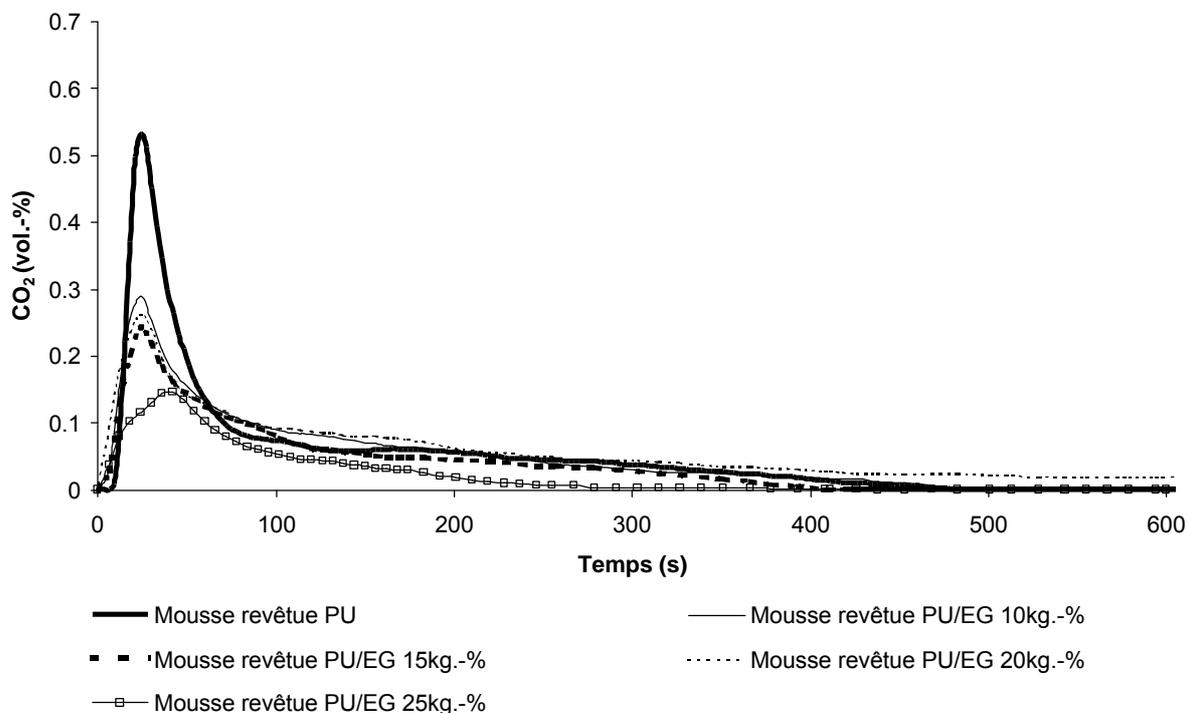


Figure I - 37 : Emission de CO₂ en fonction du temps pour les formulations PU/EG.

Enfin, les courbes de V.S.P. en fonction du temps sont présentées pour les revêtements à base d'AP422 et d'EG respectivement dans la Figure I - 38 et dans la Figure I - 39.

Ces courbes montrent nettement que l'ajout d'AP422 et d'EG dans le PU conduit à une diminution de la quantité de fumées opaques dégagées. Cette réduction est d'autant plus importante que le taux de charge est élevé. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'un bouclier protecteur d'autant plus efficace que le taux de charge est important. Ainsi, la mousse située sous le revêtement sera mieux protégée et sa dégradation sera donc limitée.

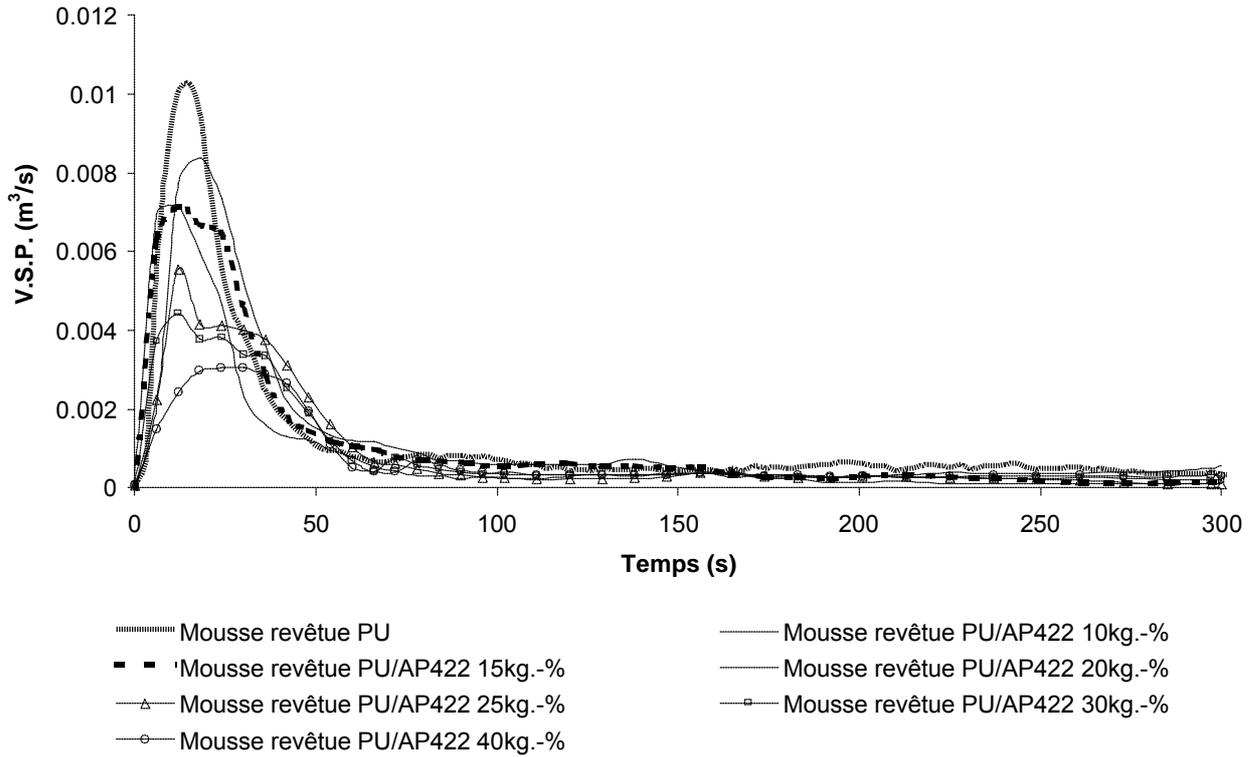


Figure I - 38 : Volume de fumées en fonction du temps pour les formulations PU/AP422.

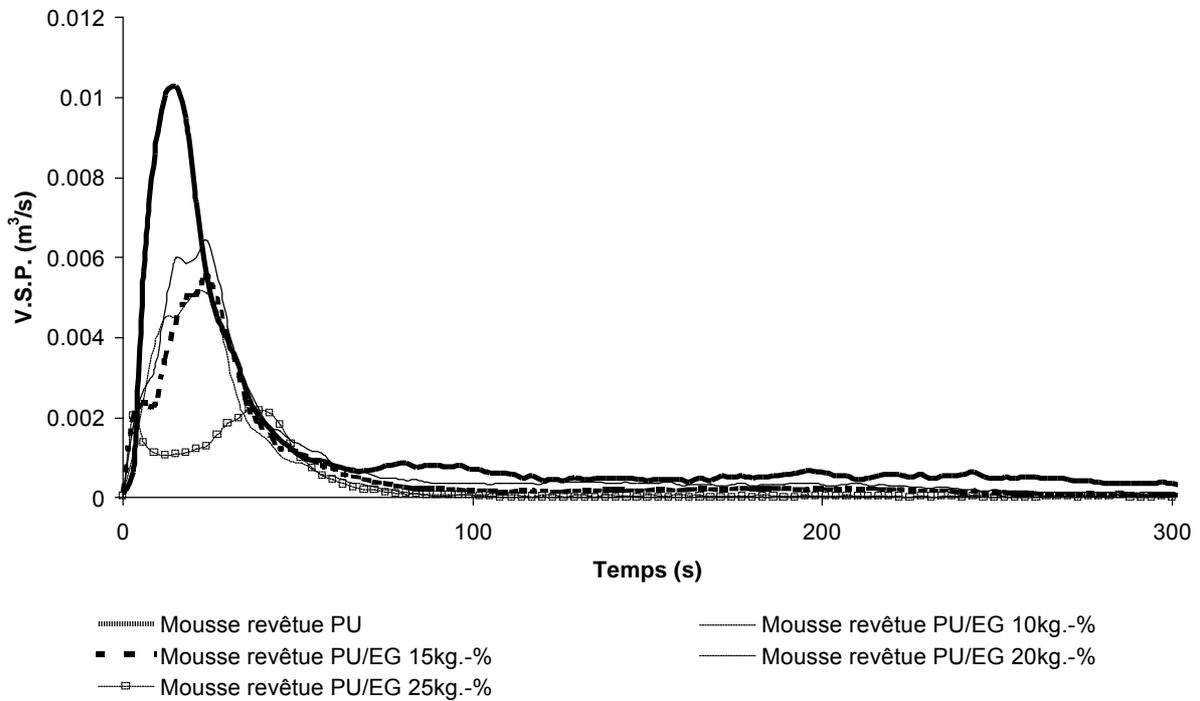


Figure I - 39 : Volume de fumées en fonction du temps pour les formulations PU/EG.

III - 4. Conclusion

L'étude considérant les performances « retard au feu » en fonction du taux de charge pour les formulations PU/AP422 et PU/EG a montré une forte augmentation de l'efficacité des additifs lorsque le taux de charge passe de 20 à 25 kg.-%. Comme l'a montré l'analyse des profils de températures, l'augmentation de la charge en AP422 a peu d'effet sur le caractère isolant thermique de la couche protectrice formée, à l'inverse, plus la charge en EG augmente, plus la couche protectrice est isolante thermiquement.

Cette étude a également montré que pour un même taux de charge, l'efficacité du graphite est supérieure à celle de l'AP422. En particulier, des performances feu très importantes sont obtenues pour un taux de charge en graphite de 25 kg.-%. Cependant, pour ce taux de charge, des difficultés de mise en œuvre (viscosité trop importante entraînant des problèmes lors de l'enduction de la mousse) sont observées.

Le reste de l'étude sera donc consacré aux formulations : PU/EG 15 kg.-% et PU/AP 422 40 kg.-%. Ces formulations allient bonnes performances feu quel que soit le test utilisé et facilité de mise en œuvre.

IV - ETUDE DES EFFLUENTS GAZEUX

IV - 1. Analyse des produits gazeux de la dégradation thermooxydante des formulations suivant la norme NFX 70-100.

Cet essai ne vise pas à reproduire les conditions de feux réels, mais permet l'analyse des toxiques les plus couramment rencontrés lors d'un incendie dans des conditions de combustion et d'exposition à la chaleur contrôlée. Par exemple, dans le cas des polyuréthanes, l'émission d'acide cyanhydrique constitue un véritable problème⁵⁹⁻⁶¹.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau I - 6. L'ajout de retardateur de flamme entraîne une augmentation très importante de la masse résiduelle. Cette augmentation est particulièrement élevée dans le cas de l'AP422. Une réaction chimique entre la matrice et l'additif peut être envisagée. En effet, l'APP va perdre au minimum de l'ammoniac (mis en évidence par le caractère basique des fumées dégagées lors de la combustion du PU/AP422). La masse résiduelle obtenue dans ce cas (40 kg.-%) ne peut pas être directement corrélée à la quantité d'additif initialement incorporé dans la formulation mais le maintien d'une partie des produits de dégradation dans la phase condensée est mis en évidence.

Il est intéressant de noter que l'AP422 va au cours de sa dégradation libérer de l'ammoniac (NH₃) ce qui va engendrer un caractère basique des fumées libérées par le système

PU/AP422 alors que le dioxyde de soufre (SO₂) et/ou l'acide sulfurique libéré au cours de la dégradation du graphite expansible va induire l'émission de fumées acides dans le cas du système PU/EG. Dans les deux cas des fumées « agressives » par corrosion oxydante ou par complexation sont formées. Ces gaz (NH₃ ou SO₂) vont, dans une certaine mesure, permettre de diluer les fuels émis lors de la dégradation des revêtements entraînant ainsi une diminution de l'inflammabilité du matériau.

Tableau I - 6 : Analyse quantitative des produits de dégradation des revêtements PU, PU/AP422 et PU/EG par la méthode du four tubulaire. (Les limites sont établies sur la base de tests de répétabilité inter laboratoires)

Formulation	FR kg.-%	CO mg/g	CO ₂ mg/g	HCN mg/g	SO ₂ mg/g	pH des fumées	résidu kg.-%
PU	0	250 ± 80	650 ± 200	14 ± 4	-	-	1,2
PU/AP422	40	50 ± 20	250 ± 80	5 ± 2	-	basique	40,0
PU/EG	15	110 ± 30	800 ± 250	9 ± 3	6 ± 2	acide	10,7

Comme précédemment montré lors d'essais au calorimètre à cône, l'ajout de retardateurs de flamme dans le PU entraîne une diminution de la quantité de CO émis. L'émission d'HCN, puissant poison^{62,63}, est également diminuée de façon significative et ce notamment pour la formulation PU/AP422. L'acide cyanhydrique est émis lors de la combustion de polymères contenant de l'azote. Il exerce une action inhibitrice sur l'utilisation de l'oxygène par les cellules vivantes des tissus du corps. Sa dose létale est 20 fois inférieure à celle du monoxyde de carbone⁵⁶.

L'ajout d'AP422 dans le PU entraîne une diminution de l'émission de CO₂. Au contraire, la quantité de CO₂ dégagée lors de la combustion du revêtement PU/EG augmente, comparée à celle dégagée par le polymère vierge. Cette augmentation peut être expliquée par une réaction d'oxydation des couches carbonées lors de la dégradation de l'EG ($C + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$). Cette hypothèse devra être vérifiée dans le chapitre suivant. Le dégagement de SO₂ est également à considérer en terme de toxicité puisqu'il s'agit d'un poison irritant. Des études épidémiologiques ont montré une augmentation des accidents respiratoires et cardio-vasculaires sur une population exposée à des taux de SO₂ importants⁶⁴. De plus à des taux d'exposition de seulement 5 ppm, il peut avoir un effet néfaste sur la santé⁶⁵.

IV - 2. Couplage four tubulaire / IRTF

Le Tableau I - 7 rassemble l'ensemble des régions d'absorption des principaux composés généralement détectés dans les gaz de combustion des polymères.

Tableau I - 7 : Régions d'absorption des principaux gaz émis lors de la dégradation de polymères.

gaz	bande d'absorption cm ⁻¹	attribution - mode de vibration	référence
HCN	815-615	déformation CH	[66]
	3405-3210	élongation CH	[66]
NH ₃	1200-720	déformation hors du plan N-H	[67]
	1830-1450	déformation dans le plan N-H	[67]
CO ₂	3400-3200	élongation N-H	[66], [67]
	2400-2250	élongation asymétrique CO ₂	[68]
CO	2250-2000	élongation CO	[67]
NO ₂	1650-1550	élongation asymétrique NO ₂	[67]
NO	1950-1750	élongation NO	[67]
dioxane	930-840	élongation symétrique C-O-C	[67]
	1180-1020	élongation asymétrique C-O-C	[67]
	3000-2800	élongation CH deux bandes (2850+/-10 : sym., 2925+/-10 : asym.)	[67]
formaldéhyde	1280-980		[69]
	2400-2300		[69]
	3050-2800	élongation CH deux bandes (2850+/-10 : sym., 2925+/-10 : asym.)	[67]
H ₂ O	1850-1350	déformation H ₂ O	[66]
SO ₂	1400-1300	élongation asymétrique SO ₂	[67]
	1200-1100	élongation symétrique SO ₂	[67]
CH ₄	3200-2850	élongation asymétrique	[66], [67]
aniline	1550-1450	déformation dans le plan N-H	[67]
	1300-1250	élongation C-N	[67]

Les spectres infra-rouge en fonction du temps obtenus lors de la combustion des revêtements PU, PU/AP422 et PU/EG sont présentés de la Figure I - 40 à la Figure I - 42. Les gaz ayant été détectés dans les effluents sont répertoriés dans le Tableau I - 8.

Tableau I - 8 : Effluents gazeux de la combustion des matériaux au four tubulaire (présence : **x**, présence probable : **?**)

Gaz	PU	PU/AP422	PU/EG
HCN	x	?	x
NH ₃		x	
CO ₂	x	x	x
CO	x	x	x
NO ₂	x	x	?
NO			
Dioxane	x	x	x
Formaldéhyde	x	?	x
H ₂ O	x	x	x
SO ₂			x
CH ₄ , alcane	x	x	x

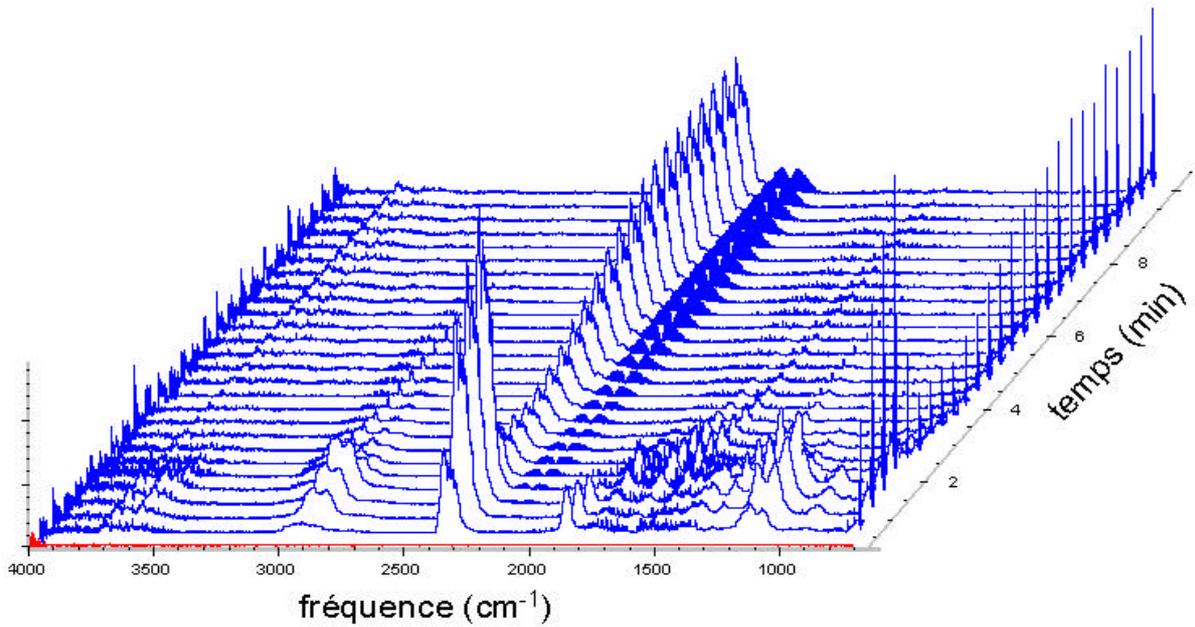


Figure I - 40 : Spectres infra-rouge en fonction du temps obtenus lors de la combustion du revêtement PU.

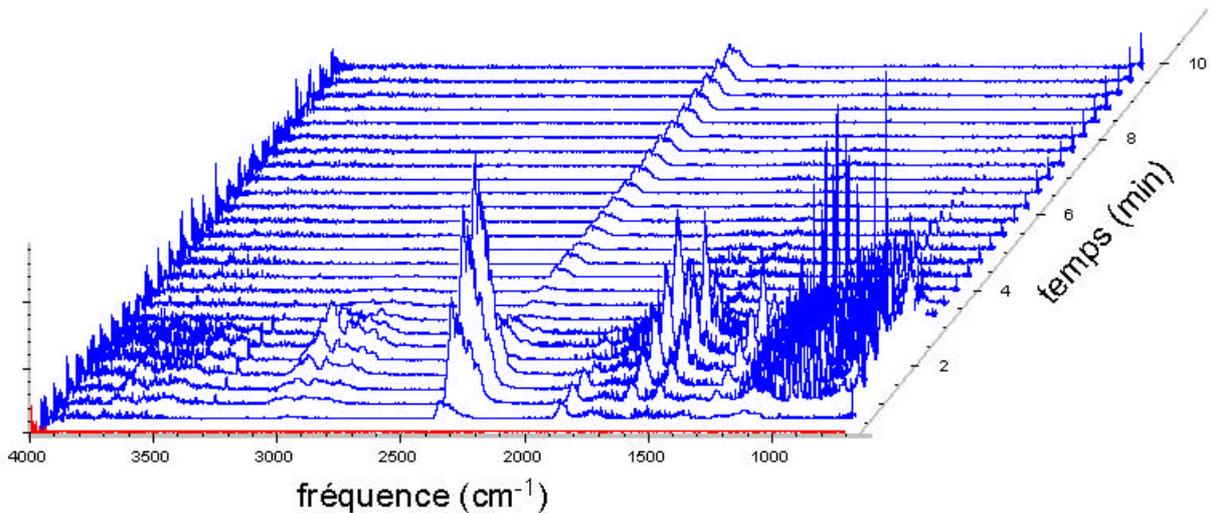


Figure I - 41 : Spectres infra-rouge en fonction du temps obtenus lors de la combustion du revêtement PU/AP422

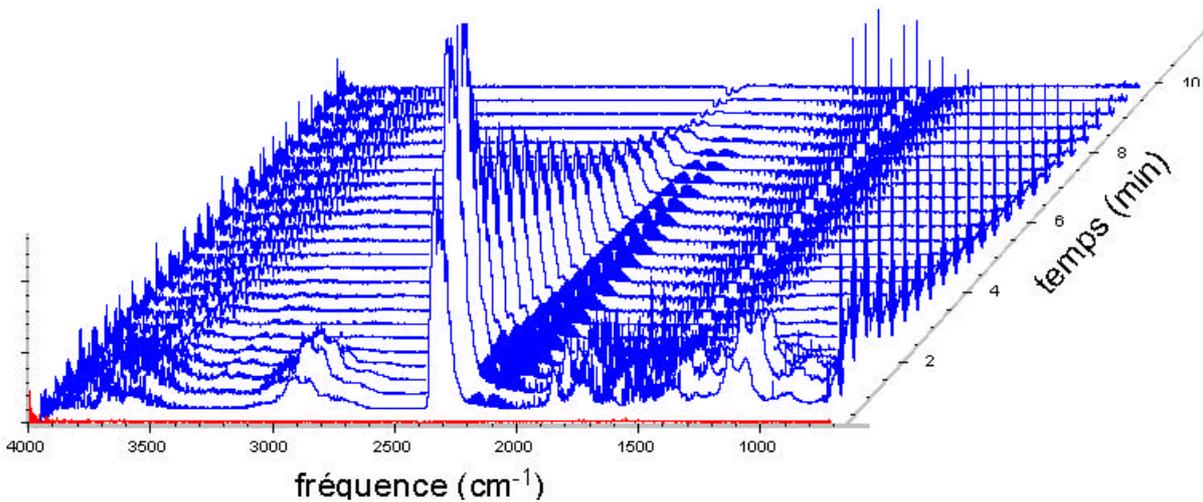


Figure I - 42 : Spectres infra-rouge en fonction du temps obtenus lors de la combustion du revêtement PU/EG

Quel que soit le matériau, la présence d'acide cyanhydrique dans les gaz de combustion peut être supposée. HCN présente différents massifs d'absorption, cependant ils peuvent se trouver en recouvrement avec les massifs d'absorption d'autres gaz. Par exemple, HCN ainsi que H₂O et CO₂ absorbent dans la région 615-815 cm⁻¹. La présence d'ammoniac va quant à elle masquer le double pic d'absorbance d'HCN situé dans la zone 3210-3405 cm⁻¹. C'est pourquoi il est difficile de valider la présence d'HCN surtout s'il est émis en faible quantité.

Sur les spectres des effluents de combustion du PU et du PU/EG, un pic situé autour de 715 cm⁻¹ et un double pic d'intensité plus faible dans la région 3210-3405 cm⁻¹ montrent la présence d'HCN dans les gaz de combustion sur toute la durée de l'expérience. Dans le cas du PU/AP422, la forte concentration en ammoniac ne permet pas de conclure quant à la présence d'HCN. Les résultats précédemment obtenus au four tubulaire peuvent cependant conduire à supposer sa présence.

Les effluents gazeux collectés lors de la combustion du PU/AP422 montrent clairement le dégagement d'une quantité importante d'ammoniac en accord avec un taux de charge massique en additif de 40 %.

Les oxydes de carbone sont détectés dans les effluents quelle que soit la formulation. Le monoxyde de carbone présente un double pic dans la région 2000-2250 cm⁻¹. Le dioxyde de carbone, quant à lui, absorbe de façon très importante entre 2250 et 2400 cm⁻¹. Comme démontré précédemment, les quantités de CO et de CO₂ émis lors de la combustion du PU/AP422 sont inférieures à celles obtenues pour les deux autres matériaux.

Les oxydes d'azote sont généralement libérés lors de la combustion de polymères azotés, tel que les polyuréthanes⁷⁰. Il existe trois oxydes d'azote communs : l'oxyde nitreux (protoxyde d'azote N₂O), l'oxyde nitrique (NO) et le dioxyde d'azote pouvant exister suivant deux formes (NO₂ et N₂O₄). L'oxyde nitrique n'existe pas dans l'atmosphère car il se convertit en dioxyde en présence d'oxygène. Ces divers composés sont des irritants puissants qui atteignent particulièrement les membranes muqueuses. Si on les inhale, ils endommagent les voies respiratoires ; ils réagissent en effet avec l'humidité et produisent des acides nitreux et nitriques. La présence de NO₂ est clairement mise en évidence dans les produits de combustion du PU et en particulier du PU/AP422. Dans ce dernier cas, le dioxyde d'azote est émis en large quantité et pendant un temps relativement long. Ce phénomène peut être corrélé au fait qu'au cours de sa décomposition le polyphosphate d'ammonium va libérer de l'ammoniac et de l'eau. NH₃ peut alors réagir avec l'oxygène de l'air pour donner du dioxyde d'azote et de l'eau. De plus, NO₂ peut également être produit dans la flamme par fixation thermique des molécule d'azote et d'oxygène de l'air⁶¹.

Les différents spectres laissent également apparaître clairement la présence de formaldéhyde dans les effluents du PU et du PU/EG. Dans le cas du PU/AP422, l'absorption de l'ammoniac dans la zone $980-1280\text{ cm}^{-1}$ et celle de CO_2 dans la zone $2300-2400\text{ cm}^{-1}$ interfèrent avec les absorptions du formaldéhyde. Sa présence peut cependant être supposée en considérant les absorptions détectées dans la région $2800-3050\text{ cm}^{-1}$.

Le dioxyde de soufre est présent dans les gaz de combustion du PU/EG. Il présente un spectre d'absorption relativement large mais de faible intensité dans la région $1300-1400\text{ cm}^{-1}$. Cette région se trouve en recouvrement avec les absorptions de l'eau. Le dioxyde de soufre est émis durant les trois premières minutes de l'essai.

Les gaz de combustion du PU et du PU/EG contiennent également du méthane et / ou d'autres alcanes.

Enfin, il apparaît de façon très net une bande d'absorption centrée autour de 1500 cm^{-1} sur les spectres des figures I - 40 (revêtement PU) et I - 41 (revêtement PU/AP422). Celle-ci peut être attribuée à la présence de composés incluant une fonction N-H tel qu'une amine et /ou une amide. Un autre pic dans la région $1250-1300\text{ cm}^{-1}$ met en évidence la présence de liaisons C-N dans les produits volatils dégagés lors de combustion de ces deux matériaux. Par conséquent, la présence d'aniline peut être supposée dans les gaz de combustion du PU/AP422 et du PU. La formation d'une telle espèce peut s'expliquer par une réaction de dégradation d'une diamine (émise lors de la dégradation du PMDI) qui conduit à la formation d'aniline et de formaldéhyde⁷¹. Cette réaction est illustrée dans la Figure I - 43. La présence de PMDI dans les gaz de combustion peut être écartée puisque les bandes d'absorption caractéristiques de ce composé (1720 cm^{-1} (C=O) et 2270 cm^{-1} (N=C=O)) n'apparaissent pas simultanément. Ainsi, l'isocyanate va se décomposer plutôt que se volatiliser. Ceci est très important en terme de toxicité puisque les isocyanates sont des composés très dangereux⁷².

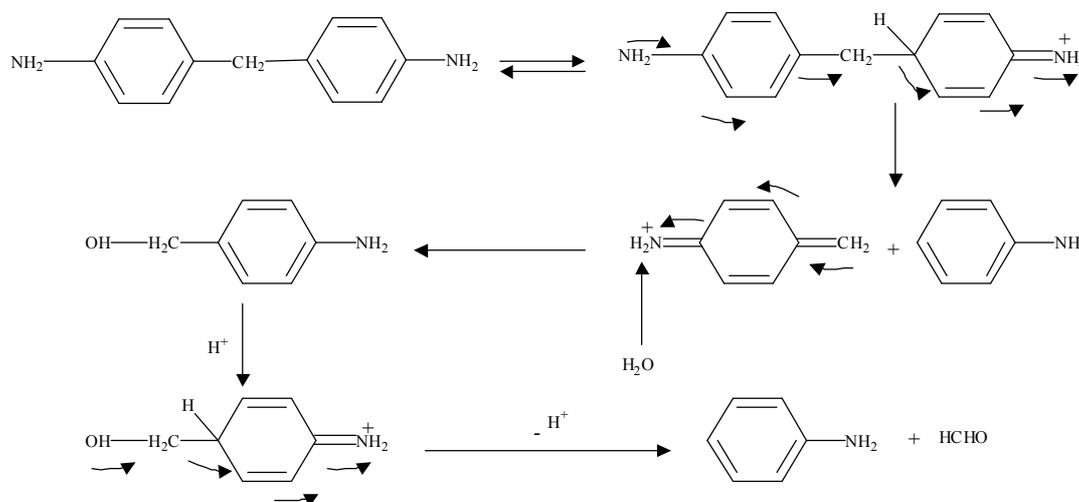


Figure I - 43 : Réaction de dégradation d'une diamine conduisant à la formation d'aniline et de formaldéhyde.

IV - 3. Couplage calorimètre à cône / IRTF

Le Tableau I - 9 rassemble les paramètres obtenus lors d'essais au calorimètre à cône sous une irradiance de 50 kW/m² effectués sur des plaques de revêtement.

La quantité de suies diminue de façon significative lorsque l'EG est ajouté au polymère. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de l'AP422. Les suies correspondent aux particules solides et liquides (éventuellement de type fullerène) en suspension dans les fumées. La répartition de la taille de ces particules est relativement large (de 0.2 nm à 20 000 nm dans les agglomérats c'est-à-dire de 4 à plus de mille atomes de carbone par particule de suie)⁷³. Seules les particules de rayon supérieur à 1000 nm sont prises en compte dans l'étude.

Tableau I - 9 : Analyse quantitative des produits de dégradation des revêtements PU, PU/AP422 et PU/EG lors d'essais au calorimètre à cône (après 10min d'essai)

Formulation	FR kg.-%	masse d'échantillon g	résidu kg.-%	CO ₂ (vol.-%)	CO (mg)	suies (g)	fumées (m ³)
PU	0	≈ 40	20	143	110	1,82	1,03
PU/AP422	40	≈ 40	50	6	16	1,85	0,63
PU/EG	15	≈ 35	30	89	120	0,74	0,31

Le polyuréthane est un polymère charbonnant naturellement. La quantité de résidu obtenu après 10 minutes d'essai est relativement faible. L'ajout de retardateur de flamme permet une augmentation de la masse résiduelle après essai. Celle-ci, très importante dans la cas du système PU/AP422 s'explique par la quantité importante d'additif inclus dans la matrice.

Le polymère vierge conduit à la formation d'une quantité de fumées plus importante que les formulations incluant les retardateurs de flamme (réduction de 40 % relatif pour le PU/AP422 et de 70 % relatif pour le PU/EG). L'émission de fumées en fonction du temps est présentée dans la Figure I - 44 pour les différents revêtements testés. Le polymère vierge développe une quantité de fumées relativement importante dans la première partie de l'essai c'est-à-dire pour un temps inférieur à 5 min. L'incorporation de graphite va conduire à une faible diminution du pic d'émission de fumées. Cependant, le temps pendant lequel elles sont émises est diminué de façon significative. Enfin, l'ajout d'AP422 va entraîner une forte diminution du pic d'émission de fumées mais une augmentation de la durée d'émission de fumées.

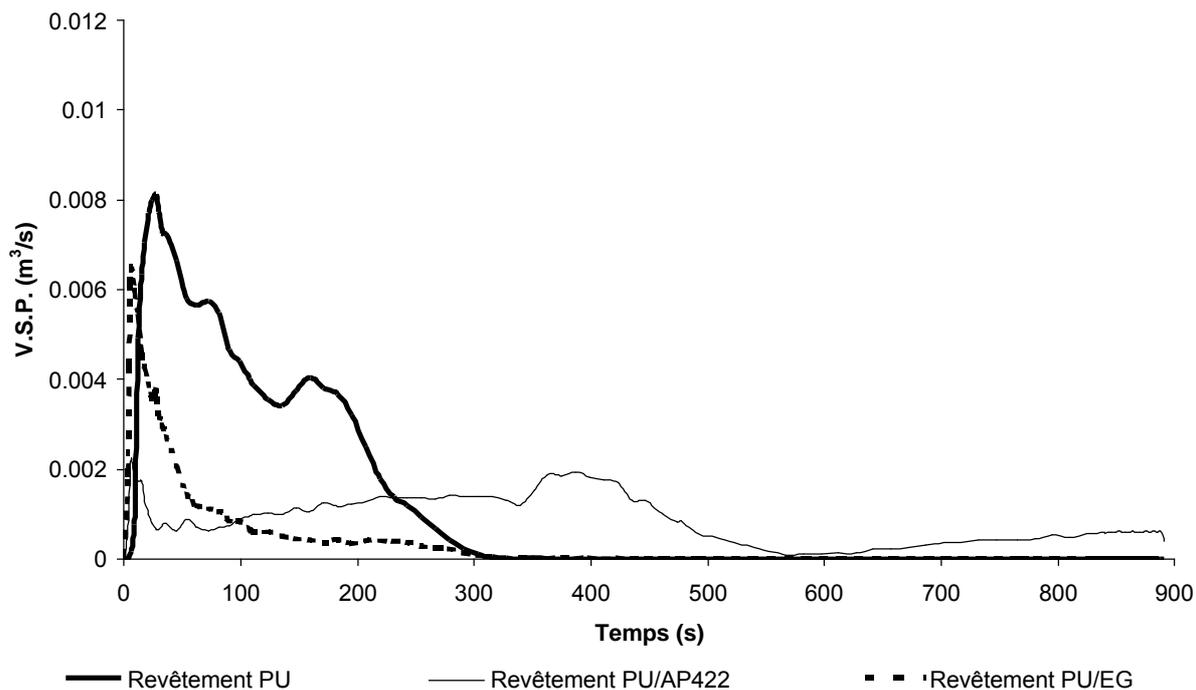


Figure I - 44 : Variation du volume de fumées en fonction du temps pour le PU et les formulations FR.

Les émissions de CO et CO₂ sont réduites de façon significative lorsque l'AP422 est ajouté au PU. Dans le cas de l'EG, la quantité de CO émis est proche de celle du polymère vierge. Considérant les émissions des oxydes de carbone en fonction du temps (Figure I - 45 et Figure I - 46), il est intéressant de noter que le pic d'émission de CO est réduit de façon identique pour les formulations PU/AP422 et PU/EG. Cependant, la formulation PU/EG va émettre du monoxyde carbone en grande quantité dans une période de post-inflammation ce qui n'est pas observé dans le cas du PU/AP422. Les temps, correspondant aux maxima des émissions de CO₂ et de CO, sont équivalents. Le dioxyde de carbone n'est plus produit après 5 minutes d'essai environ. Par conséquent, pour le PU et le PU/EG, il existe une zone de post-inflammation où la combustion se fait sans flamme et tend vers une combustion incomplète.

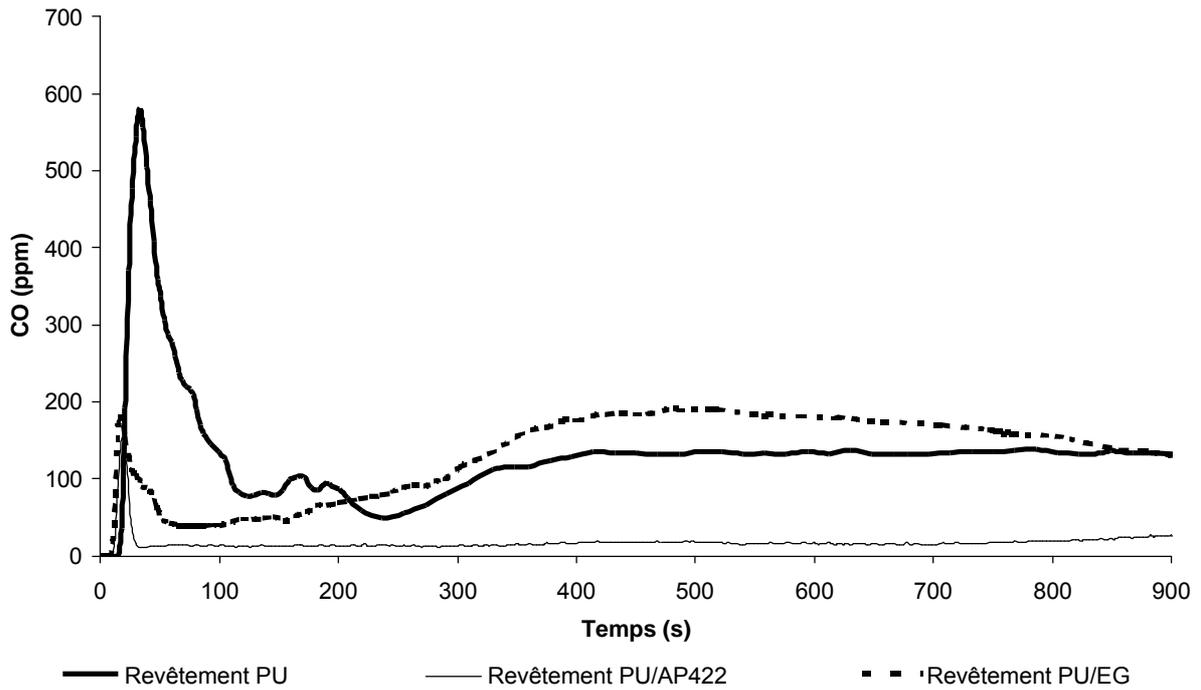


Figure I - 45 : Variation de l'émission de CO en fonction du temps pour le PU et les formulations FR

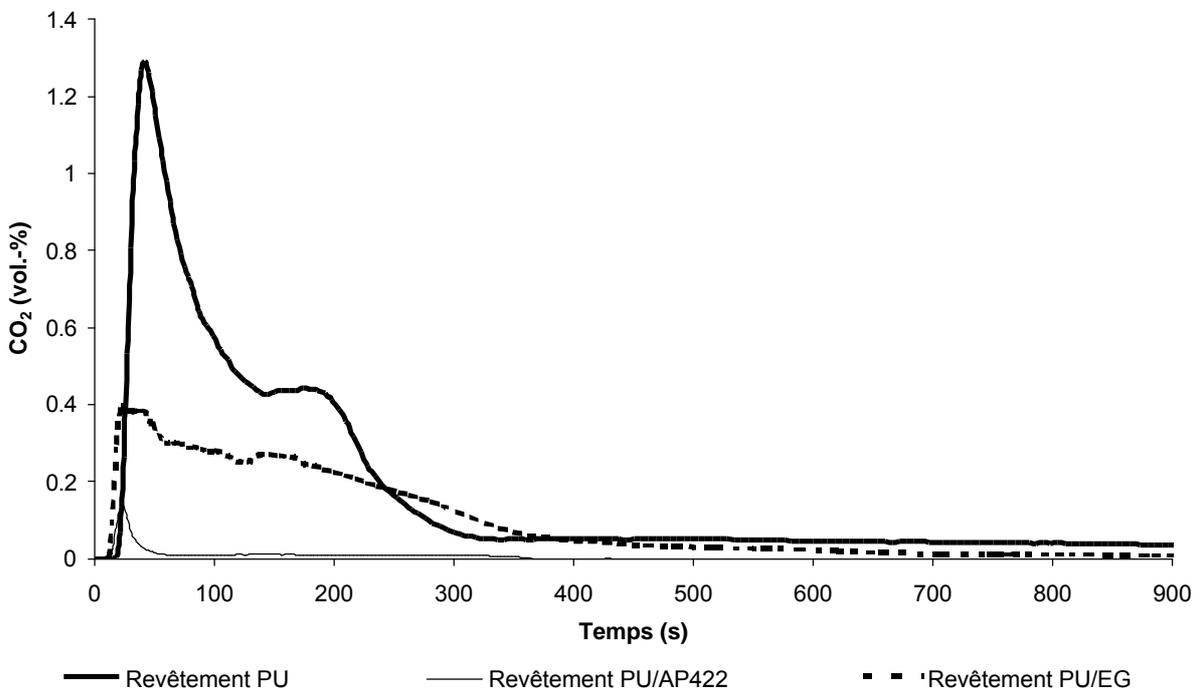


Figure I - 46 : Variation de l'émission de CO₂ en fonction du temps pour le PU et les formulations FR

La variation des spectres infra-rouge en fonction du temps des effluents gazeux collectés lors d'essais au calorimètre à cône sont présentés de la Figure I - 47 à la Figure I - 49. Les différents gaz détectés sont rassemblés dans le Tableau I - 10. Il faut noter que les gaz collectés dans les conditions du calorimètre à cône sont considérablement dilués comparés à ceux collectés dans les conditions du four tubulaire. Ainsi, seuls les gaz émis en grande quantité peuvent être détectés.

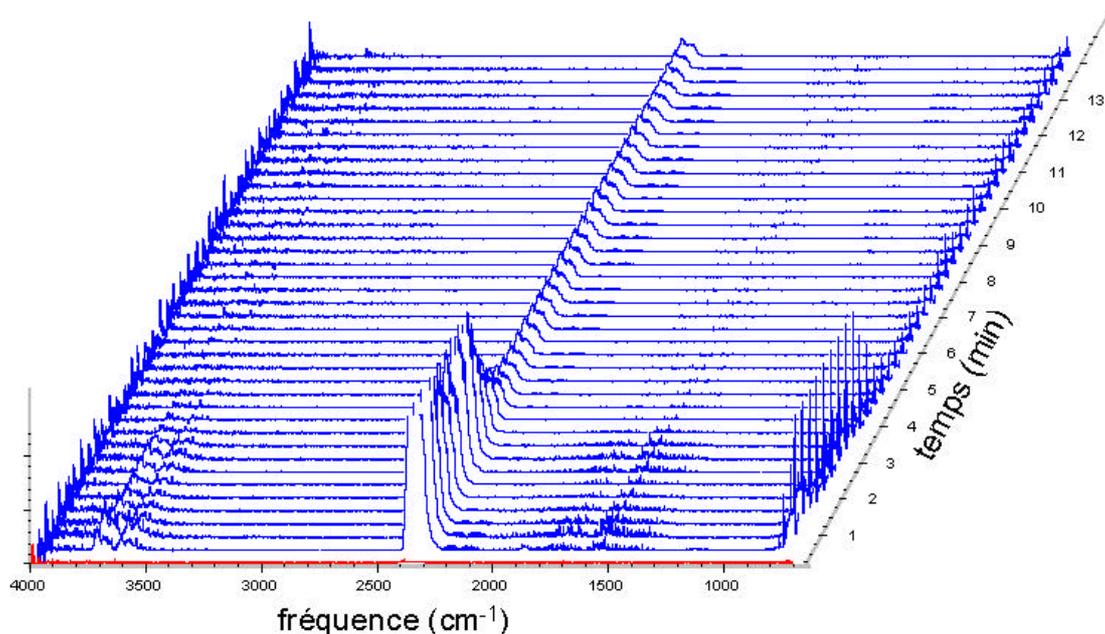


Figure I - 47 : Spectres infra-rouge en fonction du temps des effluents collectés lors d'un essai au calorimètre à cône du revêtement PU.

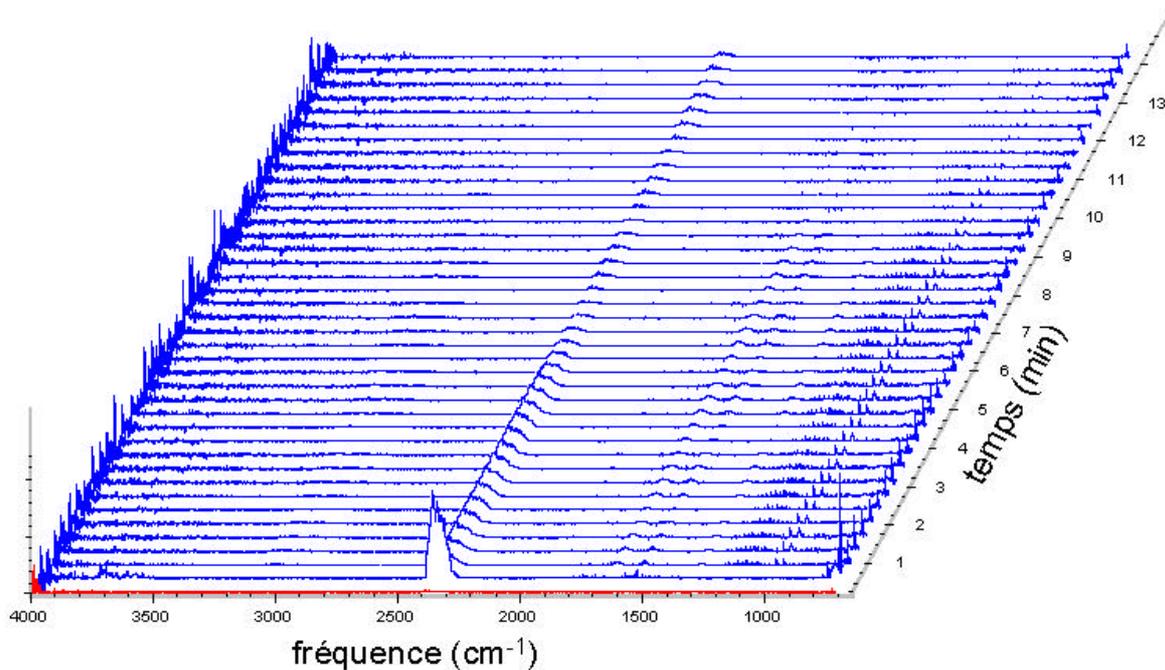


Figure I - 48 : Spectres infra-rouge en fonction du temps des effluents collectés lors d'un essai au calorimètre à cône du revêtement PU/AP422.

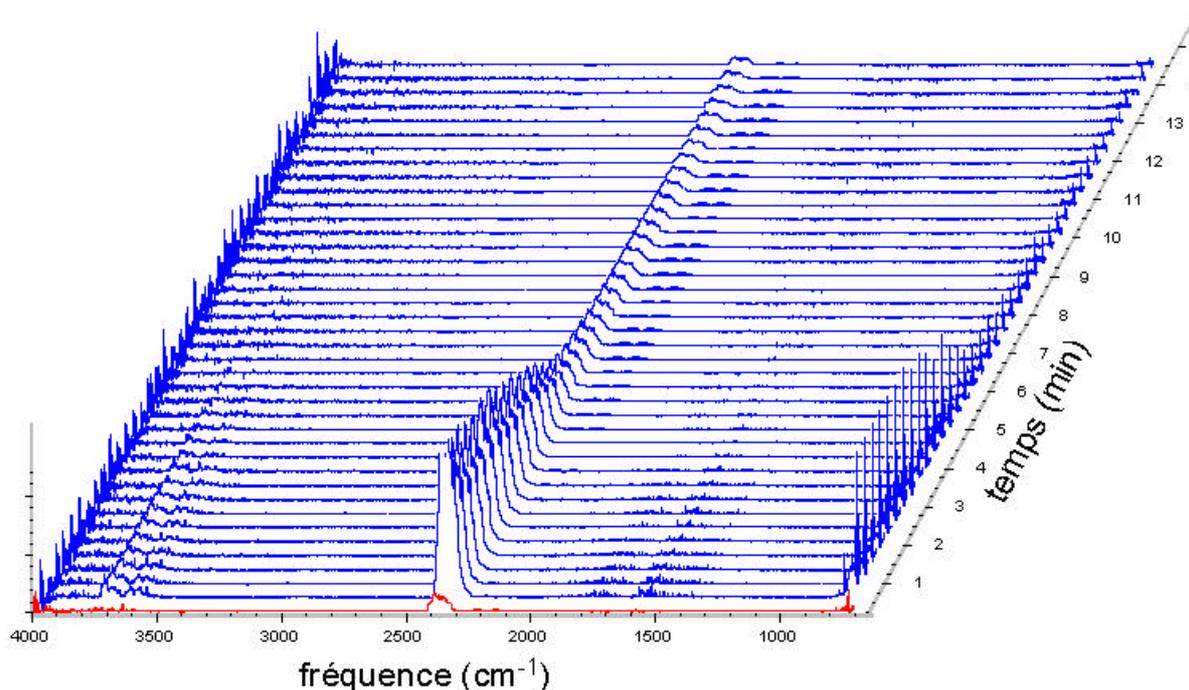


Figure I - 49 : Spectres infra-rouge en fonction du temps des effluents collectés lors d'un essai au calorimètre à cône du revêtement PU/EG.

Tableau I - 10 : Gaz détectés dans les effluents gazeux collectés lors d'un essai au calorimètre à cône (présence : **x**, présence probable : **?**)

Gaz	PU	PU/AP422	PU/EG
HCN	?	?	?
NH ₃		x	
CO ₂	x	x	x
CO	x	x	x
NO ₂		?	
NO			
Dioxane			
Formaldéhyde			
H ₂ O	x	x	x
SO ₂			?
CH ₄ , alcane			

Les spectres obtenus pour les revêtements PU et PU/EG sont similaires. Seuls le CO, le CO₂, l'H₂O et éventuellement l'HCN sont détectés. En ce qui concerne la formulation PU/AP422, des zones d'absorption supplémentaires sont observées. Elles correspondent à l'ammoniac et éventuellement au dioxyde d'azote. Comme dans le cas du four tubulaire, des bandes d'absorption sont observées autour de 1500 et 1270 cm⁻¹.

IV - 4. Conclusion

Dans cette partie de l'étude, nous nous sommes intéressés à l'analyse des effluents de combustion des revêtements polyuréthanes ignifugés ou non.

L'ajout de retardateur de flamme dans le PU permet de diminuer de façon significative l'émission de composés toxiques tel HCN ou CO lors de la dégradation du matériau. La présence d'AP422 permet également d'augmenter la stabilité thermique du matériau. La formation de suies et de fumées s'en trouve par-là même réduite. La nature des gaz émis lors de la dégradation des systèmes PU et PU/EG est voisine alors que dans le cas du PU/AP422, les effluents contiennent un mélange complexe de gaz.

V - CONCLUSION

L'étude des revêtements PU/Retardateurs de flamme prouve l'intérêt de l'ajout d'AP422 et d'EG dans le PU pour obtenir des matériaux à propriétés retard au feu aussi bien en terme d'inflammabilité, de résistance à la flamme qu'en terme d'aptitude à propager l'incendie. Le caractère isolant thermique a été mis en évidence pour les formulations contenant ces deux additifs. Ce paramètre est essentiel dans la mesure où le mécanisme d'action des systèmes intumescents et l'application finale du produit (mousse revêtue) sont basés sur ce critère.

Les variations comparées des propriétés feu en fonction du taux de charge montrent que l'efficacité du graphite est supérieure à celle du polyphosphate d'ammonium à taux de charge équivalent. Le graphite expansible présente de très bonnes propriétés feu à des taux de charge relativement faibles (de l'ordre de 10 kg.-%). En particulier, de bons résultats sont obtenus au torch test. Des propriétés satisfaisantes peuvent être obtenues pour les formulations PU/AP422 40 kg.-% et PU/EG 15 kg.-%.

L'étude des effluents gazeux collectés pour les revêtements PU, PU/AP422 40 kg.-% et PU/EG 15 kg.-% a mis en évidence l'effet positif des retardateurs de flamme en terme de toxicité (diminution de la quantité de composés toxiques, de l'émission de fumées...).

La suite de l'étude sera donc centrée sur trois systèmes :

- le revêtement PU,
- le revêtement PU/AP422 40 kg.-%,
- le revêtement PU/EG 15 kg.-%.

BIBLIOGRAPHIE

1. *The ICI Polyurethanes Book - 2nd Ed.*, G Woods Eds, Wiley Pub., Chichester pp. 1-6 (1990).
2. D Hataf. "Monographies : Polyuréthanes", *Techniques de l'ingénieur*, Volume AM2 - A 3 425, pp. 1-23 (1995).
3. RE Kirk, DF Othmer, "Urethane Polymers", *Encyclopedia of chemical technology*, Vol. 24, RE Kirk, DF Othmer, Eds., Wiley-Interscience Pub. (1997) pp. 695-725.
4. KC Frisch, "Historical developments of Polyurethanes", *60 years of Polyurethanes*. JE Kresta, EW Eldred Eds., Technomic Pub., Lancaster pp. 1-21 (1998).
5. "Polyurethanes" <http://www.psrc.usm.edu/french/urethane.htm>, School of Polymers and High Performances Materials, Unit of Southern Mississippi, Hattiesburgh (MS).
6. AJ Papa, "Flame-retarding Polyurethanes", *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Vol. 3, WC Kuryla and AJ Papa Eds., Marcel Dekker Inc. Pub., New York, pp. 1-133 (1975).
7. G Camino, L Costa, G Martinasso, *Polym. Deg. and Stab.*, 23:359-376 (1989).
8. H Siveriev, S Georgiev, G Borissov, *Eur. Polym. J.*, 26:73 (1990).
9. X Xiaoming, C Shiyuan C, L Jianzong, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45:1145-1149 (1992).
10. D Price, Y Liu, TR Hull, GJ Milnes, BK Kandola, AR Horrocks, *Polym. Int.*, 49(10):1153-1157 (2000).
11. M. Ravey, I. Keidar, Edward D. Weil, Eli M. J. *Appl. Polym. Sci.*, 68:217-229 (1998).
12. M. Ravey, Edward D. Weil, I. Keidar, Eli M. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68:231-254 (1998).
13. ED Weil, M Ravey, D Gertner, *7th Annual BCC Conference*, Stamford, CT, May 20-2, (1996).
14. RI Freudenthal, RT Henrich, *Int. J. Toxicity*, 19(2):119-125 (2000).
15. M Checchin, C Cecchini, B Cellarosi, FO Sam, *Polym. Deg. and Stab.*, 64:573-576 (1999).
16. RS Rose, "Advances in Flame Retarding Flexible Polyurethane Foam", *60 years of Polyurethanes*, JE Kresta, EW Eldred Eds., Technomic Pub., Lancaster pp 255-265 (1998).
17. CJ Hilado, WC Kuryla, RW McLaughlin, WR Proops, *J. Cell. Plastics*, 6(5):215-220 (1970).
18. G Borisov, K Troev, *Eur. Polym. J.*, 9:1077-1083 (1973).
19. HJ Piechota, *J. Cell. Plast.*, 1:186-199 (1965).
20. E Tashiev, S Shenkov, K Troev, G Borissov, L Zabski, Z Eldinski, *Eur. Polym. J.*, 24:1101-1105 (1988).
21. N Grassie, D MacKerron, *Eur. Polym. J.*, 16:113-116 (1980).
22. F Schapman, B Youssef, E About-Jaudet, C Bunel, *Eur. Polym. J.*, 36:1865-1873 (2000).
23. C Sivriev, L Zabski, *Eur. Polym. J.*, 30(4):509-514 (1994).
24. H Staendeke, Brevet européen, EU 665 251 A2 (Hoechst AG) (1994).
25. UA Pinto, LLY Visconte, J Gallo, RCR Nunes, *Polym. Deg. and Stab.*, 69:257-260 (2000).
26. SK Verma, *Research Industry*, 36:243-245 (1991).
27. Test Method for Surface Flammability of Materials Using a Radiant Heat Energy Source, ASTM E-162.
28. C Jayakody, D Myers, U Sorathia, GL Nelson, *J. Fire Sci.*, 18:430-455 (2000).

29. C Jayakody, GL Nelson, U Sorathia, S Lewandowski, *J. Fire Sci.*, 16(5):351-380 (1998).
30. HD Lutter, R Zschesche, HJ Gabbert, V Haase, K Fimmel, Brevets européens EU 0 482 507 A2 et EU 0 482 507 A3 (BASF Aktiengesellschaft) (1991).
31. U Heitmann, H Rossel, Brevet allemand, DE 39 09 017 C1 (Metzeler Schaum GmbH) (1990).
32. U Heitmann, , H Rossel, Brevet européen, EU 0 450 403 A3 (Metzeler Schaum GmbH) (1991).
33. R William, H Bell, Brevet anglais, UK 2 168 706 A (Dunlop Limited) (1986).
34. WR Wallace, RJ Baumforth, Brevet anglais, UK 2 299 584 A (Kay-Metzeler Limited) (1996).
35. P Haas, H Hettel, Brevet européen, EU 0 337 228 (Bayer AG) (1989).
36. P Schafhautl, *J. Für Praktische Chemie.*; 21:155 (1841).
37. F Kang, TY Zhang, Y Leng, *J. Phys. Chem. Solids*, 6-8:889-892 (1995).
38. F Kang, Y Leng, TY Zhang, *J. Phys. Chem. Solids*, 6-8:883-888 (1996).
39. F Kang, TY Zhang, Y Leng, *Carbon*, 35(8):1167-1173 (1997).
40. H Zabel, SA Solin, *Graphite Intercalation Compounds I - Structure and dynamics*, H Zabel, SA Solin Eds., Springer-Verlag Pub., Berlin, pp. 1-3 (1990).
41. LB Ebert, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 6:82-211 (1976).
42. H Selig, LB Ebert, "Graphite intercalation compounds", *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry*, Vol. 23, Academic Press Inc. Pub. , pp. 289-290.
43. "Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like-combustion of plastics (Oxygen Index)", ASTM D2863/77, Philadelphia, 1977.
44. V Babrauskas, *Fire and Materials*, 8(2):81-95 (1984).
45. W Thornton, *Philosophical Magazine and J. of Science*, 33:116 (1917)
46. C Huggett, *Fire and Materials*, 4(2):62-65 (1980).
47. SJ Grayson, *Heat Release in Fire*, Babrauskas V. et Grayson S.J. Eds, Elsevier Applied Science Pub., London (1992).
48. "Essais de comportement au feu - Analyse de gaz de pyrolyse et de combustion - Méthode au four tubulaire." Norme française NF X 70-100, Afnor Ed., Paris (1986).
49. VS Mamleev, KM Gibov "Modelling fire retardant intumescent polymeric materials", *Fire Retardancy of Polymers - The Use of Intumescent*, M LeBras, G Camino, S Bourbigot, R Delobel Eds., The Royal Society of Chemistry Pub., Cambridge (UK), pp. 113-128 (1998).
50. DM Thomas, *Proceedings of the Symposium on Occupational Health and Hazards of the Fire Service*, Notre Dame University, South Bend, Indiana (1971).
51. PC Bowes, *Ann. Occup. Hyg.* 17:143-157 (1974).
52. WD Wolley, *J. Macromol. Sci. Chem. A*, 17(1):1 (1982).
53. P Bulman, J Reynolds, *NIST will lead study on dangers of fire smoke*, NIST 99-11 Gaithersburg (1999).
54. MM Birky, BM Halpin, YH Caplan, RS Fisher, JM McAllister, AM Dixon, *Fire and Material*, 3:211-217 (1979).
55. SD Christian, TJ Shield, *J. Fire Sci.*, 18:308-324 (2000).
56. J Triolet, *Cahiers de notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail*, 176:59-90 (1999).

57. M Akalin, AR Horrocks, D Price, *J. Fire Sc.* 6:333-347 (1988).
58. R. Delobel, M Le Bras, N Ouassou, F Alistiqsa, *J. Fire Sc.*, 8:85-108 (1989).
59. EG Hartzell "The combustion Toxicology of Polyurethane Foams" *Polyurethanes World Congress*, 24-26 Sept. 1991, pp. 40-51 (1991).
60. M Paabo, BC Levin, *Fire and Material*, 11:1-29 (1987).
61. RM Herrington, *J. Fire Flamm.*, 10:308-325 (1979).
62. M Elomaa, L Savaranta, E Mikkola, R Kallonen, A Zitting, CAP Zevenhoven, M Hupa, *Critical reviews in biochem. and molecular biol.*, 27(3):137-197 (1997).
63. Y Alarie, R Menon, F Esposito "Role of hydrogen cyanide in human deaths in Fire", *Fire and Polymers*, Chap.3, GL Nelson Ed., Hardcover, American Chemical Society Symposium Series 425, pp. 21-34 (1990).
64. P Quenel, D Zmirou, S Medina, A Le Tertre, F Balducci, Y Le Moullec, P Ritter, T Barumandzadeh "Impact sur la santé de la pollution atmosphérique en milieu urbain : synthèse des résultats de l'étude APHEA (Air Pollution and Health : European Approach)", *Bulletin Epidémiologique Hebdomadaire* (1998).
65. J Austian "Toxicological aspects of flammability and combustion" *Treatise on the flammability characteristics of polymeric material*, IN Einhorn et JD Seader Eds., Program Design Inc. Pub., Cleveland (1971).
66. EJ Bair, *Introduction to Chemical Instrumentation - Electronic Signals and Operation*, EJ Bair Ed., McGraw-Hill Book Company Pub., New York, pp. 36-45 (1962).
67. K Kriss-Eross "Analytical Infrared Spectroscopy", *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol 6, G Svehla Ed., Elsevier Scientific Pub., New York, pp. 211-386 (1976).
68. I Fleming, DH Williams, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, P Sykes, Ed., H McGraw Pub., London, pp. 40-77 (1966).
69. Georgia State Crime Lab Sample Library.
70. KT Paul, "Use of FTIR to Analyse fire gases from burning polyurethane foams" *Cellular Polymers III conference*, 27/28 avril 1995, Coventry (UK).
71. N Grassie, M Zulfiqar "The effect of the fire retardant ammonium polyphosphate, on the thermal degradation of a polyurethane", *Developments in Polymer Stabilization*, Vol. 1, G. Scott Ed., Applied Science Pub., Londres, pp. 197-217 (1978).
72. GMF Jeffes, H Sand, *Cellular Polymers*, 3:401-409 (1984).
73. M Le Bras, D Price, S Bourbigot, "Smoke Development", *International Plastics Flammability Handbook*, J Troitzsch, S Bourbigot, M Le Bras, Eds., Hanser Pub., New York, sous presse.
74. M Bugajny, M LeBras, S Bourbigot, F Poutch, JM Lefevre, *J. Fire Sci.*, 17:494-513 (1999).

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA
DEGRADATION THERMIQUE

CHAPITRE II : ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE

INTRODUCTION

Le comportement au feu des matériaux dépend des processus chimiques qui interviennent au cours de leur dégradation thermique. En effet, ce sont les petites molécules libérées au cours de la dégradation du polymère qui vont s'enflammer au contact de l'air lorsque leur concentration ainsi que la température atteignent des valeurs limites. L'exothermicité de la réaction va permettre un maintien de la combustion. Ce modèle de dégradation a été largement décrit dans la littérature¹. Pour que cette combustion se déroule, trois éléments doivent être présents:

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

Lorsque l'un de ces paramètres est modifié (diminution de la quantité de combustibles, diminution de la chaleur...), la combustion peut être fortement ralentie.

Il est généralement admis que les gaz combustibles sont émis avant l'ignition via une pyrolyse², la pyrolyse étant une réaction de décomposition endothermique du matériau due à une élévation de température sans oxydation. Les réactions d'oxydation présentent également une grande importance notamment dans les conditions de flamme. En effet, elles deviennent prédominantes au point d'inflammation, dans des conditions turbulentes, lorsque l'évaporation de gaz diminue ou encore au moment de l'extinction c'est-à-dire lorsque la concentration en oxygène à la surface de l'échantillon augmente.

Ainsi il est important de bien connaître le mécanisme de dégradation d'un polymère lorsque l'on étudie ses propriétés feu et ce, sous atmosphère oxydante ou non.

Dans l'étude de la dégradation des polymères, différentes techniques expérimentales ont été décrites. Elles consistent généralement en un suivi de la masse et/ou de l'émission des produits volatils de dégradation en fonction de la température. Elles sont regroupées sous le nom d'analyses thermiques. L'analyse thermogravimétrique (TGA), la TVA (*thermal volatilisation analysis*) et l'analyse enthalpique différentielle (DSC i.e. *differential scanning calorimetry*) s'avèrent être des techniques de choix dans l'étude de la dégradation des polymères.

La thermogravimétrie vraie est l'association de la pesée en continue de substances participant à une réaction donnée avec une variation linéaire de la température en fonction du temps³. Dans la TVA⁴, la pression en produits volatils est mesurée de façon continue dans un système placé sous vide. Dans cette technique, les produits de dégradation peuvent être directement analysés. Ceci est important dans la mesure où l'élucidation du mécanisme

de dégradation d'un polymère passe généralement par une identification des produits de décomposition. Le principe de la DCS est un peu plus complexe. Il s'agit de mesurer la puissance calorifique qu'il faut fournir à un échantillon et une référence placés dans un four pour les maintenir à la même température. La surface des pics observés sur des courbes enregistrées en fonction du temps ou de la température avec une vitesse de chauffage constante est donc proportionnelle à l'énergie dégagée par le phénomène.

Ces techniques sont complémentaires. La TVA et l'ATG ne donnent des informations que sur les réactions qui engendrent une libération de produits volatils c'est-à-dire en d'autres termes une perte de masse. Cependant au cours de la dégradation, il peut se produire des modifications importantes du polymère sans pour autant engendrer une perte de masse. Par exemple, dans le polystyrène, une diminution importante de la masse moléculaire est observée à 200°C sans qu'aucun produit volatil ne soit émis avant 280°C.

Ainsi, dans cette partie de l'étude, ces techniques seront utilisées dans le but d'étudier la stabilité thermique ainsi que le mécanisme de dégradation du revêtement polyuréthane dans des conditions de pyrolyse et dans des conditions de dégradation thermo-oxydante.

D'autre part, l'introduction de retardateur de flamme peut entraîner une modification importante du mécanisme de dégradation du polymère. Cette modification du processus de décomposition thermique peut être responsable du caractère ignifuge d'un matériau. En effet, nous avons précédemment rappelé que les gaz combustibles sont émis avant l'ignition via une dégradation thermique. Cette étape constitue une étape limitante dans le cycle de combustion d'un matériau. Par conséquent, si la concentration en combustibles décroît et/ou si leur nature varie, alors l'inflammabilité du matériau s'en trouve modifiée. Ainsi, il est important de déterminer l'effet des retardateurs de flamme sur le mode de dégradation du polyuréthane. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons donc également aux formulations qui ont montré des performances feu intéressantes dans le chapitre 1 c'est-à-dire à la formulation PU/AP422 40 kg.-% dans un premier temps puis dans une second temps à la formulation PU/EG 15 kg.-%.

I - MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - 1. Formulation et mise en œuvre

Les matières premières utilisées sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre précédent. Les matériaux seront appelés :

- PU : revêtement polyuréthane,

- PU/APP : revêtement PU/AP422 40 kg.-%,
- PU/EG : revêtement PU/EG 15 kg.-%.

I - 2. Thermal Volatilisation Analysis

La *thermal volatilisation analysis* (TVA) est une technique qui a été développée à l'université de Glasgow par Dr I.C. McNeill^{3,5-6}. Elle est largement utilisée dans l'étude de la stabilité thermique et des mécanismes de dégradation des polymères⁷⁻⁹.

La TVA permet une analyse des différents produits de dégradation suivant trois fractions:

- les produits volatils,
- les produits volatils à la température de dégradation mais qui se condensent à température ambiante encore appelés condensats,
- le résidu.

Cette méthode permet d'avoir des informations sur les étapes de dégradation des polymères ainsi que sur les températures seuil auxquelles s'effectuent ces étapes.

La méthode consiste à suivre en continue la pression dans une enceinte initialement placée sous vide. Les gaz émis au cours de la dégradation sont évacués de façon continue à l'aide d'une pompe placée en bout de ligne (Figure II - 1). Les mesures sont effectuées en fonction de la température.

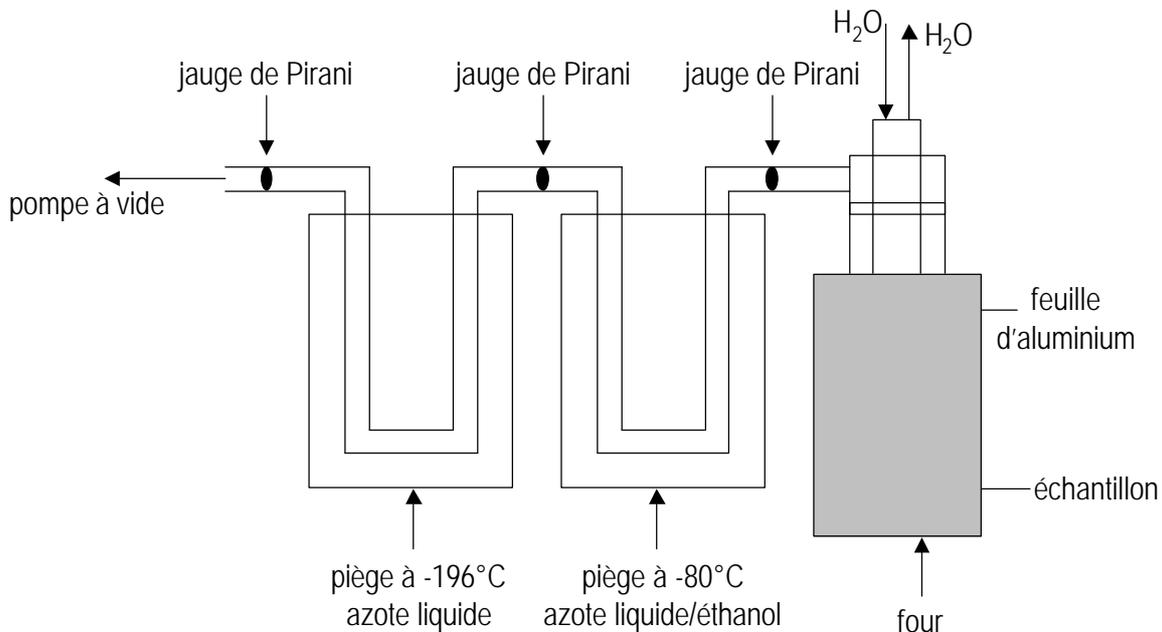


Figure II - 1 : Représentation schématique de la TVA (Thermal Volatilisation Analysis).

Un échantillon (de l'ordre de 50 mg) placé dans une nacelle en verre est soumis à un gradient de température de 10°C/min sur la gamme 20-500°C. La pression du système est

suivie en fonction de la température à l'aide de jauges de Pirani. Dans ce type de jauge, le tube contient un fil conducteur chauffé par un courant électrique constant; la température maximale atteinte par le fil est limitée par les pertes de chaleur dues à la conduction et à la convection dans le gaz; ces pertes augmentent avec la pression.

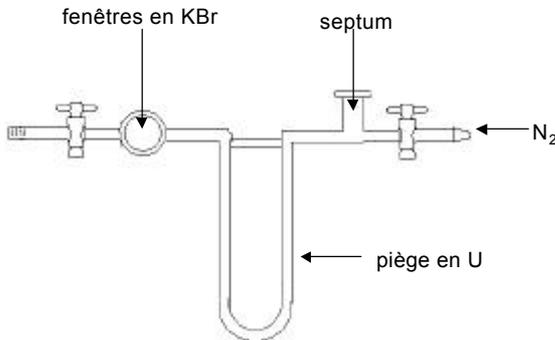


Figure II - 2 : Cellule permettant l'analyse directe des gaz.

Les gaz émis au cours de la dégradation sont piégés successivement à -80°C (par un mélange azote liquide / éthanol) et à -196°C (azote liquide). Ils sont collectés dans une cellule en quartz spéciale permettant une analyse par infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) directe (Figure II - 2). Les condensats sont récoltés sur une

feuille d'aluminium placée sur un piège dans lequel circule de l'eau à température ambiante. Ce piège est placé au-dessus de l'échantillon (Figure II - 1).

I - 3. Unité de pyrolyse

La pyrolyse des échantillons (de l'ordre de 100 à 200 mg de revêtement) est effectuée dans une nacelle en verre ouverte placée dans l'unité de pyrolyse présentée dans la Figure II - 3.

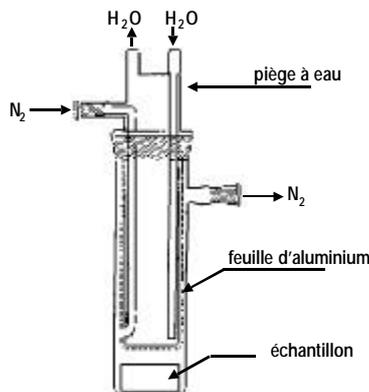


Figure II - 3 : Unité de pyrolyse.

L'unité est placée dans un four sous courant d'azote et la pyrolyse est effectuée dans des conditions isothermes aux températures caractéristiques de décomposition des matériaux. Une feuille d'aluminium est placée autour d'un piège dans lequel circule de l'eau afin de piéger les condensats. Les gaz de dégradation sont piégés à l'azote liquide et analysés dans la même cellule que celle présentée pour la TVA (Figure II - 2).

I - 4. Analyse Infra-Rouge à Transformée de Fourier

Les résidus collectés au cours des différentes analyses (TVA, pyrolyse) sont réduits en poudre puis broyés dans du KBr. Une pastille est réalisée sous 10 T pendant 1 min. Les condensats sont analysés entre des disques de KBr. Les gaz sont analysés dans la cellule spéciale précédemment décrite (Figure II - 2).

Les spectres IR ont été enregistrés dans la gamme spectrale 400-4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer FTIR 2000, spectromètre connecté à un programme d'acquisition de données Grams Analyst 2000 Perkin Elmer. Sur chaque spectre, les valeurs des maximums d'absorption caractéristiques des matériaux seront indiquées.

I - 5. Analyse Thermogravimétrique

Les manipulations sont effectuées en utilisant un ensemble d'analyse thermogravimétrique Setaram constitué:

- d'un module TG 92 avec microbalance B 92,
- d'un four toutes atmosphères 1600°C,
- d'un dispositif de balayage de gaz porteur,
- de circuits gaz et vide de protection du résistor.

Les analyses sont réalisées avec une vitesse de chauffe de 10°C/min de 20°C à 800°C, sous flux d'air synthétique ou d'azote (Air Liquide) avec un débit de $5.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ (mesuré dans des conditions standard, à 25°C). Les échantillons, d'une masse de l'ordre de 10.10^{-6} kg , sont placés dans des nacelles ouvertes en silice.

Il est possible de tracer la courbe de différence des masses résiduelles d'une formulation en fonction de la température. Elle représente la différence entre l'ATG expérimentale de la formulation considérée et l'ATG déduite des ATG des différents constituants du mélange pondérées par leur concentration en considérant que la dégradation de chaque composant est indépendante de celles des autres composants. Elle permet de mettre en évidence d'éventuelles réactions existant entre les différents constituants d'une formulation.

La différence des masses résiduelles est calculée de la façon suivante :

$$\Delta(M(T)) : \text{différence de masses résiduelles} : \Delta(M(T)) = M_{\text{exp}}(T) - M_{\text{theo}}(T).$$

avec :

$M_{\text{exp}}(T)$: masse résiduelle du matériau FR enregistrée en fonction de la température T,

$M_{\text{theo}}(T)$: masse résiduelle du matériau calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de la matrice polymère et de l'additif en fonction de T et pondérées par leurs concentrations :

$$M_{\text{theo}}(T) = (1-x) \times M_{\text{poly}}(T) + x \times M_{\text{add}}(T)$$

avec :

x : taux de charge (kg.-%) en additifs.

$M_{\text{poly}}(T)$: masse résiduelle du polymère enregistrée en fonction de T,

$M_{\text{add}}(T)$: masse résiduelle de l'additif enregistrée en fonction de T.

I - 6. Differential Scanning Calorimetry

Les mesures de DCS sont effectuées à l'aide d'un calorimètre différentiel Setaram DS92 connecté à un contrôleur CS32.

Les analyses sont réalisées avec une vitesse de chauffe de 10°C/min de 20°C à 80°C, sous flux d'azote (Air Liquide) avec un débit de $5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (mesuré dans des conditions standard, à 25°C). Les échantillons, d'une masse de l'ordre de $10 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$, sont placés dans des nacelles en aluminium fermées par un couvercle embouti

II - ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU PU

Le mécanisme de dégradation du PU a déjà été étudié. Cependant, comme cité en Annexe, celui-ci est étroitement lié à la composition chimique du PU (type de polyol, d'isocyanate, rapport NCO/OH...) et peut varier de façon importante. C'est pourquoi, il est intéressant d'étudier le mécanisme de dégradation du revêtement PU qui fait l'objet de cette étude.

II – 1. Analyse enthalpique du revêtement PU

L'analyse DSC va nous renseigner sur les modifications du polymère qui se produisent avant sa décomposition en produits volatils. Le thermogramme obtenu est présenté dans la Figure II - 4.

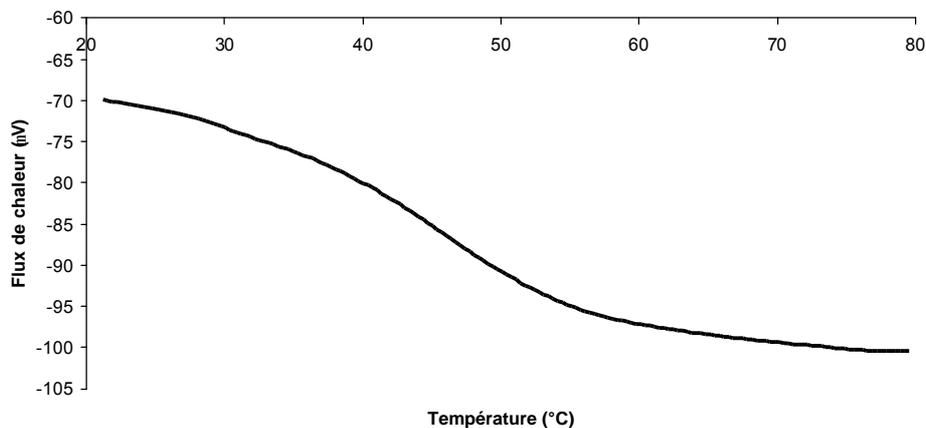


Figure II - 4 : Thermogramme du PU (sous azote, 10°C/min).

Le comportement observé est caractéristique de la transition vitreuse T_g (variation de la chaleur spécifique). La transition vitreuse marque la frontière entre deux états fondamentaux: l'état vitreux dur et cassant et l'état caoutchoutique. Cette transition est d'autant plus apparente que le polymère est amorphe. Elle entraîne des modifications sensibles du

comportement mécanique et physique du matériau. Elle est de l'ordre de 46°C dans le cas du polymère vierge.

II - 2. Analyse thermogravimétrique du revêtement PU

Les courbes thermogravimétriques (TG) du PU sous air et sous azote ainsi que leur dérivée sont présentées dans la Figure II - 5. Ces courbes mettent en évidence l'effet de l'oxygène sur la dégradation du polymère. La pyrolyse et la dégradation thermo-oxydante sont identiques jusqu'à 330°C c'est-à-dire jusqu'à une perte de masse de 20 kg.-%. Ensuite, entre 330 et 530 °C, l'oxygène va permettre un maintien de la masse du matériau. A plus haute température ($T > 530^{\circ}\text{C}$), il se produit une oxydation sévère du matériau qui conduit à sa dégradation complète au-delà de 700°C. La pyrolyse du PU se déroule en trois étapes successives. L'étape majeure de décomposition a lieu entre 220 et 450°C avec une vitesse de dégradation maximale à 330°C. Un résidu relativement stable est alors produit. Il se dégrade dans une deuxième étape entre 450 et 610°C avec un maximum à 530°C puis dans une dernière étape de façon plus lente au-dessus de 610°C. La pyrolyse du PU n'est pas complète à 800°C (masse résiduelle de l'ordre de 35 kg.-%).

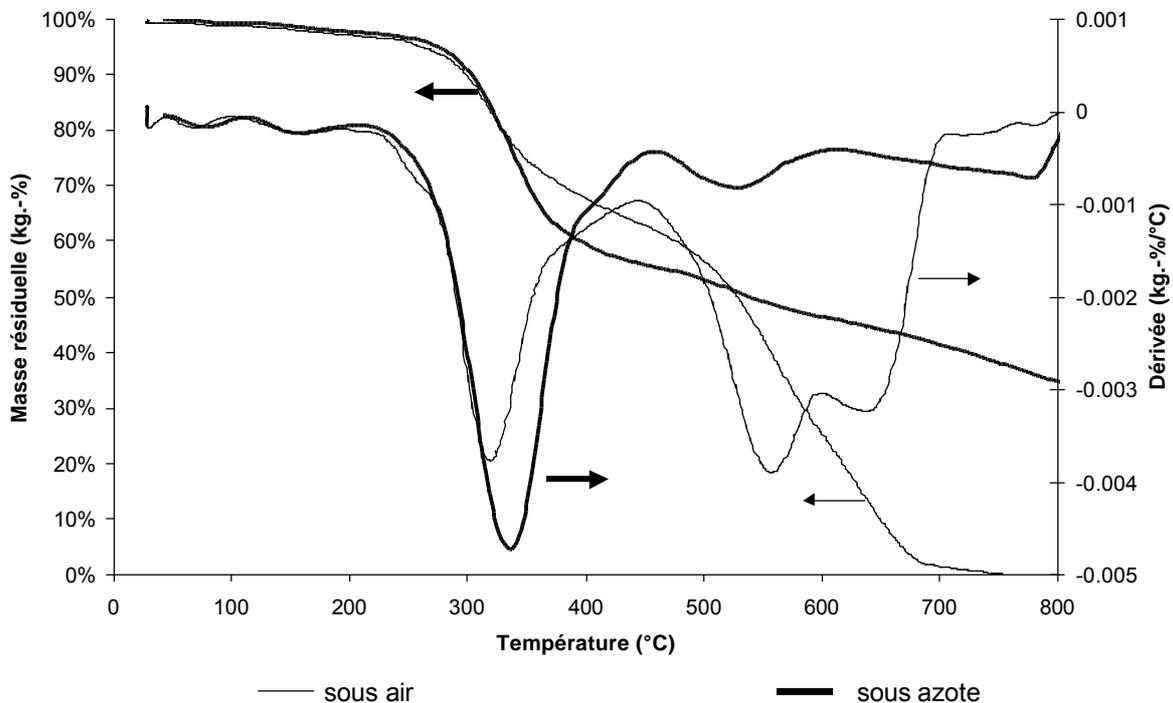


Figure II - 5 : Courbes TG du PU (10°C/min).

Sous atmosphère oxydante, la dégradation se produit également en trois étapes dans les mêmes intervalles de température mais avec des pertes de masse différentes. En particulier, au cours de la seconde et de la troisième étapes, la vitesse de dégradation sous air est largement supérieure à celle rencontrée sous azote.

L'analyse thermogravimétrique a fourni des renseignements intéressants quant aux températures caractérisant la décomposition du PU. Cependant, elle ne donne pas accès aux processus chimiques qui interviennent dans chacune des étapes de décomposition. C'est pourquoi nous allons tenter maintenant à l'aide de la TVA de les élucider.

II - 3. Etude de la pyrolyse du revêtement PU

Les courbes de TVA sont présentées dans la Figure II - 6. Les produits volatils sont émis à partir de 250°C et les courbes présentent un maximum à 360°C. Une bonne corrélation entre les résultats de l'ATG sous azote et la TVA est observée. Il faut cependant noter que les conditions expérimentales varient d'une technique à l'autre puisque la TVA a lieu sous vide alors que l'ATG s'effectue sous azote.

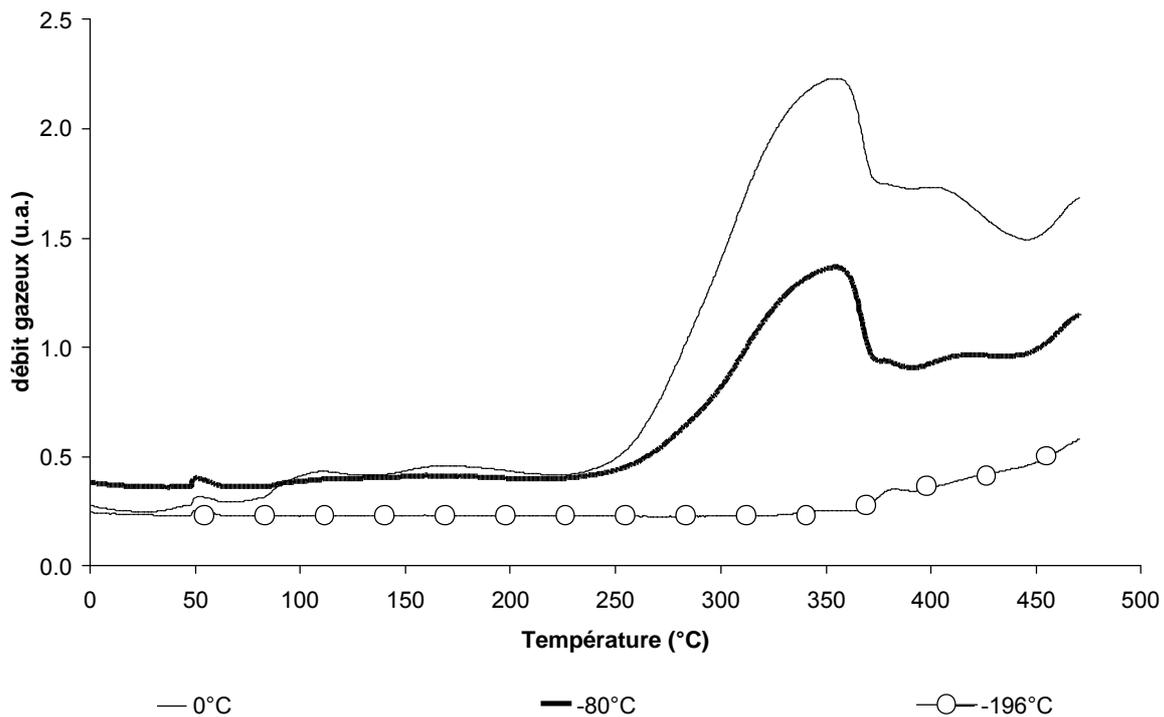
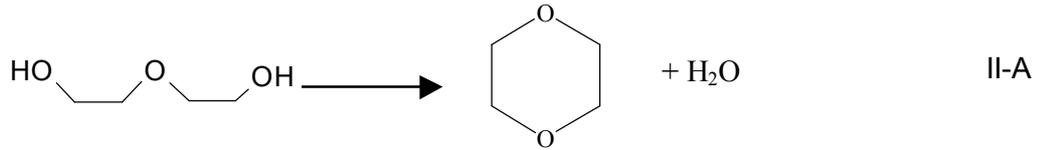


Figure II - 6 : TVA du PU (10°C/min) suivant la température du piège.

Les spectres infra-rouge (IR) des différentes fractions collectées au cours de l'expérience TVA sont présentés dans la Figure II - 7. Les principaux constituants de la fraction gazeuse sont le CO₂ et l'eau. L'apparition de pics à 1133 et 880 cm⁻¹ peut être attribuée à la présence de dioxane dans les gaz de combustion. Ce composant peut, entre autre, provenir de la condensation du diéthylène glycol constituant le polyol (II-A).



Les produits condensables correspondent quant à eux essentiellement à un mélange de monomères. Il est ainsi possible de proposer, que la dépolymérisation est l'étape majeure de décomposition du PU.

Le spectre du résidu obtenu à 500°C est assez mal défini. Cependant, des pics d'absorption sont observés à 1640, 1515 et 710 cm^{-1} . Ils peuvent être attribués respectivement à la fonction urée et à la structure aromatique. Des informations complémentaires sont nécessaires pour mieux identifier les constituants du résidu et mieux comprendre le mécanisme de formation de ceux-ci. C'est pourquoi, nous allons à présent utiliser l'unité de pyrolyse afin de reproduire chaque étape de dégradation et ainsi tenter de mieux comprendre les réactions de dégradation mises en jeu.

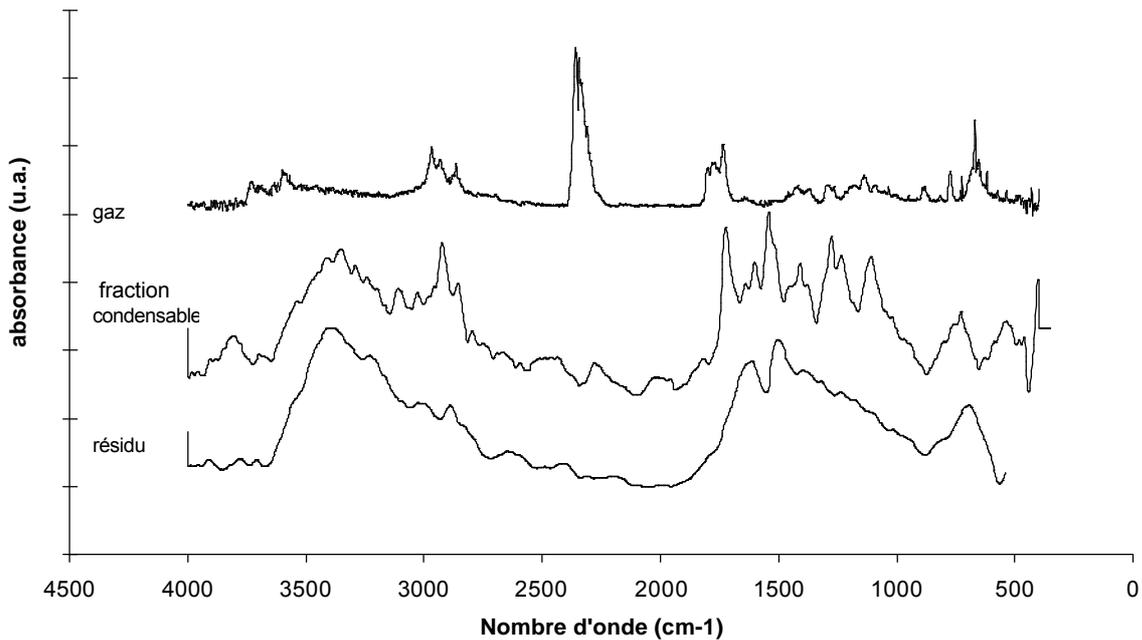


Figure II - 7 : Spectres IR des fractions collectées au cours de la TVA du revêtement PU (10°C/min).

Chaque étape de dégradation observée lors de l'analyse thermogravimétrique est reproduite dans des conditions isothermes (Tableau II - 1) à l'aide de l'unité de pyrolyse.

Tableau II - 1: Etude de la pyrolyse du revêtement PU

Etape de dégradation	ATG sous N ₂ (10°C/min entre 20°C et 800°C)			Pyrolyse (isotherme)	
	Δ T, °C	pic, °C	perte de masse, kg.-%	température, °C	temps, min
1	220-450	334	44,5	330	40
2	450-610	530	9,5	440	60
3	610-800	/	11,0	550	70

La comparaison des spectres IR du PU et du résidu obtenu après la première étape de dégradation (Figure II - 8) met clairement en évidence la rupture des liaisons uréthanes puisque l'intensité des pic d'absorption situés à 3330, 1720 et 1070 cm⁻¹ diminue de façon significative. La bande située à 2270 cm⁻¹ correspondant à l'isocyanate résiduel n'est plus observée. D'autres bandes apparaissent autour de 2120-2100 et 1640 cm⁻¹. Elles peuvent être attribuées respectivement aux fonctions carbodiimides et urées. Les bandes attribuables aux fonctions ester et éther du polyol (respectivement à 1250 et 1110 cm⁻¹) sont préservées. Le polyol est donc peu affecté lors de la première étape de dégradation.

Le CO₂ est le gaz majoritairement dégagé au cours de cette première étape.

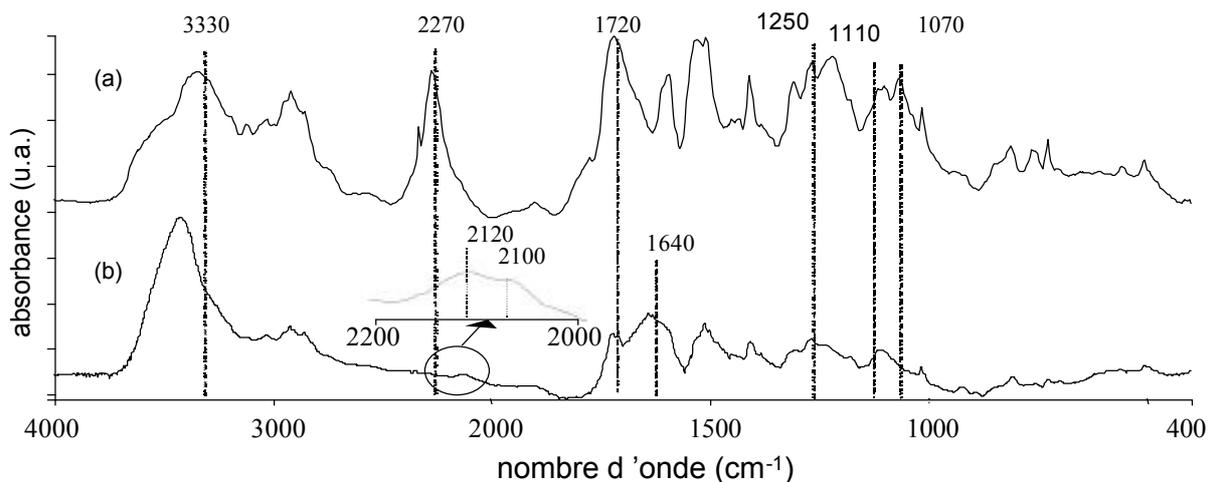


Figure II - 8 : Spectres IR du PU (a) et du résidu obtenu après la première étape de dégradation (b) (pyrolyse).

Les condensats présentent un spectre IR proche de celui du matériau original (Figure II - 9). Cependant, nous n'y détectons pas d'isocyanate libre (2270 cm⁻¹). Par conséquent, cette fraction correspond à des fragments de chaînes de polymère.

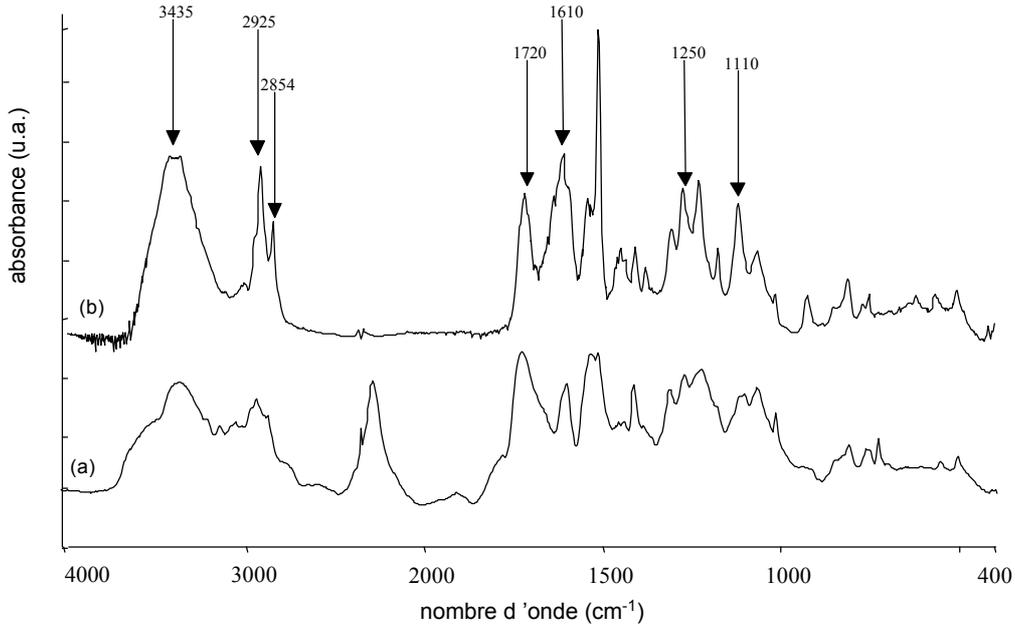
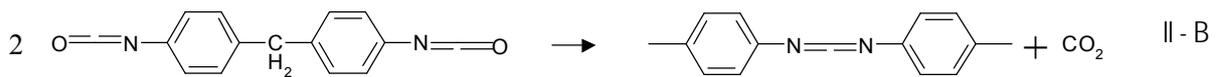
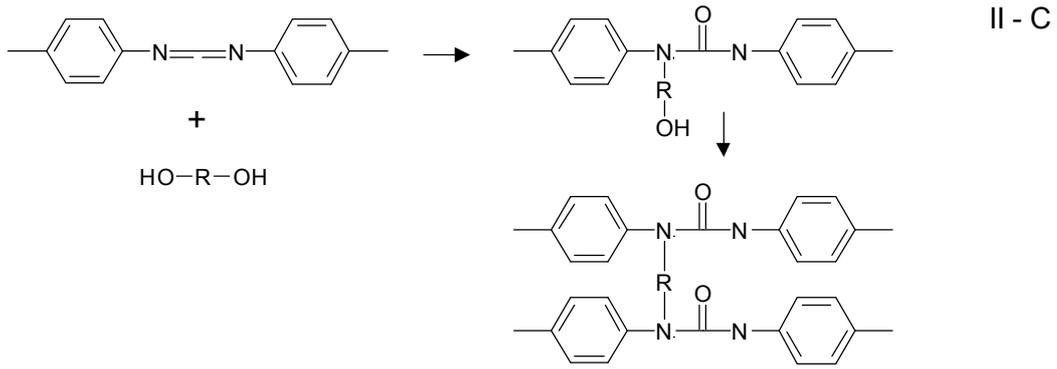


Figure II - 9 : Spectres IR du PU (a) et des condensats (b) issus de la première étape de dégradation du PU (pyrolyse).

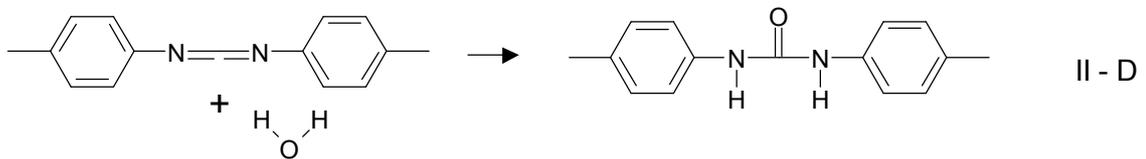
Ces résultats montrent que, dans une première étape, il y a rupture des liaisons uréthanes. Ainsi, la dépolymérisation conduisant à la libération du polyol et de l'isocyanate ayant donné naissance au PU est la réaction prédominante de la première étape de dégradation du PU. Ceci est en accord avec les études précédemment publiées¹⁰⁻¹⁴. Les isocyanates libérés au cours de cette réaction, ainsi que les isocyanates libres initialement présents dans le matériau, peuvent ensuite réagir suivant une réaction de dimérisation et ainsi conduire à la formation de CO₂ et de carbodiimide (II – B).



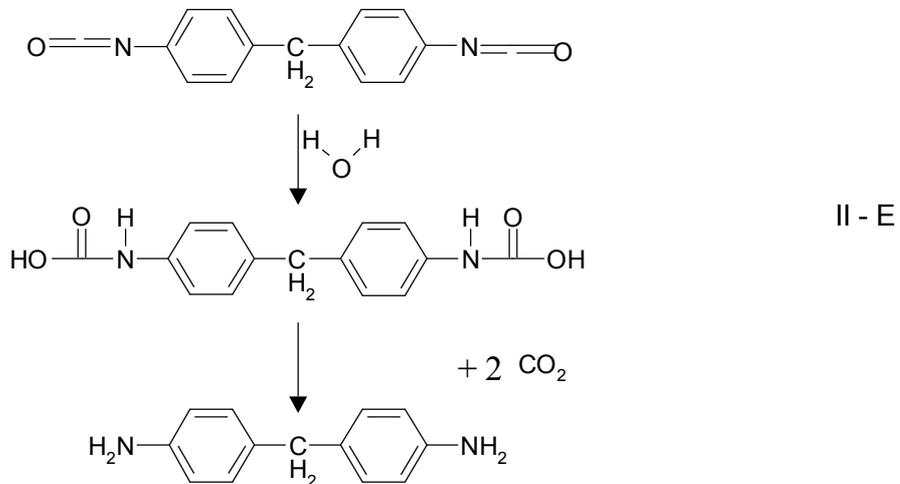
Ce dernier peut ensuite engendrer des réactions secondaires avec l'alcool présent et conduire à la formation d'un composé contenant une fonction urée (II- C). Une réaction similaire a préalablement été proposée avec l'eau (II – D)¹⁰.



Puisque le polyol libéré au cours de la dépolymérisation est multifonctionnel, il en résulte une réticulation du matériau qui pourrait permettre d'expliquer le ralentissement de la dégradation après la première étape de pyrolyse.



Une réaction de l'eau avec l'isocyanate conduisant à la formation d'amines aromatiques (II – E) et de dioxyde de carbone et une réaction de l'eau avec le carbodiimide (II – D) pourraient être envisagées. Cependant, une expérience permettant de suivre l'émission d'eau en fonction du temps (électrode spécifique placée en bout de ligne ATG), a permis de mettre en évidence que l'eau n'était libérée qu'à partir de 400°C. Ce type de réaction peut donc être exclu dans un premier temps.



Il n'est pas possible d'exclure une trimérisation des groupes isocyanates conduisant à la formation de cycles stables isocyanurates (Figure I – 2) qui absorbent à 1700, 1410 et 730 cm^{-1} . Ces bandes d'absorption se superposent à celles du PU. Une telle réticulation du matériau permettrait une stabilisation de celui-ci ce qui expliquerait le ralentissement de sa dégradation pour des températures supérieures à 450°C.

Au cours de la deuxième étape de dégradation, la perte de masse est relativement faible (inférieure à 10 kg.-%), la dégradation du matériau se fait de façon lente. Cette étape correspond à la décomposition totale des groupements carbonyles C=O (à l'exception de ceux présents dans les fonctions urées) c'est-à-dire à la décomposition des fonctions uréthanes et esters. Ceci est nettement mis en évidence par la disparition de la bande d'absorption IR centrée autour de 1720 cm^{-1} sur le spectre du résidu obtenu à l'issue de la seconde étape de dégradation (Figure II - 10).

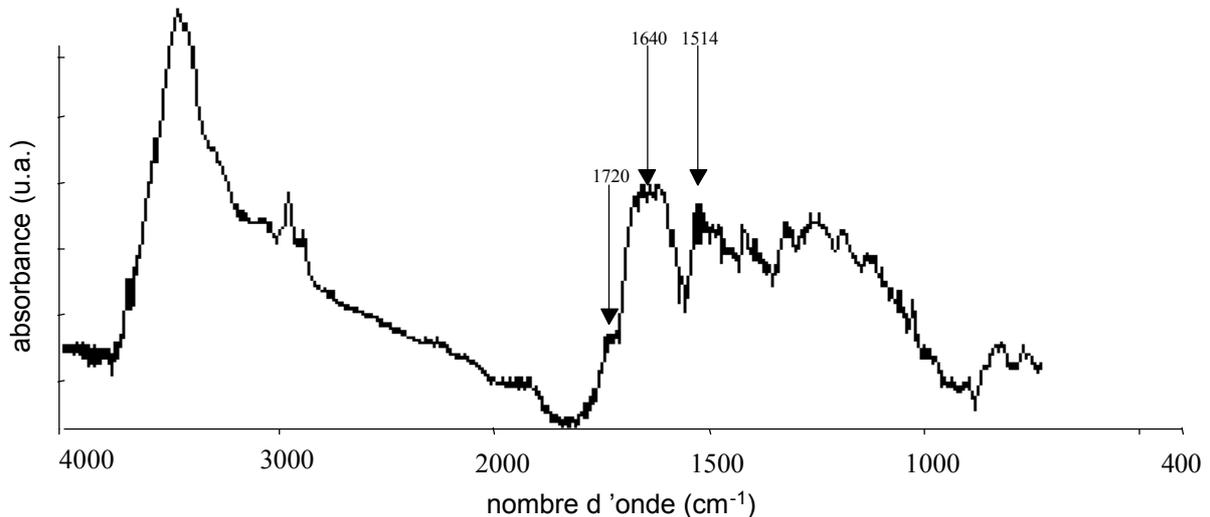


Figure II - 10 : Spectre IR du résidu obtenu à l'issue de la deuxième étape de dégradation du PU (pyrolyse).

Le spectre IR des condensats met en évidence la présence de composés possédant une structure amine aromatique puisque des bandes d'absorption apparaissent à 1640 cm^{-1} (élongation N-H) et à 1514 cm^{-1} (structure aromatique).

Le dioxyde de carbone, provenant probablement de la décomposition des esters, et l'eau émise lors de la déshydratation des alcools, sont les constituants majoritaires de la fraction gazeuse de la seconde étape de dégradation.

Enfin, le spectre du résidu (Figure II - 11) de la troisième étape de dégradation (dégradation lente du matériau) met en évidence que les liaisons urées (1640 cm^{-1}) se décomposent ce qui conduit à la formation d'une structure carbonée. Cette réaction de

dégradation a pu conduire à la formation de nitriles (bandes d'absorption centrée autour de 2225 cm^{-1}).

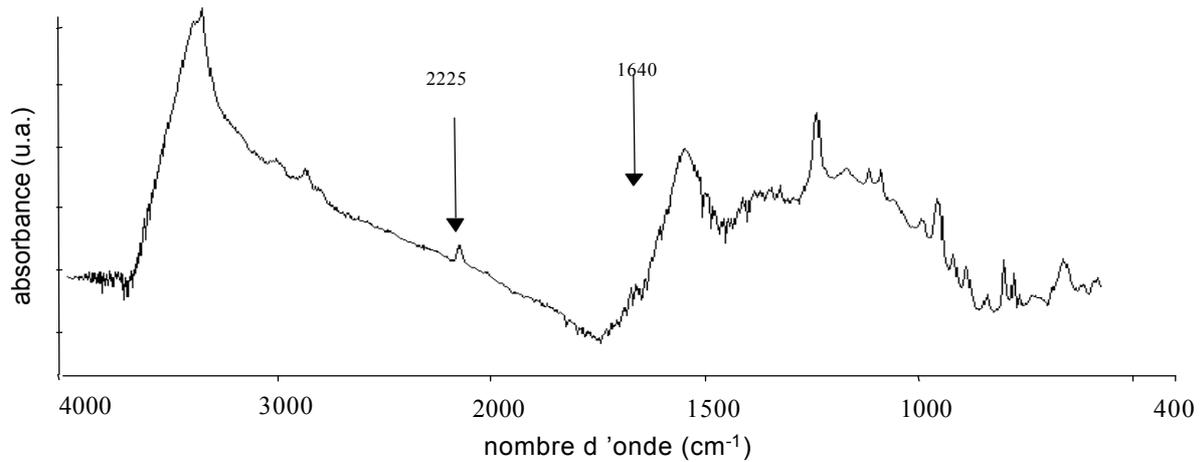


Figure II - 11 : Spectre IR du résidu obtenu à l'issue de la troisième étape de dégradation du PU (pyrolyse).

II – 4. Conclusion

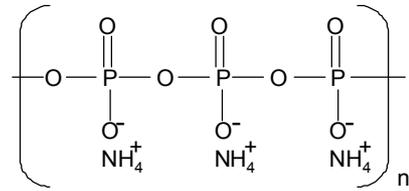
L'étude des différentes étapes de dégradation du revêtement PU a montré qu'à température ambiante la polymérisation n'est pas complète. Cependant, une augmentation de température jusqu'à 100°C environ va conduire à une polycondensation totale. La dégradation thermique du matériau pour des températures supérieures s'effectue en trois étapes qu'elle ait lieu sous atmosphère oxydante ou non. Le rôle de l'oxygène sur la décomposition du PU est assez complexe : il permet dans un premier temps de stabiliser le matériau mais, à plus haute température, entraîne sa dégradation complète.

Le mécanisme de la pyrolyse a été élucidé. Dans un premier temps, une réaction de dépolymérisation conduit à la libération de l'isocyanate et du polyol ayant donné naissance au PU. Ces monomères vont pouvoir engendrer des réactions secondaires. En particulier, une réaction de dimérisation de l'isocyanate conduit à la formation de carbodiimide et à la libération de CO_2 . Le polyol peut, quant à lui, réagir avec le carbodiimide pour former des composés qui incluent une fonction de type urée. La diminution de la vitesse de dégradation, observée au cours de la seconde étape de décomposition du PU, est expliquée par des réactions de réticulations de carbodiimides ou d'isocyanates libres. La dégradation complète des fonctions uréthanes, esters et ensuite urées correspondent respectivement à la deuxième puis à la troisième étape de décomposition du PU.

III - ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU PU/APP

III – 1. Dégradation de l'APP

Le polyphosphate d'ammonium (APP) est une chaîne de phosphates à haut poids moléculaire donc la composition est illustrée ci-contre (II – F). La longueur des chaînes peut varier entre $n = 1000$ et $n = 3000$. Ce composé renferme une quantité importante d'azote et de phosphore (14 kg.-% N et 32 kg.-% P).



II – F

L'APP existe sous différentes formes cristallographiques²¹. La forme I peut être obtenue par chauffage d'un mélange équimolaire d'orthophosphate d'ammonium et d'urée sous ammoniac à 280°C. La forme cristalline II, de symétrie orthorhombique, est facilement obtenue par chauffage de la forme I entre 200 et 375°C. La forme III est une forme intermédiaire qui apparaît lors du passage de la forme I à la forme II. La structure de l'APP IV est monoclinique; celle de la forme V, orthorhombique. Les formes commercialement disponibles de l'APP sont les formes I et II. L'AP422 considéré dans cette étude est exclusivement constitué de la forme II.

Le comportement thermique de l'APP dépend de sa structure cristallographique. Les courbes ATG de l'APP étudié sous air et sous azote sont rassemblées dans la Figure II - 12. La dégradation de l'APP est similaire sous air et sous azote (aux incertitudes de mesures près).

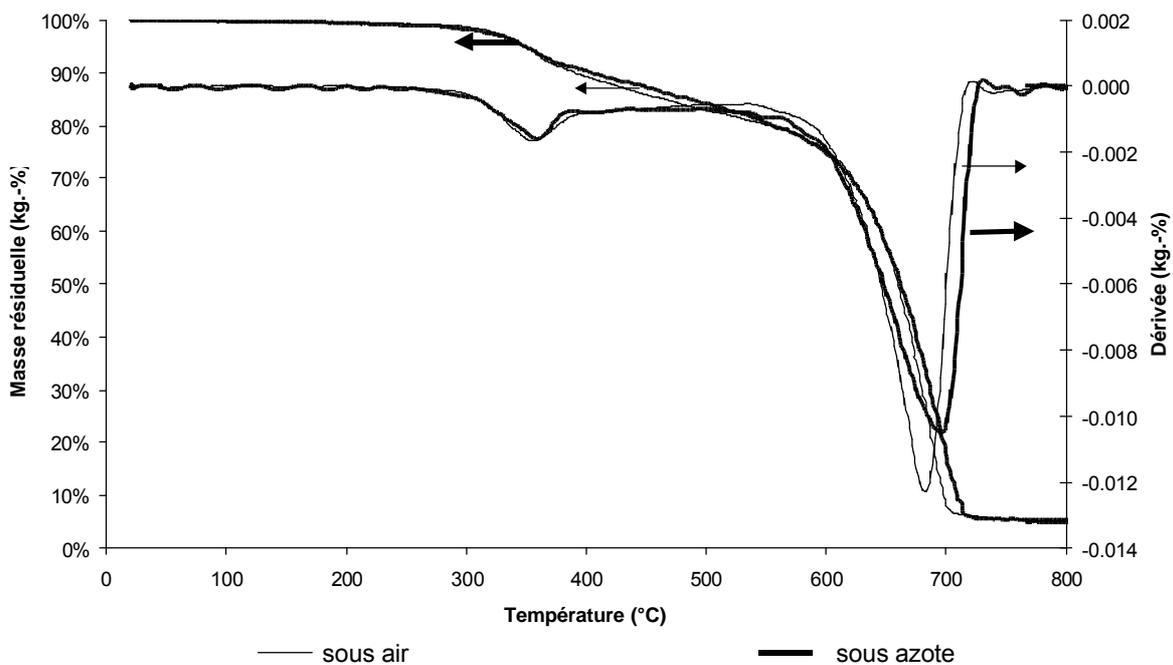
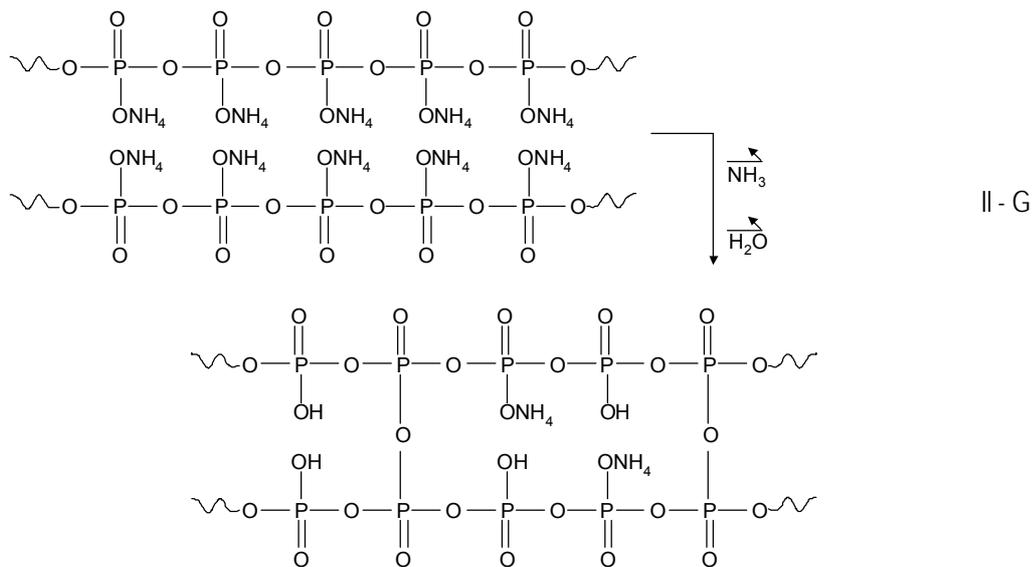


Figure II - 12 : Courbes TG de l'APP (10°C/min).

Son mécanisme de décomposition a fait l'objet de nombreuses études¹¹⁻²⁰. Il est généralement admis que la première étape de dégradation, qui débute à environ 300°C, correspond essentiellement à une libération d'ammoniac et vapeur d'eau. Ceci conduit à la formation d'un acide polyphosphorique réticulé. Ce mécanisme réactionnel est présenté ci dessous (II – G). Lors de la seconde étape de dégradation qui a lieu à partir de 550°C environ, il se produit une évaporation de l'acide polyphosphorique et/ou une déshydratation de l'acide en P_4O_{10} qui se sublime.



III - 2. Dégradation du revêtement PU/APP

L'effet du phosphore, introduit sous des formes variées, sur le dégradation du polyuréthane a été étudié^{11,22-24}. Il est généralement admis que l'ajout de phosphore, et notamment d'APP, conduit à une modification du mécanisme de dégradation du PU, la libération d'acide phosphorique entraînant des réactions avec la chaîne et conduisant à promouvoir la formation de *char*. Nous allons à présent étudier l'effet de l'APP sur le système qui fait l'objet de cette étude.

III - 2 - 1. Analyse enthalpique différentielle du revêtement PU/APP.

Le thermogramme du système PU/APP est présenté dans la Figure II - 13. La courbe est similaire à celle précédemment obtenue avec le polymère pur et est interprétée de la même façon. La transition vitreuse est de l'ordre de 52°C.

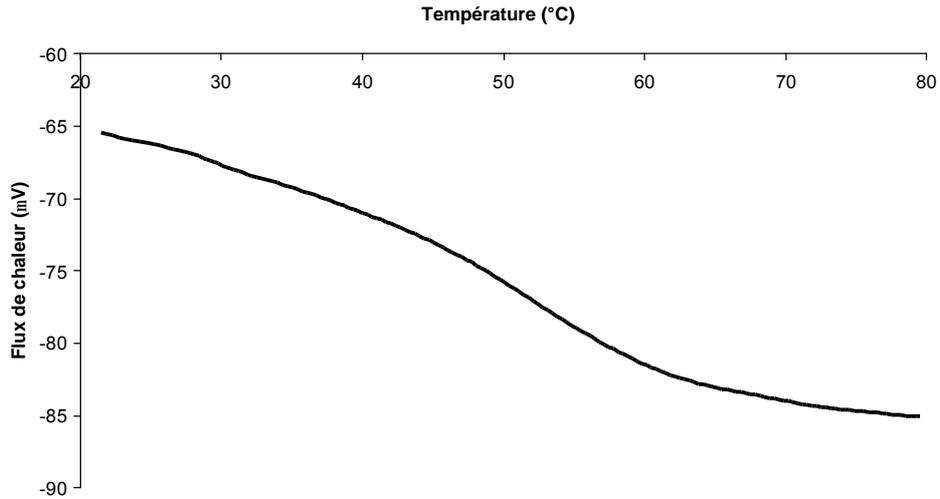


Figure II - 13 : Thermogramme du PU/APP (sous azote, 10°C/min)

III - 2 - 2. Analyses Thermogravimétriques du revêtement PU/APP

La Figure II - 14 compare les courbes de perte de masse des revêtements PU et PU/APP et de l'APP.

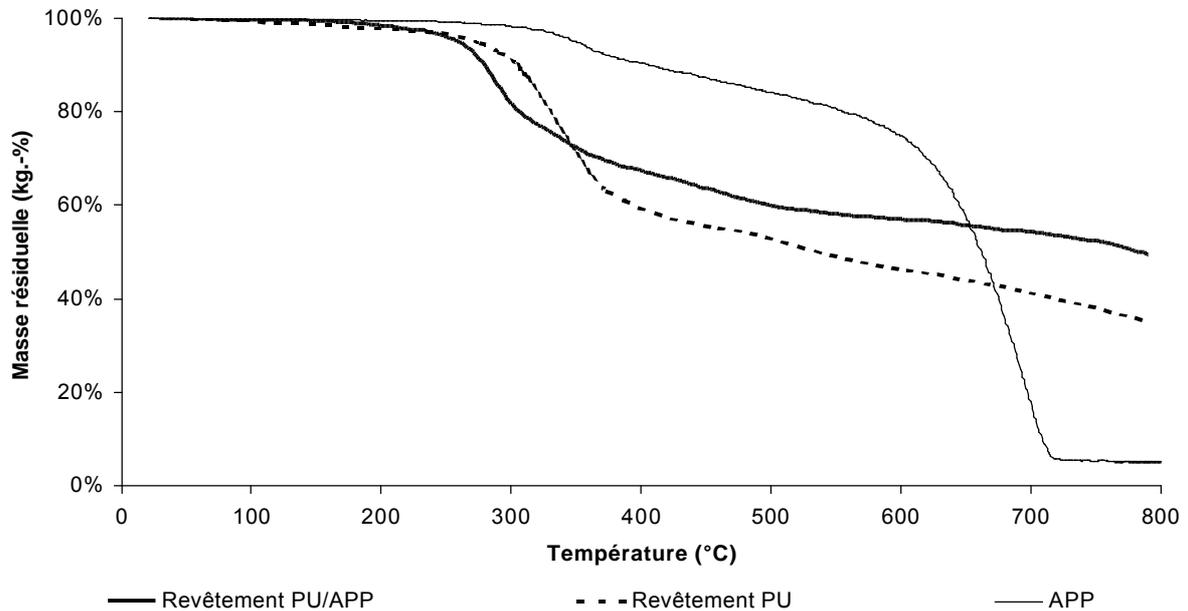
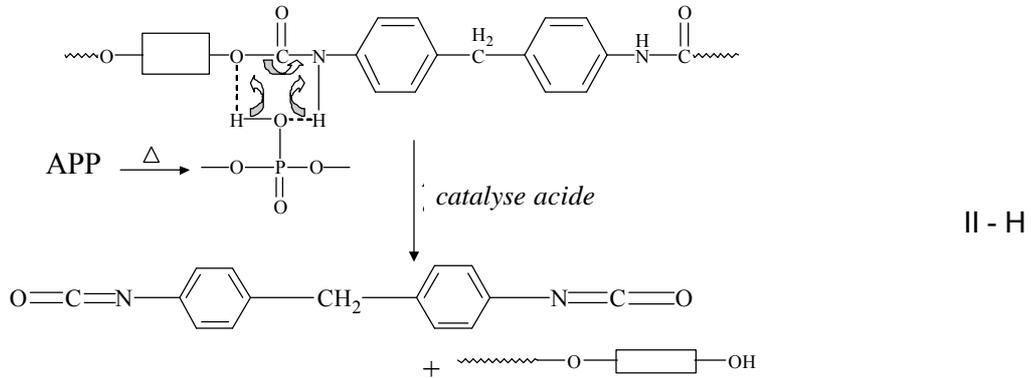


Figure II - 14 : Comparaison des courbes TG du PU, PU/APP et de l'APP (sous azote, 10°C/min).

Il est intéressant de noter que la dégradation du système PU/APP débute à une température inférieure à celle du PU et de l'APP. Ceci met en évidence une réaction entre le polymère et le retardateur de flamme. Une augmentation de la vitesse de la réaction de dépolymérisation du PU par l'effet d'une catalyse acide (II - H) a déjà été proposée dans la

littérature¹¹. Une étude sur l'effet de la stabilité thermique d'une mousse incluant de l'acide phosphorique a également mis en évidence ce phénomène²⁵.



L'étape majeure de pyrolyse du revêtement PU/APP a lieu entre 240 et 370°C avec une vitesse de perte de masse maximale à 290°C. Entre 370 et 500°C, le matériau présente une décomposition lente. A plus haute température, la vitesse de dégradation diminue encore. La masse résiduelle à 800°C est de l'ordre de 50 kg.-%.

Les courbes TG des revêtements et de l'APP sous air sont comparées dans la Figure II - 15. Comme nous l'avons observé sous azote, la dégradation de la formulation PU/APP commence avant celle du PU et de l'APP.

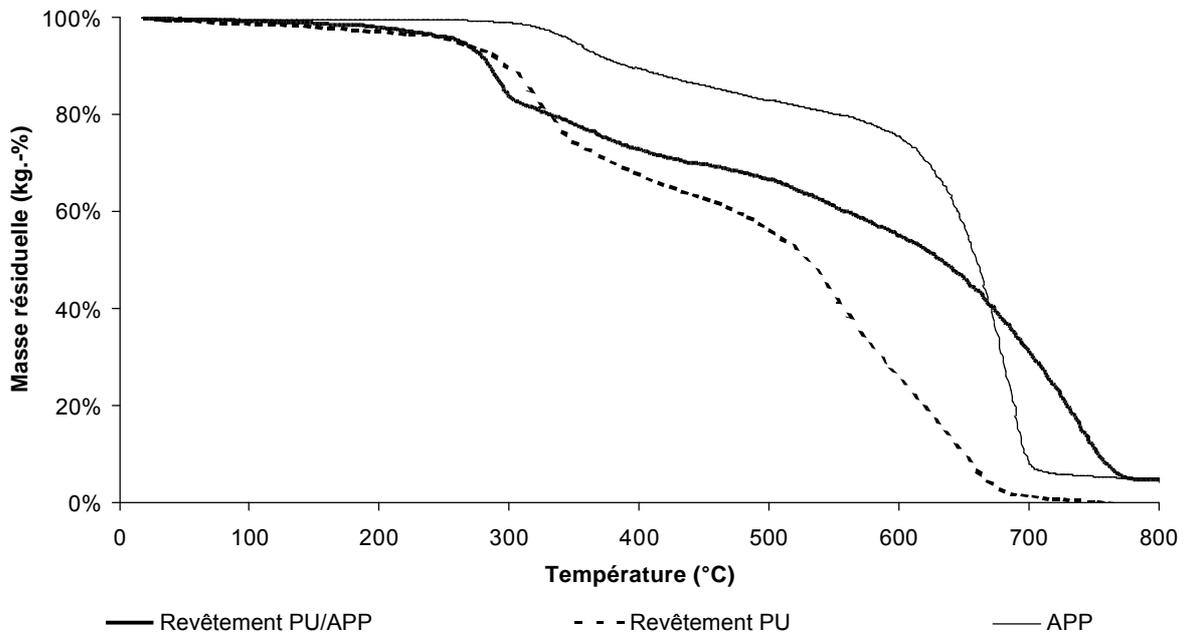


Figure II - 15 : Comparaison des courbes TG du PU, PU/APP et de l'APP (sous air, 10°C/min).

A l'issue de la première étape de dégradation, un matériau carboné de type *char* est formé qui se dégrade comparativement lentement entre 320 et 550°C puis plus rapidement à plus haute température. La masse résiduelle à 800°C est de l'ordre de 5 kg.-%. La formulation PU/APP présente une stabilité thermique supérieure à celle du PU à partir de 320°C.

Les interactions entre l'additif et la matrice sont mises en évidence par les courbes de différence de masses (Figure II - 16). Le comportement est similaire sous air et sous azote. Dans un premier temps, la dégradation est favorisée entre 200 et 500°C sous air (entre 200 et 600°C sous azote) ce qui peut être corrélé à l'action catalytique de l'acide phosphorique sur la dégradation du PU. Dans un deuxième temps, entre 500 (600°C sous azote) et 800°C, une stabilisation du matériau est observée. Le matériau formé par la réaction entre le PU et l'APP présente donc une stabilité thermique accrue. Ce résultat est très important en terme de propriétés feu et notamment en ce qui concerne le concept d'intumescence. En effet, la protection du polymère se fait via un mécanisme en phase condensé (formation d'un bouclier en surface du matériau). Certaines études ont par ailleurs corrélé les performances feu de polymères avec la masse résiduelle obtenue à haute température²⁶⁻²⁷.

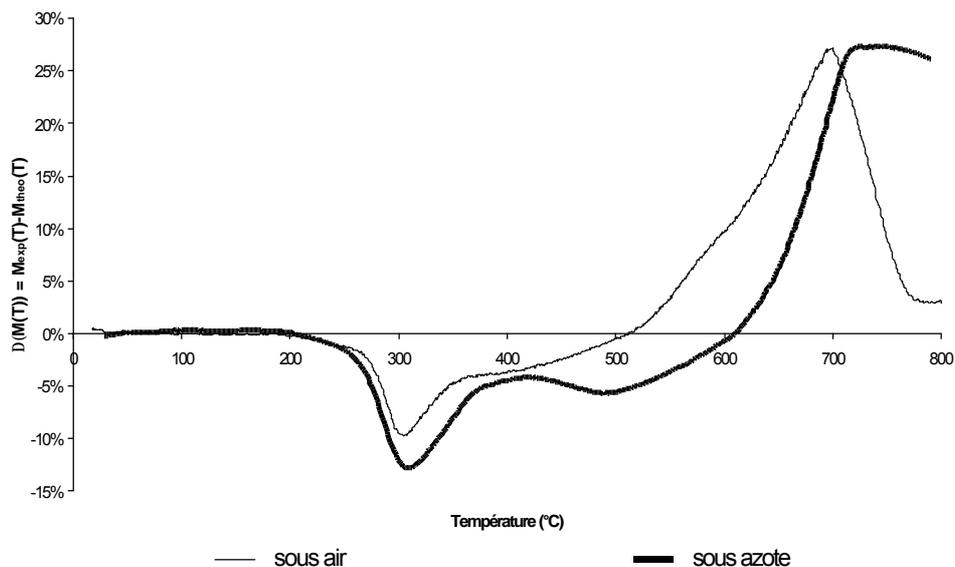


Figure II - 16 : Courbes de différence de masses du PU/APP sous air et sous azote (10°C/min).

La Figure II - 17 met en évidence l'influence de l'oxygène sur le comportement thermique du système PU/APP. Comme dans le cas du polymère vierge, l'oxygène va permettre de stabiliser thermiquement le matériau dans une première gamme de température (300 - 585°C) puis à plus haute température, l'oxygène entraîne une décomposition sévère du matériau qui conduit à la formation d'un résidu stable (5 kg.-%) à 800°C.

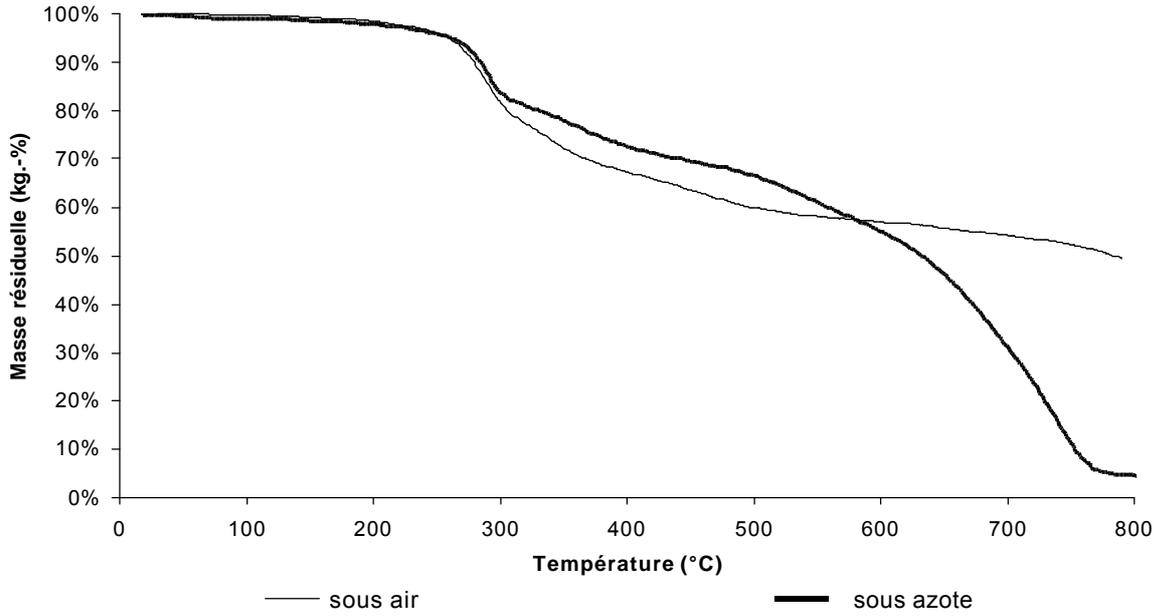


Figure II - 17 : Comparaison des courbes TG du PU/APP sous air et sous azote (10°C/min).

Ainsi, l'étude thermogravimétrique a mis en évidence que l'ajout d'APP affecte la dégradation thermique du polyuréthane. Une analyse des produits de cette dégradation permettra de mieux comprendre les processus chimiques intervenant dans la décomposition du système PU/APP.

III - 2 - 3. Etude de la pyrolyse du revêtement PU/APP.

Les courbes TVA du système PU/APP sont présentées dans la Figure II - 18. La libération des produits volatils s'effectue en deux étapes. Elle débute à environ 250°C puis deux maxima sont observés à 290°C et 370°C correspondant aux maxima de perte de masse précédemment observés sur les courbes TG.

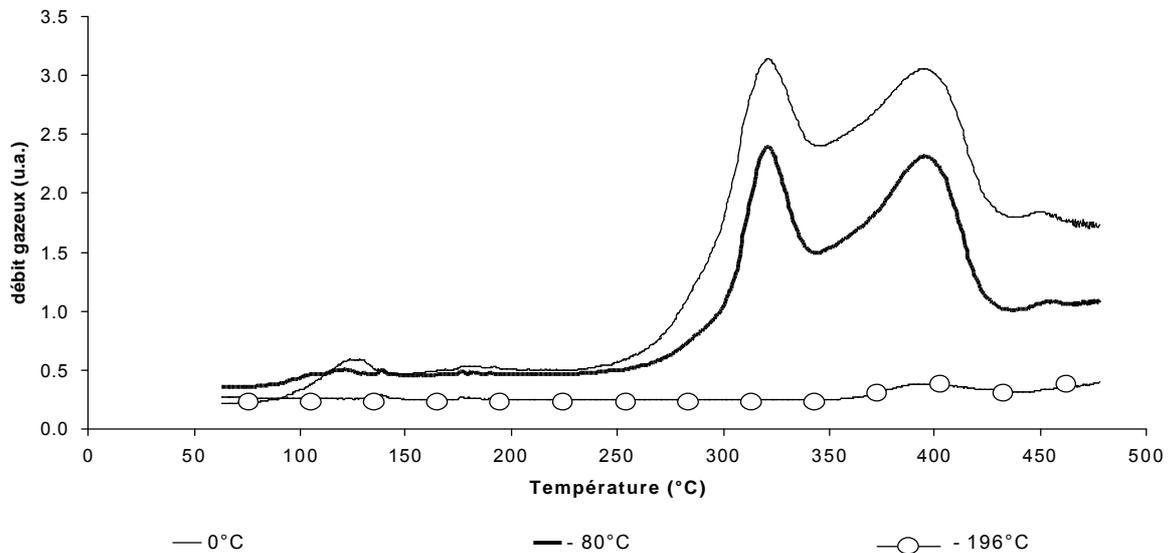


Figure II - 18 : TVA du PU/APP (10°C/min) suivant la température du piège.

Les spectres IR des différentes fractions collectées lors de la TVA sont présentés dans la Figure II - 19. Le spectre des gaz montre que l'ammoniac et le dioxyde de carbone sont les principaux composants de cette fraction. La concentration importante en ammoniac ne permet pas la détection de composés gazeux présents en faible concentration puisque son spectre d'absorption est très intense. Le spectre des condensats est similaire à celui obtenu dans le cas du PU: il est majoritairement composé de fragments de chaînes du polymère. Enfin, le spectre du résidu est assez mal défini. Cependant, deux pics d'absorption à 1150cm^{-1} et 1020cm^{-1} sont nettement distingués. Ils peuvent être respectivement attribués aux bandes d'absorption caractéristiques du mode d'élongation des groupements P-O-C et du mode de vibration symétrique de PO_2 et PO_3 dans des complexes phosphate – carbone²⁸⁻³⁰. L'hypothèse précédemment posée d'une réaction entre l'APP et le PU est donc confirmée.

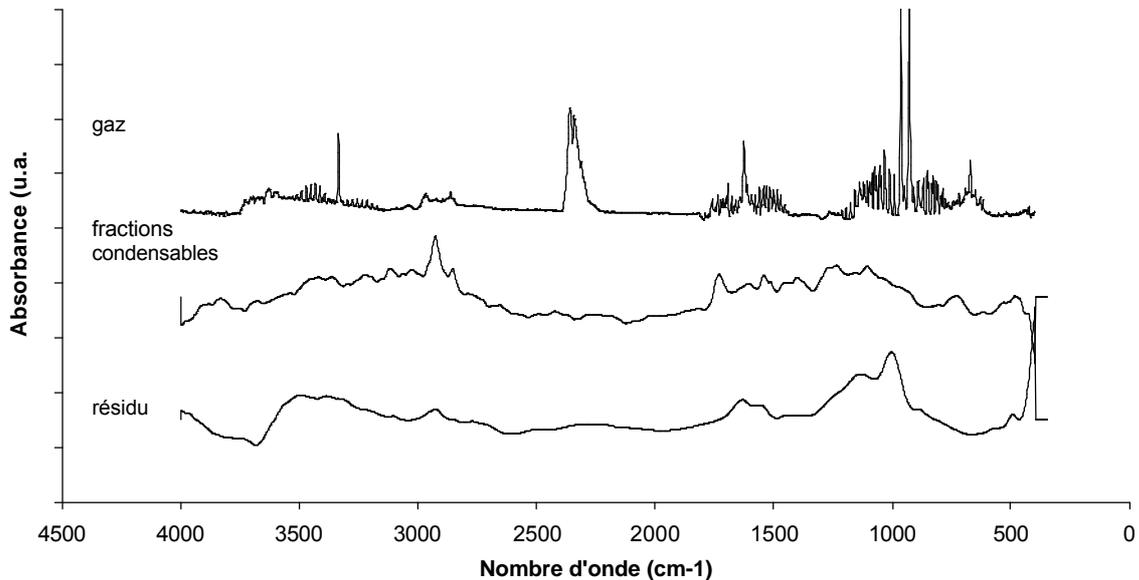


Figure II - 19 : Spectres IR des fractions collectées au cours de la TVA du PU/APP (10°C/min).

La pyrolyse du système PU/APP n'a pas été étudiée dans des conditions isothermes. En effet, la littérature s'est déjà beaucoup intéressée à l'influence de l'APP sur la dégradation du PU^{11,22, 23,31,32} et les informations obtenues à l'issue des analyses précédentes confirment les résultats de la littérature. Les analyses ATG et TVA ont donc permis de conclure que l'APP affecte la dégradation du PU sous différentes manières :

- il déstabilise le matériau entre 250 et 330°C,
- il modifie de la nature des effluents gazeux,
- il permet la formation d'une quantité importante de résidu à haute température.

Il est généralement admis que l'APP va interdire la formation de carbodiimide provenant de la dimérisation de l'isocyanate. Celui-ci va réagir de façon préférentielle avec l'acide phosphorique libéré par la décomposition de l'APP entraînant une réticulation du matériau. Cet effet permet d'expliquer la formation d'un résidu stable à haute température. Des réactions peuvent également avoir lieu directement entre l'APP et le polymère. La réaction de l'isocyanate conduisant à la formation d'un composé incluant une fonction urée a lieu dans le cas du PU/APP comme dans celui du polymère vierge. Cependant, la diamine, composé intermédiaire de cette réaction, peut également se décomposer par catalyse acide et conduire à la formation d'aniline et de formaldéhyde. L'ensemble de ces réactions est résumé dans la Figure II - 20.

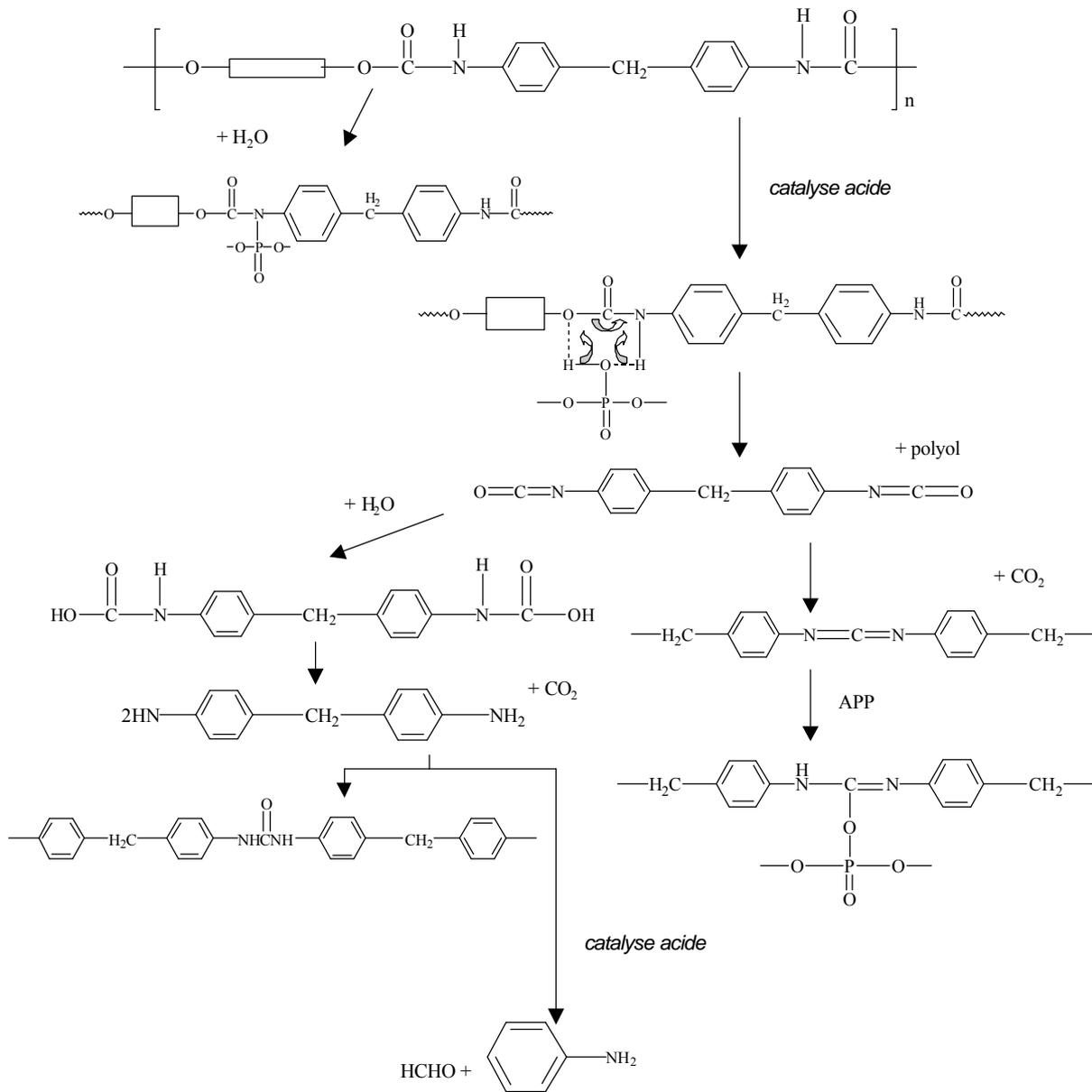


Figure II - 20 : Réaction de dégradation du PU en présence d'APP¹¹.

III – 3. Conclusion

L'influence de l'APP sur la dégradation du PU a été étudiée dans cette partie de l'étude. Il est montré que le polymère et l'additif interagissent au cours de leur dégradation. Cette interaction conduit à une perte de stabilité du système PU/APP à basse température et à une augmentation de celle-ci à haute température. Il est proposé que la réaction de dépolymérisation, première étape de dégradation du PU, est sensible à la catalyse acide. Des réactions de réticulation interviennent également en présence d'acide et induisent ainsi la formation d'un résidu stable à haute température. Nous pouvons ainsi, au moins qualitativement, expliquer l'action « retard au feu » de l'APP dans le PU puisque la formation de la couche carbonée responsable de la protection feu dans un processus d'intumescence se trouve favorisée en présence de l'agent ignifugeant.

IV - ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU PU/EG

IV - 1. Dégradation du Graphite Expansible

Bien que les brevets dont le graphite expansible (EG) fait l'objet sont nombreux, très peu d'études ont été menées sur son mécanisme de dégradation ou d'exfoliation. Ceci fera donc l'objet de ce paragraphe.

L'analyse thermogravimétrique de l'EG sous azote est présentée dans la Figure II - 21. L'étape majeure de dégradation de l'EG a lieu entre 200 et 350°C avec une vitesse de perte de masse maximale à 250°C.

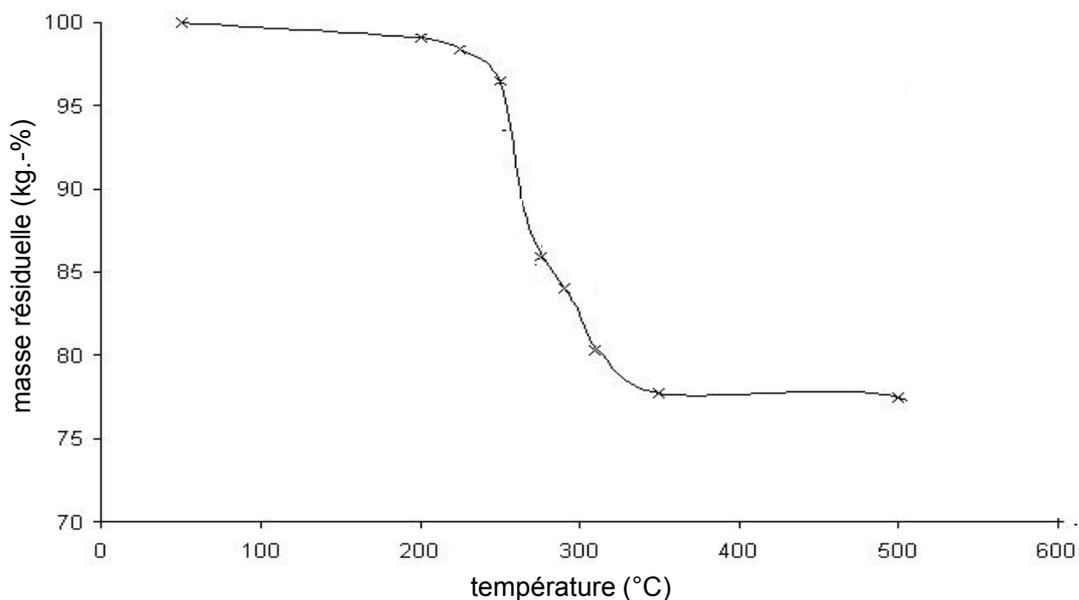
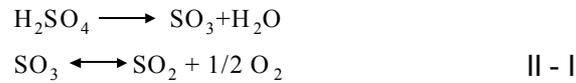


Figure II - 21 : Courbe TG de l'EG (sous azote, 10°C/min).

La littérature³³ propose que l'expansion résultant de cette dégradation est due à la décomposition de l'acide sulfurique (H₂SO₄) suivant les réactions (II – I).



Cependant, la décomposition de cet acide a lieu à plus haute température que celle de l'EG (de l'ordre de 340°C³⁴). De plus, la quantité d'acide sulfurique dans l'EG est de l'ordre de 8.5 kg.-% alors que la perte de masse observée sur le courbe TG est de l'ordre de 25 kg.-%. Cette différence ne peut être attribuée à de l'eau absorbée. Par conséquent, d'autres réactions doivent intervenir au cours de la dégradation de l'EG.

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme de dégradation de ce graphite, les gaz émis lors de sa décomposition dans des conditions isothermes (250°C pendant 30 min) sont collectés puis analysés par spectroscopie infra-rouge. Le spectre est présenté dans la Figure II - 22.

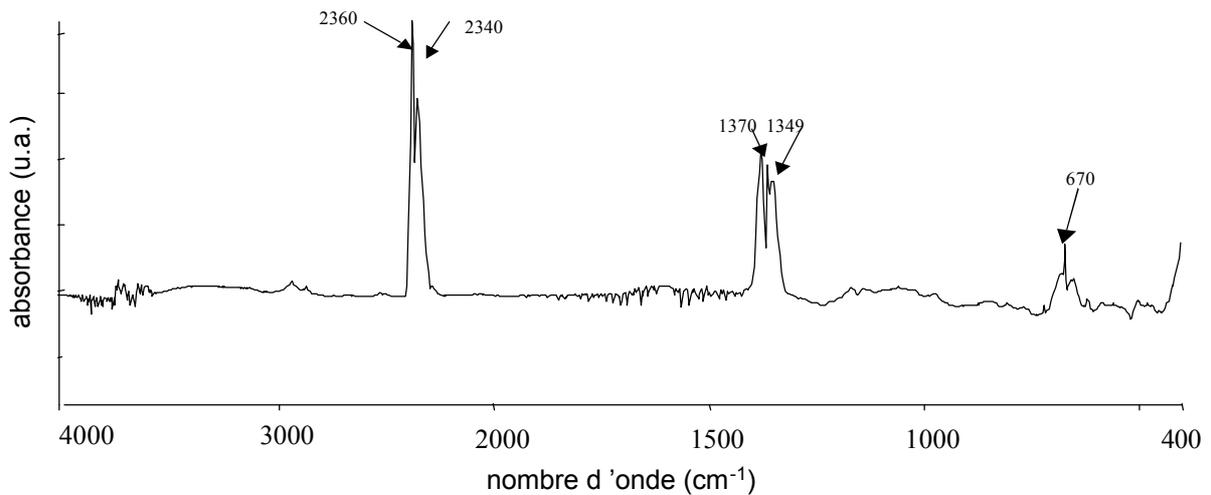
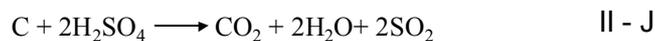


Figure II - 22 : Spectre IR des gaz issus de la décomposition de l'EG (250°C pendant 30 min).

Le dioxyde de soufre SO₂ (1400-1300 cm⁻¹), le dioxyde de carbone CO₂ (720-635, 2400-2250 et 3700-3600 cm⁻¹) et l'eau H₂O (1850-1350 et 4000-3600 cm⁻¹) sont les principaux constituants détectés.

Nous pouvons donc proposer que le mécanisme de dégradation de l'EG consiste en une réaction d'oxydo-réduction entre les feuillets de carbone et l'acide (réaction II - J) plutôt qu'en une décomposition de l'acide sulfurique.



Une réaction similaire (II – K) a déjà été proposée dans la littérature dans le cas d'un graphite intercalé avec du SO_3 .



L'hypothèse d'une oxydation partielle du carbone en CO peut être écartée puisque la TVA du système n'a pas permis de mettre en évidence la présence de ce gaz.

La quantité de SO_2 libéré au cours de la décomposition de l'EG peut être évaluée par barbotage des effluents gazeux dans une solution d'eau oxygénée (1%) avec formation de H_2SO_4 qui peut ensuite être titré par NaOH. Les résultats obtenus peuvent être confirmés par une analyse élémentaire du soufre présent dans le graphite.

A l'issue de la décomposition de l'EG, la quantité d'acide sulfurique intercalé ayant participé à l'expansion du graphite est en conséquence relativement faible (de l'ordre de 16%). Ceci se confirme par la présence de bandes d'absorption centrées autour de $1160\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre du graphite ayant subi une décomposition isotherme à 250°C (Figure II - 23). Ces bandes d'absorption peuvent être attribuées à la présence de groupements sulfates³⁵. Par conséquent, seule une faible partie de l'acide intercalé participe à l'expansion de celui-ci.

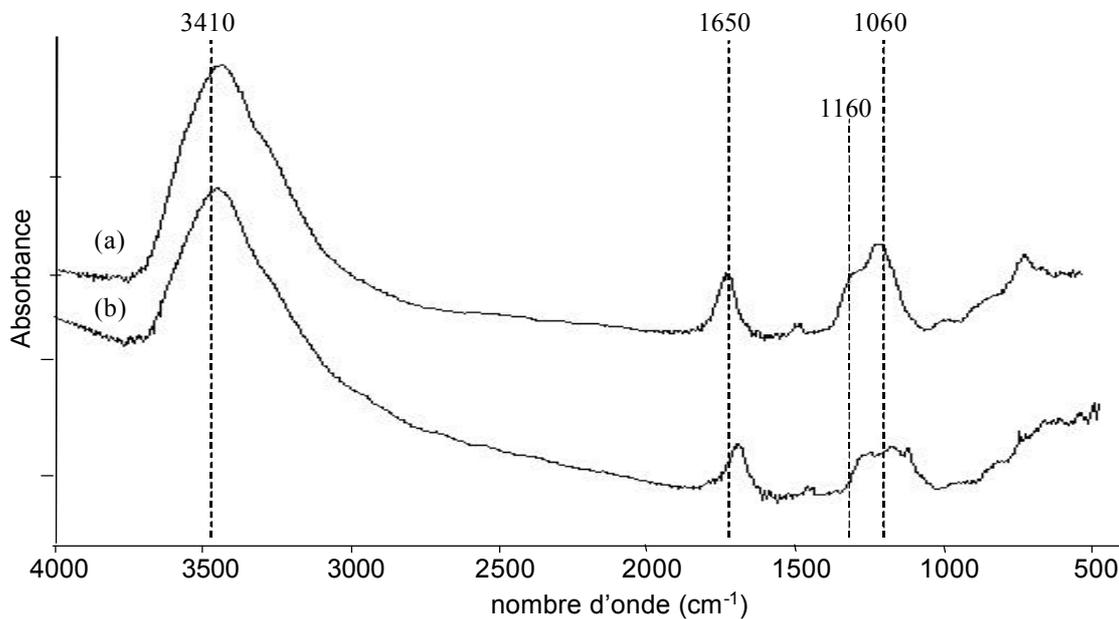


Figure II - 23 : Spectres IR de l'EG (a) et du résidu de l'EG (b) à l'issue de la pyrolyse isotherme (250°C , 30 min).

Nous pouvons donc expliquer le mécanisme d'exfoliation de l'EG. Les gaz libérés au cours de la réaction d'oxydo-réduction préalablement décrite (II J) vont s'échapper des couches de graphite en exerçant une pression sur celle-ci. Il en résulte une augmentation de la distance entre les couches de carbone. Cette expansion n'a pas lieu couche par couche

mais a lieu de façon aléatoire dans l'EG puisque seule, une faible partie de l'acide intercalé participe à l'expansion.

IV - 2. Dégradation du PU/EG

IV - 2 - 1. Analyse enthalpique différentielle du revêtement PU/EG.

Le thermogramme obtenu dans le cas du PU/EG est présenté dans la Figure II - 24. Il est intéressant de noter que le comportement du matériau est similaire à celui du polymère vierge. Il est caractéristique de la transition vitreuse ; la T_g est ici de l'ordre de 52°C.

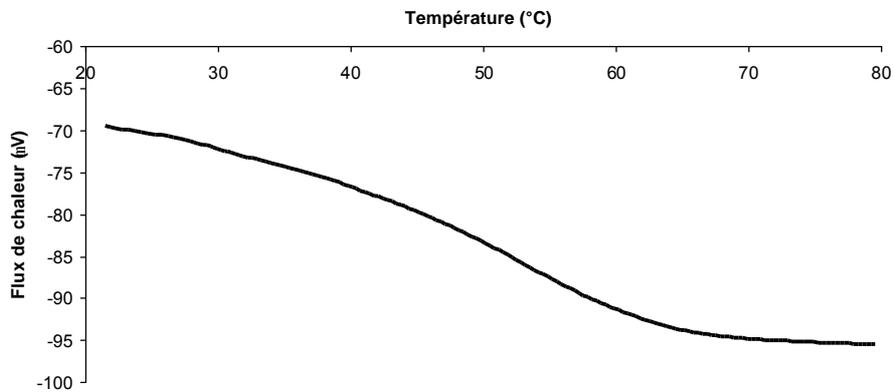


Figure II - 24 : Thermogramme du PU/EG (sous azote, 10°C/min)

IV - 2 - 2. Analyses Thermogravimétriques du revêtement PU/EG

La Figure II - 25 compare les pertes de masse sous azote du revêtement PU avec celles du revêtement ignifugé PU/EG. La perte de masse commence à la même température (de l'ordre de 200°C). La courbe TG du système PU/EG présente une étape de dégradation supplémentaire entre 380 et 470°C qui engendre une perte de masse plus importante à 800°C.

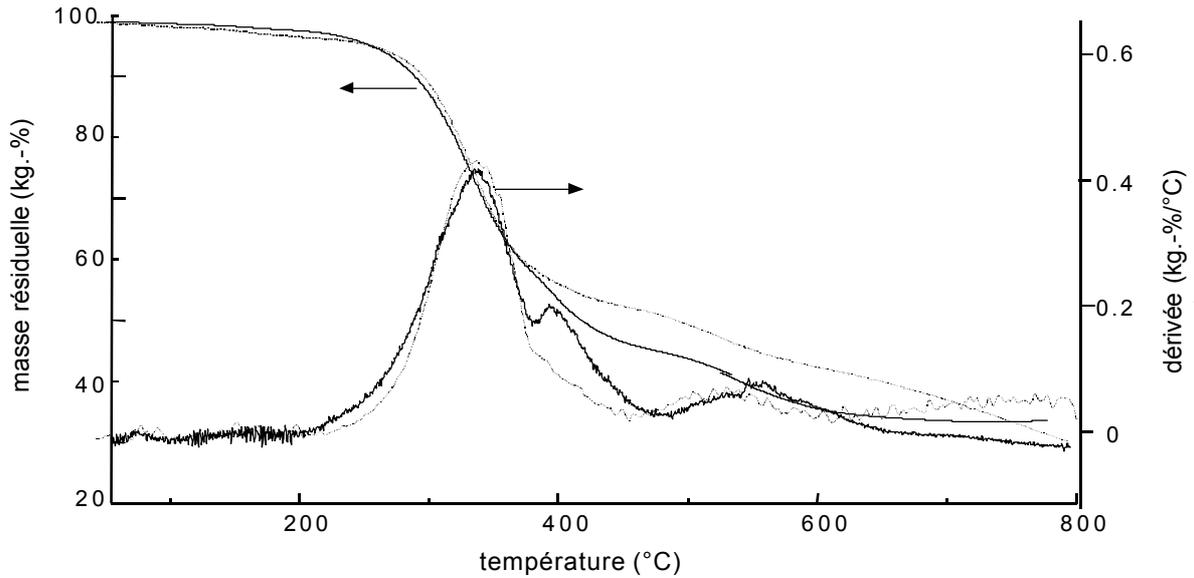


Figure II - 25 : Comparaison des courbes TG du PU (—) et du PU/EG (---) (sous azote, 10°C/min).

Les mêmes courbes obtenues sous air sont présentées dans la Figure II - 26. La dégradation du PU et du PU/EG est similaire sous conditions oxydantes jusqu'à 620°C c'est-à-dire jusqu'à une perte de masse de 80 kg.-%. Ainsi, la stabilité thermique du PU et du PU/EG, sous des conditions thermo-oxydantes, sont proches. Le revêtement ignifugé présente trois étapes majeures de dégradation : entre 220 et 400 °C, entre 400 et 620°C et entre 620 et 800°C. Les deux première étapes sont identiques à celle du PU, la dernière étape n'est pas observée dans la cas du polymère vierge. Elle peut s'expliquer par la présence de graphite expansé qui est stable dans cette gamme de température.

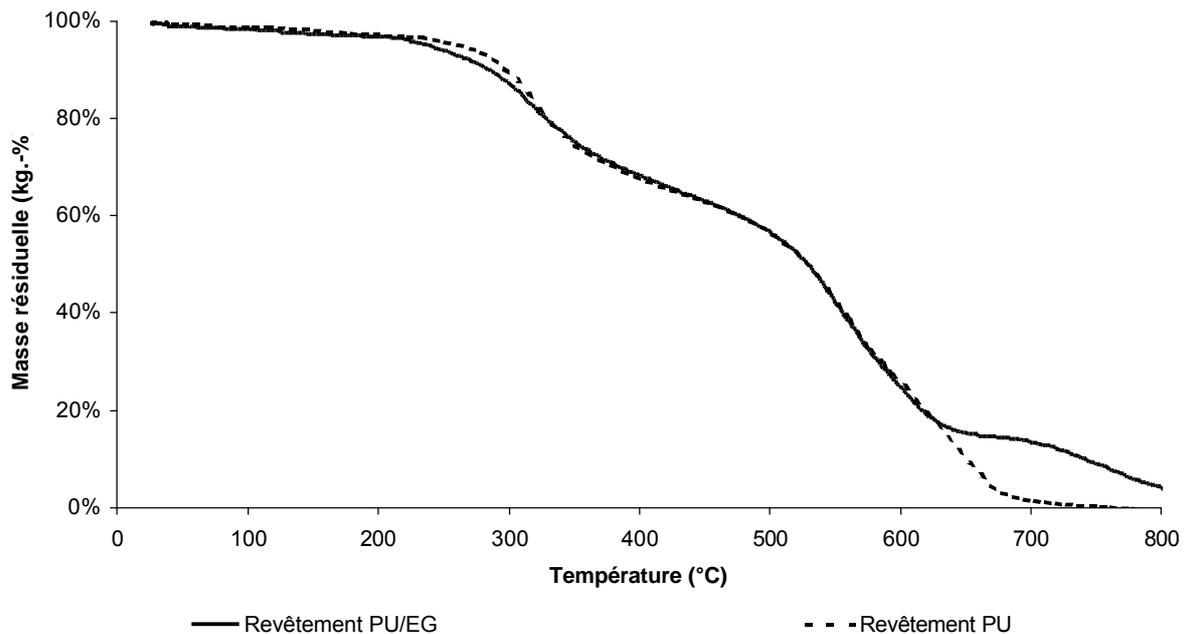


Figure II - 26 : Comparaison des courbes TG du PU, du PU/EG et de l'EG (sous air, 10°C/min).

D'éventuelles interactions entre la matrice polymère et l'additif sont mises en évidence en calculant la courbe de différence de masse entre l'ATG expérimentale et l'ATG théorique (Figure II - 27). La faible valeur des différences observées suggère, comme préalablement supposé, qu'il existe peu d'interactions entre le PU et l'EG au cours de leur dégradation sous atmosphère oxydante ou non. Cependant, la faible déstabilisation du matériau observée sous azote à partir de 250°C est à relier à l'étape de dégradation supplémentaire mise en évidence par la Figure II - 25. Dans des conditions oxydantes, les modifications de stabilité interviennent à haute température. Ce comportement est confirmé par la courbe de différence de masses qui reste nulle jusqu'à 500°C puis laisse apparaître une déstabilisation du matériau entre 500 et 650°C suivie d'une augmentation de stabilité à plus haute température.

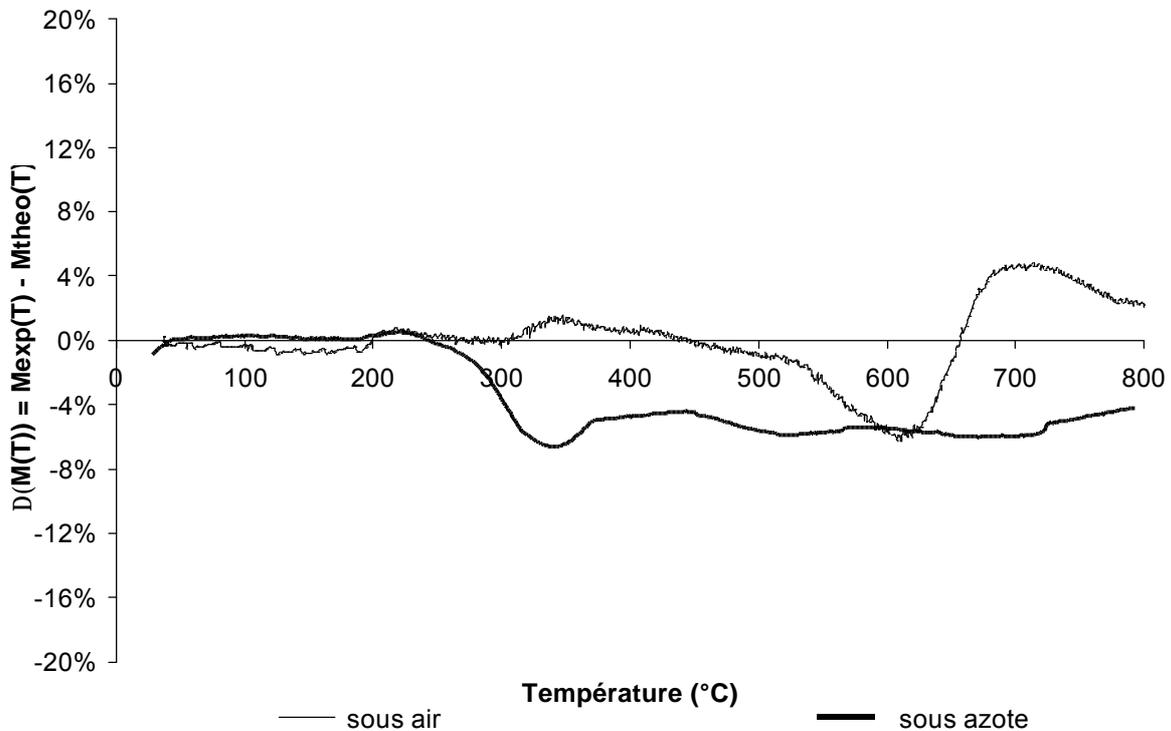


Figure II - 27 : Courbes de différence de masses du PU/EG sous air et sous azote (10°C/min).

Les courbes sous air et sous azote du système PU/EG sont comparées dans la Figure II - 28 afin de mieux comprendre le phénomène d'oxydation. Nous observons, comme dans les cas précédemment étudiés, que l'oxygène affecte la dégradation du PU/EG de façon complexe dès que la perte de masse atteint 10 kg.-%. L'oxygène permet dans un premier temps une stabilisation thermique du matériau (entre 300 et 540°C) éventuellement

due à la création d'espèces oxydées stables dans le matériau carboné. Puis, dans une deuxième étape, il entraîne sa dégradation quasi-complète (entre 540 et 800°C).

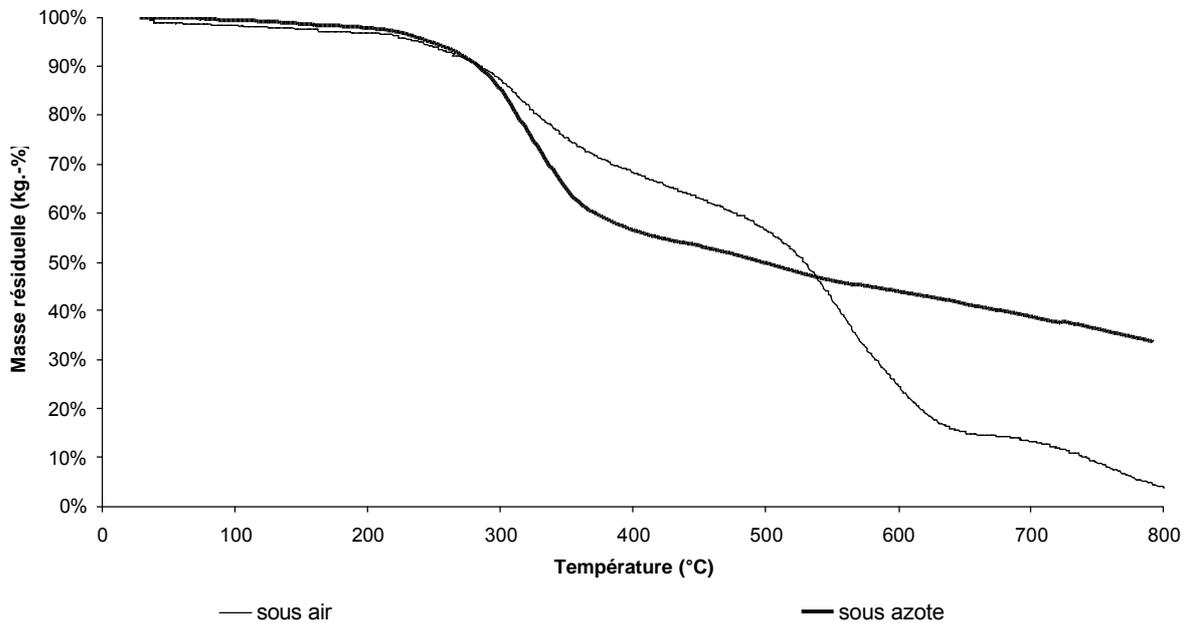


Figure II - 28 : Comparaison des courbes TG sous air et sous azote du PU/EG (10°C/min).

Ainsi, un ajout d'EG modifie peu de la dégradation du PU. Cependant, il apparaît une étape supplémentaire lors de la dégradation du PU/EG sous azote qui conduit à une déstabilisation du matériau. Une analyse des produits de pyrolyse permettra de mieux comprendre les processus chimiques intervenant dans la décomposition du système PU/EG.

IV - 2 - 3. Etude de la pyrolyse du revêtement PU/EG

Les courbes obtenues par TVA sont présentées dans la Figure II - 29. Ces courbes sont similaires à celles obtenues pour le polymère vierge (Figure II - 6). La libération de produits volatils débute à environ 200°C et présente un maximum à 360°C. A plus haute température, nous observons un maximum secondaire (à environ 440°C) qui est plus marqué que dans le cas du PU. Ceci confirme l'hypothèse précédemment posée d'une faible interaction additif / matrice aux basses températures.

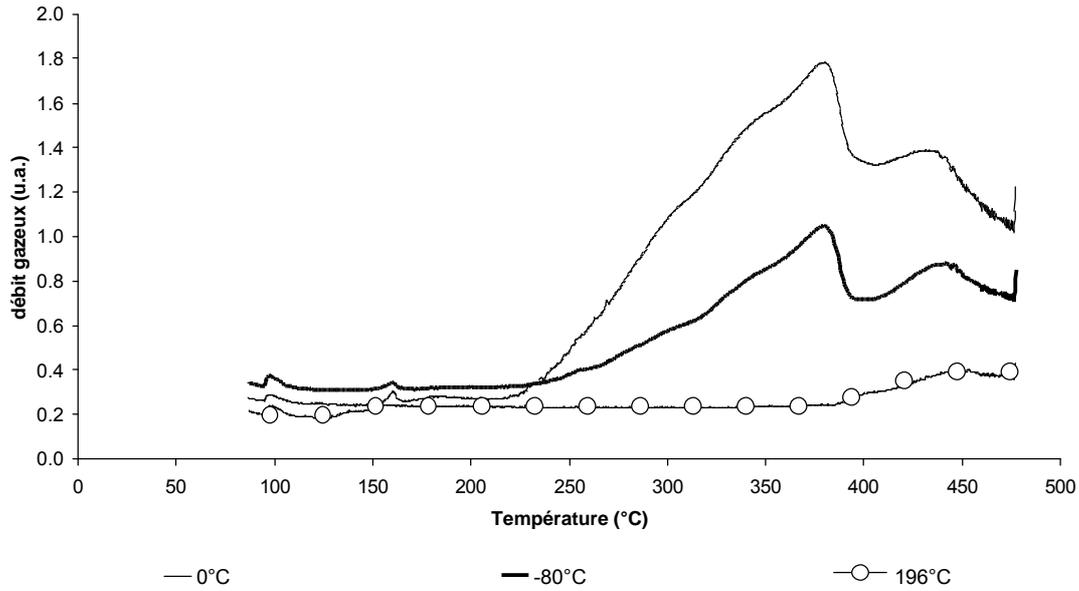


Figure II - 29 : TVA du PU/EG (10°C/min) suivant la température du piège.

Les spectres infra-rouge des fractions collectées au cours de cette expérience (Figure II - 30) présentent également de grandes similarités avec ceux obtenus dans le cas du PU (Figure II - 7). Le spectre des gaz présente cependant une absorption supplémentaire centrée autour de 1360 cm^{-1} et attribuable au dégagement de SO_2 . Les condensats sont essentiellement constitués de fractions de polymère comme dans le cas du revêtement PU ou PU/APP. Enfin, le spectre du résidu est, comme dans les autres cas, mal défini et une étude plus approfondie de la pyrolyse est nécessaire pour mieux comprendre le mécanisme de décomposition thermique du système PU/EG.

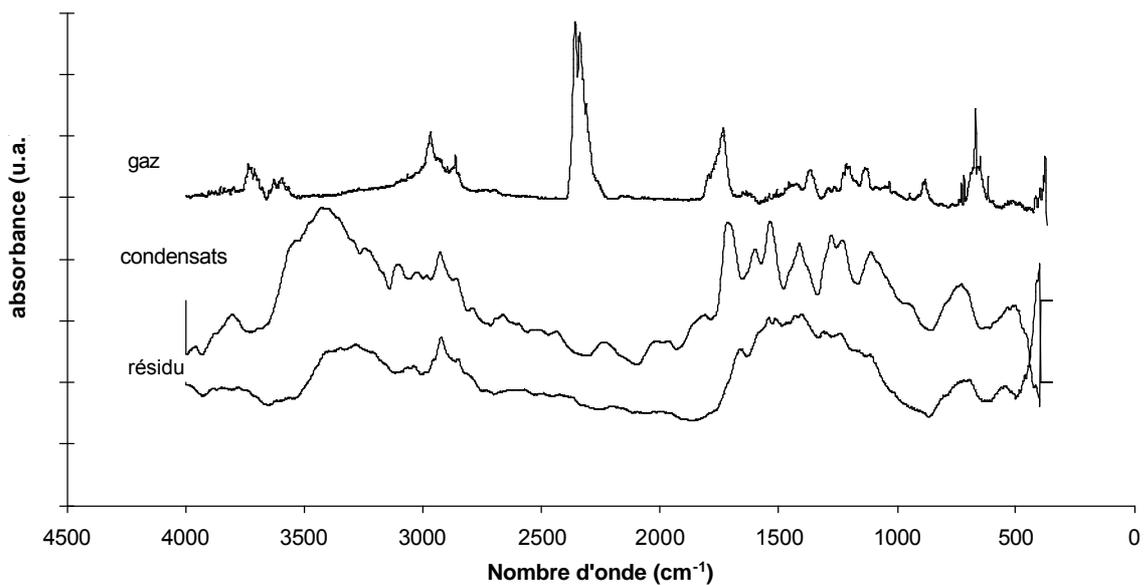


Figure II - 30 : Spectres IR des fractions collectées au cours de la TVA du PU/EG (10°C/min).

La pyrolyse du système PU/EG a été menée dans des conditions isothermes afin de reproduire les différentes étapes de dégradation du matériau (Tableau II - 2) observées par ATG.

Tableau II - 2: Etude de la pyrolyse du revêtement PU/EG

Etape de dégradation	ATG sous N ₂ (10°C/min)			Pyrolyse (isotherme)	
	ΔT , °C	pic, °C	perte de masse, kg.-%	température, °C	temps, min
1	200-380	340	36,2	300	60
2	380-470	390	12,8	380	30
3	470-650	550	10,5	425	80
4	650-800	-	1,4	600	30

La première étape de pyrolyse est identique à celle du polymère vierge. En effet, les spectres infra-rouge des fractions collectées au cours de cette première étape de dégradation sont identiques à ceux obtenus au cours de la pyrolyse du PU. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique sont ainsi confirmés. Seul le spectre des gaz présente une absorption supplémentaire attribuable au dégagement de SO₂ provenant de la décomposition de l'EG.

Le spectre infra-rouge des gaz collectés à l'issue de la deuxième étape de dégradation (Figure II - 31) présente en plus des absorptions correspondant au CO₂ et au SO₂, une bande centrée autour de 1736 cm⁻¹. Ainsi, un composé contenant une fonction carbonyle est présent dans les effluents gazeux. Il pourrait être formé par oxydation du polymère par l'acide sulfurique du graphite expansible.

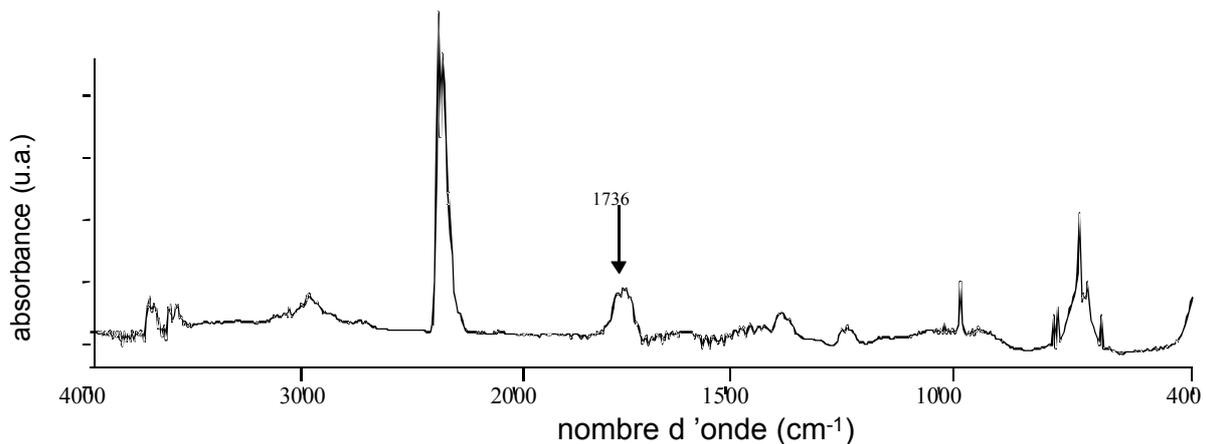


Figure II - 31 : Spectre IR des gaz collectés à l'issue de la deuxième étape de dégradation du PU/EG (pyrolyse).

Les interactions entre le polymère et l'additif sont mises en évidence par l'analyse IRTF de la fraction condensable obtenue lors de la deuxième étape de dégradation du PU/EG (Figure II - 32). En particulier, une absorption importante est observée à 2660 cm⁻¹

pouvant être attribuée à la fonction S-H. Une réaction entre le polymère et l'acide sulfurique de l'EG pourrait conduire à la formation de ce type de liaisons. De plus, la présence de quinoléine substituée et/ou d'aniline a été mise en évidence par GC-MS³⁶. La littérature¹⁰ a déjà proposé que l'aniline provient d'une catalyse acide lors de la dégradation du PU (Figure I – 43).

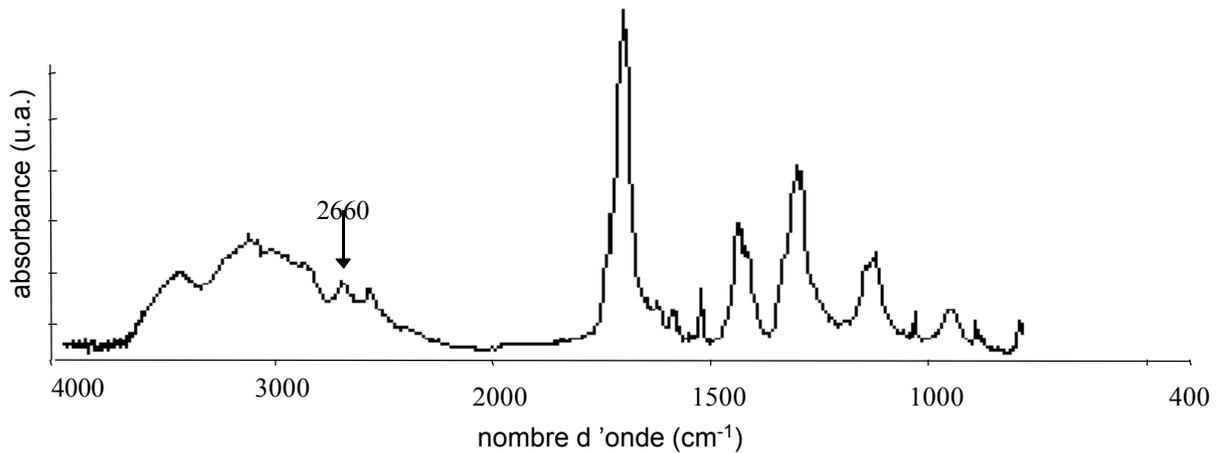


Figure II - 32 : Spectre IR des condensats obtenus à l'issue de la deuxième étape de dégradation du PU/EG (pyrolyse).

Le spectre du résidu est similaire à celui obtenu par dégradation du PU. Par conséquent, la présence de graphite ne semble pas modifier la phase condensée mais intervient plutôt par un processus d'oxydation et de fragmentation du polymère par catalyse acide (acide sulfurique libéré par l'EG).

Les spectres des fractions collectées lors de la troisième et de la quatrième étapes de dégradation n'apportent pas d'informations complémentaires sur d'éventuelles interactions polymère / additif.

IV - 3. Conclusion

Les mécanismes de dégradation du graphite expansible et du système PU/EG ont été étudiés.

La réaction intervenant lors de dégradation de l'EG, à relier au gonflement du matériau, semble plutôt être une réaction d'oxydo-réduction entre le graphite et l'acide sulfurique qu'une réaction de décomposition de cet acide. L'ajout d'EG va peu affecter la dégradation du PU. Cependant, dans des conditions de pyrolyse, la composition de la fraction condensable est modifiée. Cette modification s'explique par une oxydation de la chaîne du polymère et par une fragmentation de celle-ci.

Lorsque l'EG est l'additif, il n'est pas possible de corrélérer les performances feu et les résultats obtenus dans ce chapitre. C'est pourquoi, il est nécessaire de poursuivre les recherches selon d'autres paramètres.

V – CONCLUSION

L'étude de la dégradation du revêtement PU vierge et des revêtements ignifugés a permis de mettre en évidence l'influence du retardateur de flamme sur les processus chimiques intervenant lors de la décomposition thermique des matériaux et également l'influence de l'oxygène sur la stabilité thermique des revêtements étudiés.

Dans le cas du système PU/APP, nous avons pu expliquer partiellement le mécanisme de protection feu. En effet, dans ce cas, des interactions importantes entre le polymère et l'additif existent conduisant à la formation d'un résidu stable à haute température. La protection d'un polymère par un mécanisme d'intumescence est attribuée à la formation d'un bouclier carboné expansé thermiquement stable. Par conséquent, la modification du mécanisme de dégradation du PU en présence d'APP peut être corrélée aux performances feu obtenues pour ce système.

En ce qui concerne le système PU/EG, les interactions additif / matrice sont moindres. Il a cependant été mis en évidence une diminution de la stabilité du revêtement, dans des conditions de pyrolyse, par ajout de graphite. Ce phénomène peut être attribué à la présence d'acide sulfurique (provenant de l'EG) qui va induire une oxydation et une fragmentation de la chaîne du polymère et ainsi expliquer la perte de stabilité observée.

BIBLIOGRAPHIE

1. A Tack, "A study of flame retardant mechanisms by ESR", *Developments in Polymer Stabilisation*, Vol 5, G Scott Ed, Appl. Sci. Pub., Londres, pp. 153-231 (1982).
2. M Elomaa, L Savaranta, E Mikkola, R Kallonen, A Zitting, CAP Zevenhoven, M Hupa, *Critical reviews in biochem. and molecular biol.*, 27(3):137-197 (1997).
3. P Vallet, *Thermogravimétrie*, Collection Monographies de Chimie Minérale, Gauthier-Villars Ed., Paris, p. 1 (1972).
4. IC McNeill, *Eur Polym J*, 3:409-421 (1967).
5. IC McNeill, *Eur Polym J*, 6:373-395 (1970).
6. IC McNeill, *Developments in Polymer Degradation*, Vol 1, N. Grassie Ed., Appl. Sci. Pub, Londres, pp. 43-66 (1977).
7. IC McNeill, *Eur Polym J*, 4:21-30 (1968).
8. IC McNeill, JJ Liggat, *Polym. Deg. and Stab.*, 37:25-34 (1992).
9. ICMcNeill, MH Mohammed, WJ Cole, *Polym. Deg. and Stab.*, 61(1):95-108 (1998).
10. N Grassie, M Zulfiqar, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 16:1563-1574 (1978).
11. JH Saunders, *Rubb. Chem. Technol.*, 32:337-345 (1959).
12. JD Ingham, NS Rapp, *J. Polym. Sci. A*, 2:4941-4964 (1964).
13. JH Saunders, JK Backus, *Rubber Chem. Technol.*, 39:461-480 (1966).
14. WP Yang, CW Macosko, ST Wellinghoff, *Polymer*, 27:1235-1240 (1986).
15. N Grassie, M Zulfiqar, "The effect of the fire retardant ammonium polyphosphate on the thermal degradation of a polyurethane", *Developments in Polymer Stabilisation*, Vol 1, Chap 6, G Scott Ed., Appl. Sci. Pub., Londres, pp 197-217 (1979).
16. G Camino, L Costa, L Trossarelli, *Polym. Deg. and Stab.*, 6:243-252 (1984).
17. J Zhang, AR Horrocks, ME Hall, *Fire Mat.*, 18:307-312 (1994).
18. G Camino, MP Luda "Mechanistic Study on intumescence", *Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence*, M LeBras, G Camino, S Bourbigot and R Delobel Eds. The Royal Chemical Society Pub., Cambridge (UK), pp 48-63 (1998)
19. R Delobel, M Le Bras, N Ouassou, F Alistiqsa, *J. Fire Sci.*, 8:85-108 (1990).
20. M Bugajny, S Bourbigot, M Le Bras, R Delobel, *Polym. Int.*, 48:264-270 (1998).
21. CY Shen, NE Stahleber, DR Dyroff, *J. American Chem. Society*, 91(1):62-67 (1969).
22. G Montaudo, C Puglisi, E Scamporrino, D Vitalini, *Macromolecules*, 17:1605-1614 (1984).
23. N Grassie, GA Perdomo Mendoza, *Polym. Deg. Stab.*, 10:43-54 (1985).
24. TC Chang, YS Chiu, HB Chen, SY Ho, *Polym. Deg. Stab.*, 47:375-381 (1995).
25. M Ravey, EM Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74:1317-1319 (1999).
26. DW Van Krevelen, *Comprehensive Chemical Kinetics* CH Bamford, CFH Tipper Eds, Elsevier Pub., New York, p 347 (1975).

27. G Montaudo, E Scamporino, C Puglissi, D Vitalini, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30:1449-1460 (1985).
28. RA Nyquist, *Appl. Spectrosc.*, 11:161-164 (1957).
29. LC Thomas, RA Chittenden, *Spectrochim. Acta*, 20:489-502 (1964).
30. DW McKee, CL Spiro, EJ Lamby, *Carbon*, 22(3):285-290 (1984).
31. N Grassie, HD McKerron, *Polym. Deg. and Stab.*, 5:43-53 (1983).
32. N Grassie, HD McKerron, *Polym. Deg. and Stab.*, 5:89-103 (1983).
33. A Herold, D Petitjean, G Furdin, M Klatt, *Materials Science Forum*, 152-153:281-288 (1994).
34. The Merck Index, 12th ed., Merck Research Laboratories Division of MERCK & CO., Inc Pub., p 1535 (1996).
35. LJ Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 2nd Ed., Methuen & Co Ltd, London, p 345 (1958).
36. Communication privée G. Camino et E. Burdese (1998).

CHAPITRE III

APPROCHE CHIMIQUE DES CARACTERISTIQUES DU BOUCLIER CARBONE

CHAPITRE III : APPROCHE CHIMIQUE DES CARACTERISTIQUES DU BOUCLIER CARBONE

INTRODUCTION: APPROCHE CHIMIQUE DE LA CARBONISATION

La protection au feu d'un matériau par un processus d'intumescence se fait via un mécanisme en phase condensé (Figure III - 1). Il est généralement admis que la formation d'un bouclier carboné plus communément appelé *char* est responsable de la protection du matériau¹. Ce bouclier protecteur va permettre d'isoler le polymère: il va limiter les transferts de chaleur et la diffusion de l'oxygène vers le matériau ainsi que le dégagement des produits de la pyrolyse vers la flamme. Le *char* est le résultat d'une succession de réactions² intervenant entre les ingrédients constituant la formulation (source acide, source de carbone et agent gonflant). Il se produit dans un premier temps, une déshydratation de la source de carbone par catalyse acide qui conduit à la formation d'un matériau riche en carbone qui va s'expanser dans une deuxième étape grâce aux gaz libérés par la décomposition de l'agent gonflant. Il est important que ces étapes de dégradation se déroulent dans cet ordre³. En effet, il est bien entendu que si l'agent gonflant se décompose trop tôt ou si la source acide libère son acidité trop tard, le processus d'intumescence ne pourra avoir lieu.

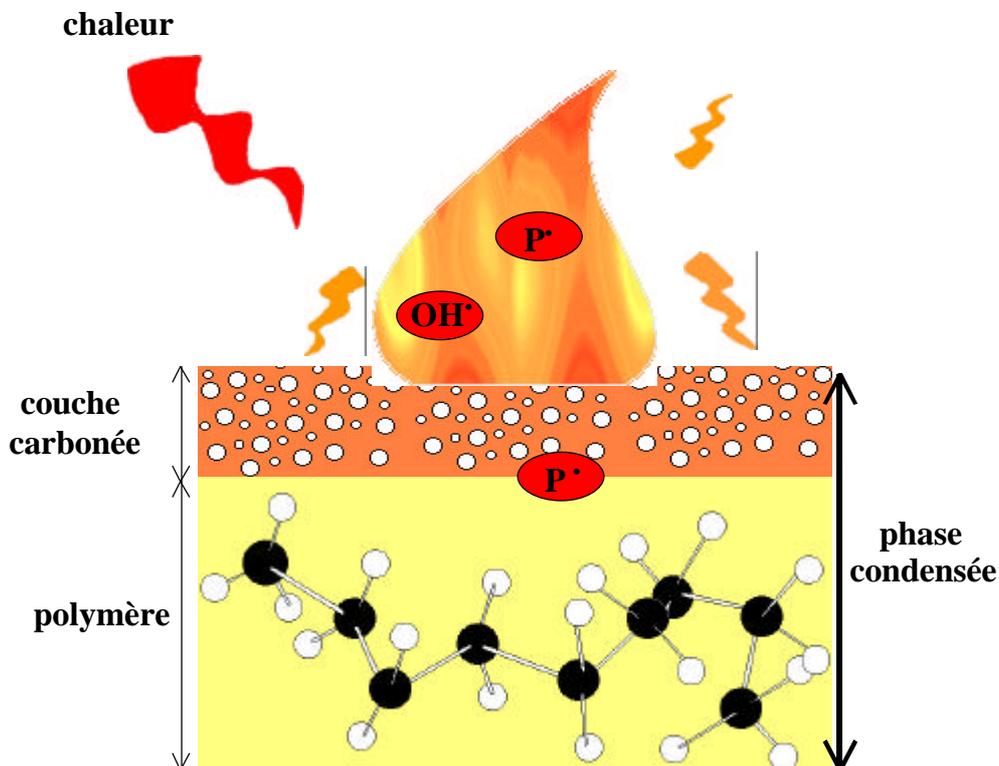


Figure III - 1 : Protection au feu d'un polymère par un processus d'intumescence.

Les performances retard au feu d'un système sont conditionnées par les caractéristiques chimiques du bouclier carboné, en particulier par son caractère aromatique⁴. Par exemple, Bourbigot et al.⁵ ont montré que l'ajout de zéolithe dans un système intumescent conduit à un ralentissement des processus de structuration de la matière carboné en fonction du temps. Ce phénomène permet de limiter la dépolymérisation et d'assurer une aptitude à la déformation au matériau intumescent qui peut être corrélée aux propriétés feu du matériau. Le chapitre précédent traitait principalement du mécanisme de dégradation des matériaux. Nous avons montré que les formulations ignifugées conduisaient à la formation d'un résidu carboné à haute température. Cependant, les réactions entraînant la modification et la carbonisation de la phase solide ainsi que la composition chimique du *char* y sont très peu étudiées. Elles feront donc l'objet de ce chapitre.

Du fait de sa complexité et de sa faible solubilité, les méthodes pouvant être utilisées dans l'analyse des *chars* se limitent généralement aux techniques spectroscopiques à l'état solide, la mise en solution de la structure intumescence étant susceptible d'entraîner une modification importante du système. L'Infra-Rouge à Transformé de Fourier⁶⁻⁹ (IRTF), la Résonance Magnétique Nucléaire du solide^{4,9,10} (RMN), la Résonance Paramagnétique Electronique^{10,11} (RPE), la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X¹²⁻¹⁴ (XPS) ou encore la diffraction des rayons X¹⁰ s'avèrent, dans ce cas, être des outils de choix et apparaissent comme des techniques complémentaires.

La spectrométrie infra-rouge est une analyse simple et rapide qui permet d'obtenir un nombre d'informations importantes quant aux fonctions présentes dans la structure (fonction carbonyle, cycle aromatique...). Cependant, elle présente des limites lors de l'analyse de *char* puisque celui-ci va absorber le faisceau de façon significative affectant ainsi la définition du spectre.

La RMN du solide constitue un bon complément à l'analyse IRTF puisqu'elle va permettre de caractériser précisément les atomes d'un même constituant présent dans la structure intumescence. En particulier, la RMN ¹³C est un outil puissant de caractérisation de la matière carbonée. Elle s'avère donc très utile dans l'étude des processus de carbonisation. En ce qui concerne le revêtement PU/APP, la RMN ³¹P s'avère être un outil de choix puisqu'elle va permettre de caractériser l'environnement et le type de composés phosphorés présents dans la structure.

D'autre part, les structures intumescences peuvent inclure une quantité non négligeable de radicaux libres. Ce caractère paramagnétique peut être lié soit à l'existence de

carbènes stables¹⁶, soit à la formation de radicaux via une dissociation thermique des structures polyaromatiques au cours de la carbonisation¹⁷, soit encore à la formation de radicaux au cours d'une réaction entre les hydrocarbures aromatiques et l'oxygène¹⁸. Les radicaux libres peuvent intervenir dans le mécanisme de protection au feu. Provenant de la scission du polymère ($P \bullet$ dans la Figure III - 1), ils vont être piégés dans la structure carbonée plutôt qu'alimenter la flamme. Il en résulte une préservation du matériau. De plus, l'étude par RMN d'un matériau paramagnétique est impossible. En effet, le caractère paramagnétique d'un système va entraîner un élargissement du signal jusqu'à sa disparition, ceci étant dû à l'anisotropie de la susceptibilité magnétique du système¹⁹. La RPE s'avère dans ce cas être un outil de choix.

Les espèces azotées jouent également un rôle considérable dans le processus d'intumescence qu'elles proviennent du polymère (PU) ou du retardateur de flamme (APP). Il est généralement admis qu'elles favorisent ce processus en jouant le rôle soit de catalyseur, soit d'agent de gonflement. L'abondance naturelle du ¹⁵N étant relativement faible (0,4 % atomique), la RMN du solide ne peut être utilisée pour analyser le type d'azote présent dans la structure. L'XPS est dans ce cas une technique d'analyse très utile. Elle va permettre de caractériser l'environnement des azotes présents dans la structure au niveau de la surface.

Enfin, dans l'analyse des graphites et notamment des graphites d'intercalation, la diffraction des rayons X s'avère une technique très intéressante puisqu'elle permet d'avoir accès à la distance séparant deux plans de carbone. Les graphites d'intercalation ou GIC

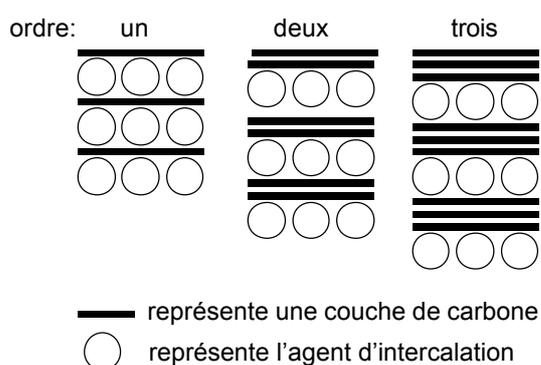


Figure III - 2 : Structure des GICs.

(*graphite intercalation compound*) se définissent par leur ordre d'intercalation^{20,21} correspondant au nombre de couches de carbone séparant deux couches d'agent d'intercalation (Figure III - 2). Au cours de l'expansion, la distance interréticulaire varie. Ainsi, la diffraction des rayons X peut apporter des informations très intéressantes dans l'étude du système PU/EG.

Enfin, l'analyse élémentaire va permettre une meilleure interprétation des analyses spectroscopiques.

Dans ce chapitre, nous allons donc aborder le processus d'intumescence d'un point de vue chimique pour tenter de mieux comprendre le phénomène de carbonisation se produisant dans la phase solide. Dans ce but, les techniques précédemment citées seront utilisées. Les revêtements PU, PU/APP et PU/EG seront successivement étudiés. La comparaison des résultats obtenus dans le cas du polymère vierge avec ceux obtenus dans le cas des systèmes ignifuges permet de mettre en évidence le rôle du retardateur de flamme dans le processus de carbonisation.

I - MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

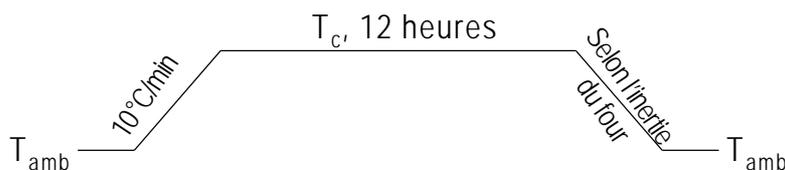
I - 1. Formulation et mise en œuvre

Les matières premières utilisées sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre I. Les matériaux seront appelés :

- PU : revêtement polyuréthane,
- PU/APP : revêtement PU/AP422 40 kg.-%,
- PU/EG : revêtement PU/EG 15 kg.-%.

I - 2. Traitement thermique

Le traitement thermique des échantillons est effectué aux températures caractéristiques (T_c) qui sont définies dans le paragraphe II. L'échantillon est placé dans une nacelle en verre au centre d'un four tubulaire sous balayage d'air reconstitué (Air Liquide) à un débit de $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. Le programme de températures est le suivant :



L'échantillon est ensuite récupéré puis broyé. Une partie de l'échantillon est solubilisée sous ultrasons dans de l'eau distillée pendant 5 min. La fraction insoluble est ensuite filtrée et séchée à l'étuve (50°C) pendant 12h.

I - 3. Analyses Spectroscopiques

I - 3 -1. Infra-rouge à Transformée de Fourier

Les échantillons dispersés dans KBr (1 à 3 % massique) sont obtenus par pastillage avec une pastilleuse Beckman sous une pression de $10 \cdot 10^8 \text{ Pa}$. Les études infra-rouge sont menées dans la gamme spectrale $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ en utilisant un spectromètre IRTF

NICOLET 400D piloté par le système informatique OMNIC. Soixante quatre scans ont été accumulés dans le but d'obtenir un bon rapport signal/bruit.

I - 3 - 2. Spectroscopie RMN de l'état solide

CP/DD/MAS RMN ¹³C

Les mesures RMN ¹³C sont réalisées sur un spectromètre Bruker ASX100 avec une sonde de 7 mm opérant à 25,2 Mhz (2,35T) avec découplage dipolaire des protons^{22,23} (DD), rotation à l'angle magique de l'échantillon²⁴ (MAS) et polarisation croisée²⁴ (CP) entre ¹H et ¹³C. La condition de Hartman-Hahn de la polarisation croisée a été obtenue en ajustant la puissance du canal des protons pour le *free induction decay* (FID) maximum du ¹³C du signal de l'adamantane. La condition de Hartman Hahn est réglée sur l'adamantane et non sur le produit analysé à cause du nombre d'accumulations que nécessitaient nos échantillons.

Pour obtenir un bon rapport signal sur bruit, des accumulations de 10 000 balayages sont nécessaires pour toutes les formulations avec un lissage par multiplication exponentielle du FID. Les vitesses de rotation utilisées étaient de l'ordre de 5 kHz. Le délai entre chaque impulsion est pris égal à 10 s (environ 5 fois le temps de relaxation) pour permettre le retour à l'équilibre. Les mesures de déplacements chimiques ont été faits par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Le temps de contact est de 1 ms sous les conditions de Hartman-Hahn.

DD-MAS RMN ³¹P

Les mesures RMN ³¹P sont réalisées sur le même spectromètre que décrit précédemment opérant à 40.5 kHz avec MAS (vitesses de rotation comprises entre 5 et 7 kHz). Les expériences ont été réalisées avec et sans découplage. Nous avons choisi un délai entre chaque impulsion de 450 s car le temps de relaxation dans les phosphores condensés est de l'ordre de 90 s²⁵. Tous les spectres sont accumulés sur 500 scans et la référence utilisée pour la mesure des déplacements chimiques est H₃PO₄ à 85% en solution aqueuse.

I - 3 - 3. Résonance Paramagnétique Electronique

Les mesures RPE sont réalisées sur un spectromètre Bruker ELEXYS 580 opérant à 9,77 Ghz avec une modulation de fréquence de 100 kHz à température ambiante (20°C). La puissance de la micro-onde est fixée à 12 mW. La mesure du facteur g et de la concentration en radicaux libres est faite par rapport à une référence (*pitch*) dont g est égal 2.0023 et dont la concentration est de 10¹³ spin/G. La méthode de la double intégration est utilisée pour déterminer l'aire des spectres, et ainsi, la concentration en espèces paramagnétiques²⁶.

I - 3 - 4. XPS

Les mesures XPS sont réalisées sur un spectromètre LEYBOLD en utilisant la radiation Al K α . Le spectromètre est utilisé en mode de transmission avec une énergie de 50 eV et une puissance de source RX de 300W. Les échantillons sont pressés sur un porte échantillon en indium et introduits dans la pré-chambre à une pression de $1,3 \times 10^{-3}$ Pa. Dans la chambre d'analyse, la pression est fixée entre $1,3 \times 10^{-5}$ et $1,3 \times 10^{-6}$ Pa. Les échantillons non lavés sont refroidis à -70°C avant analyse. Dans ces conditions, il n'a pas été observé de dégradation de l'échantillon due à la source RX.

Toutes les énergies de liaison sont obtenues en prenant pour référence 285eV pour le C1s. Ainsi, l'énergie de liaison peut s'exprimer par la formule :

$$h\nu' = E_{\text{Cin réf}} + E_{\text{Liaison réf}} = E_{\text{Cin réf}} + 285$$

$$E_{\text{Liaison}} = h\nu' - E_{\text{Cin}}$$

Les rapports atomiques des différents éléments sont obtenus par la formule :

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A \times s_B \times (E_{CB})^{-0.23}}{I_B \times s_A \times (E_{CA})^{-0.23}}$$

avec I_X : l'intensité du pic d'absorption, s_X : caractéristique de l'élément étudié (2,93 pour l'O1s, 1,80 pour l'N1s, 1 pour le C1s et 1,19 pour le P2p) et E_{CX} l'énergie cinétique du maximum du spectre.

La déconvolution des pics est obtenue en utilisant le programme PeakFit. Une fonction Gaussienne non asymétrique est utilisée pour la déconvolution et la largeur à mi-hauteur est fixée pour tous les pics (C1s, N1s, O1s et P2p). La qualité de la déconvolution est appréciée grâce à des paramètres statistiques tel que le coefficient r^2 .

I - 3 - 5. Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens D5000 en utilisant les radiations Cu K $\alpha_{1,2}$ ($\lambda=0,15406$ nm) et un filtre en nickel dans la gamme $5^{\circ} < 2\theta < 55^{\circ}$. Ces spectres ont été réalisés sur des échantillons sous forme de poudre pressée sur un moule, avec rotation des spécimens pour supprimer les effets d'orientation.

Le programme Diffract At permet d'acquérir et de traiter les spectres en :

- soustrayant la composante K α_2 de la radiation
- lissant le spectre
- soustrayant la zone amorphe
- déterminant l'intensité et la surface des pics.

Dans l'étude des graphites, la distance interréticulaire est un paramètre couramment déterminé²⁷. Ce paramètre est obtenu par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

où d est la distance interréticulaire et θ l'angle de diffraction.

La relation entre la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction s'exprime par l'équation simplifiée de Debye-Scherrer:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta}$$

où K est une constante appelée constante de Scherrer (elle est égale à 0.89 en prenant pour hypothèse que les cristallites ont une forme sphérique), λ est la longueur d'onde de diffraction ($\lambda = 1.54056 \times 10^{-10}$ m), θ est l'angle de diffraction et $\beta_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction).

I - 4. Analyses Élémentaires

La détermination de la quantité de carbone est faite en brûlant l'échantillon dans un excès d'oxygène à 1050°C. La quantité de CO₂ dégagé est alors déterminée par coulométrie et est proportionnelle à la quantité de carbone contenu dans l'échantillon.

La quantité d'azote est obtenue en brûlant l'échantillon dans un mélange He / O₂ (3%) à 1050°C. Les oxydes d'azote ainsi libérés sont réduits puis dosés à l'aide d'un catharomètre (mesure de conductivité thermique).

La quantité de phosphore est obtenue par minéralisation de l'échantillon dans un milieu aqueux. La quantification se fait à l'aide de la spectrométrie d'émission plasma.

Enfin, la quantité de soufre est déterminée en utilisant un analyseur spécifique infrarouge LECO SC144. L'échantillon est dégradé sous flux d'oxygène à 1350°C.

II - DEFINITION DES TEMPERATURES CARACTERISTIQUES

Les températures caractéristiques sont définies à partir des courbes TG du revêtement de PU (Figure III - 3) et des revêtements ignifugés PU/APP et PU/EG (respectivement Figure III - 4 et Figure III - 5).

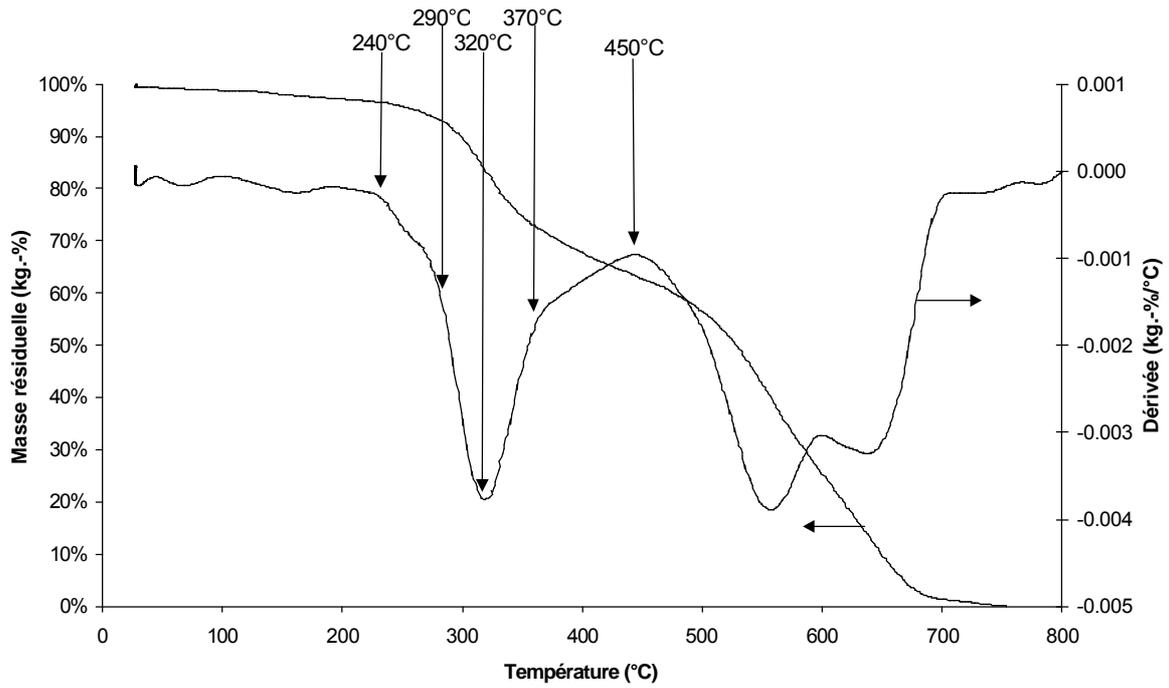


Figure III - 3 : Courbe TG du PU (sous air, 10°C/min).

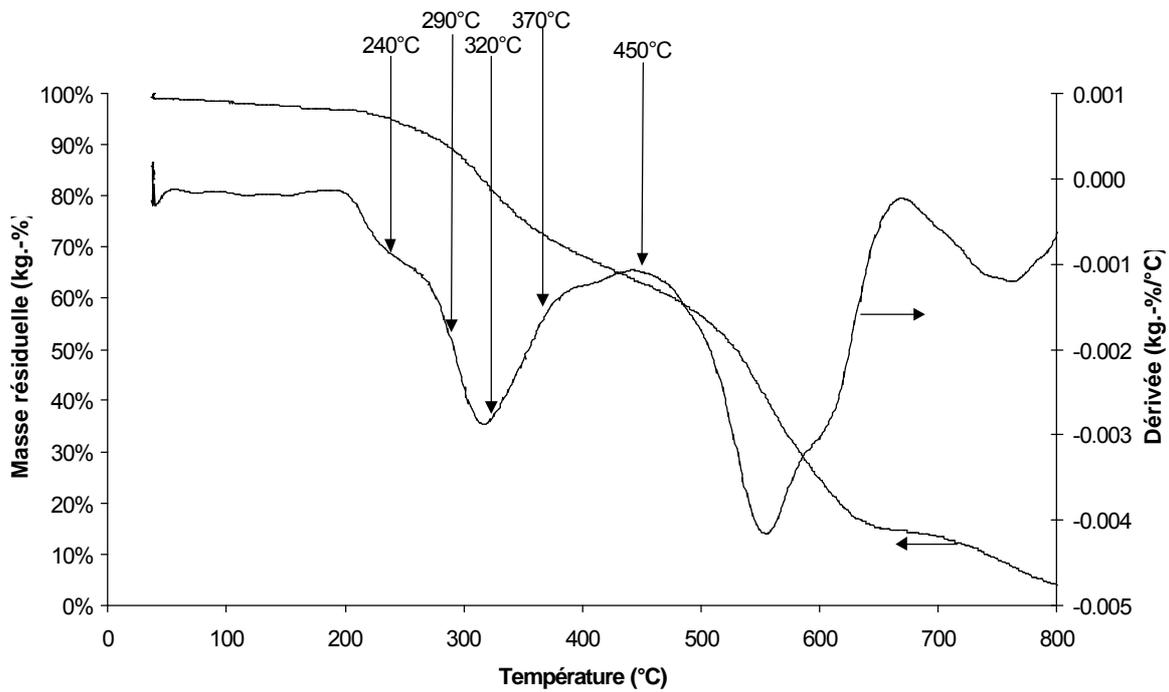


Figure III - 4 : Courbe TG du système PU/EG (sous air, 10°C/min).

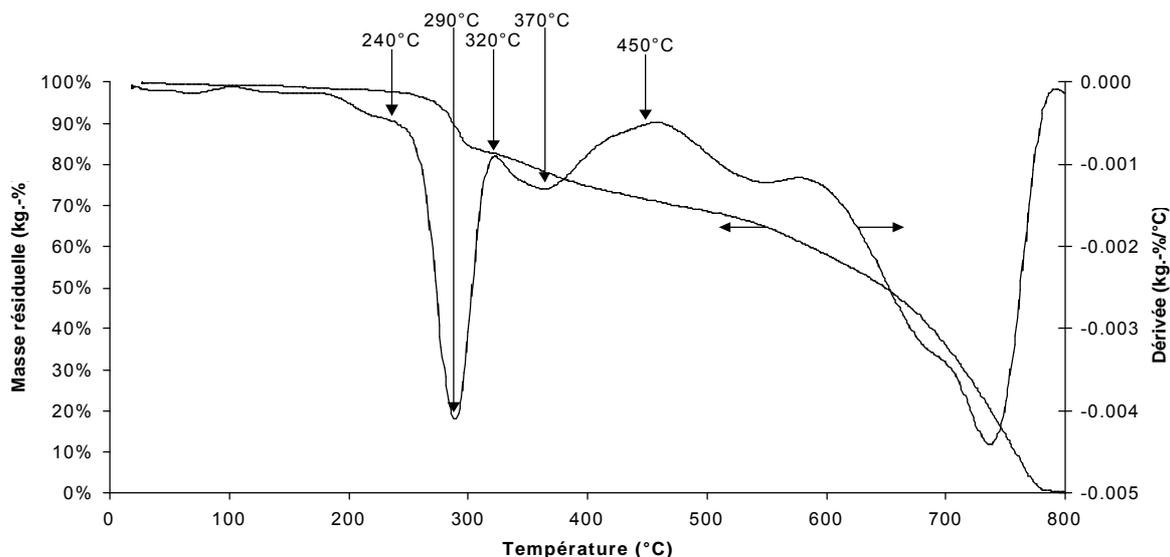


Figure III - 5 : Courbe TG du système PU/APP (sous air, 10°C/min).

Dans tous les cas, cinq températures ont été définies : 240, 290, 320, 370 et 450°C.

Pour le polymère vierge et pour le revêtement PU/EG, elles sont attribuées de la façon suivante:

- 240°C : début de la première étape de dégradation c'est-à-dire du développement de l'intumescence,
- 290 et 370 °C : étapes intermédiaires dans le processus d'intumescence,
- 320°C : la vitesse de perte de masse est maximale,
- 450°C : fin de l'étape de formation de la structure intumescence et début de sa dégradation.

Dans le système PU/APP, le mécanisme de dégradation est plus complexe et deux étapes sont observées entre 240 et 450°C. Les températures précédemment définies correspondent donc :

- 240°C : début de la première étape de dégradation c'est-à-dire du développement de l'intumescence,
- 290°C : vitesse maximale de perte de masse de la première étape de dégradation,
- 320°C : fin de la première étape de dégradation,
- 370°C : vitesse maximale de perte de masse de la deuxième étape de dégradation,
- 450°C : fin de l'étape de formation de la structure intumescence et début de sa dégradation.

L'ensemble des traitements thermiques va permettre de simuler l'évolution de la structure intumescence et ainsi de mieux comprendre son processus de formation.

III - ETUDE DE LA CARBONISATION DU PU

III - 1. Analyse Élémentaire

L'analyse élémentaire est réalisée sur les résidus de carbonisation lavés et non lavés dans le but de mettre en évidence si le matériau carboné est ou non sensible à l'hydrolyse. Le Tableau III - 1 présente les résultats. La comparaison des résultats obtenus lorsque les échantillons sont lavés et non lavés met en évidence la faible tendance à l'hydrolyse des résidus carbonés analysés.

Tableau III - 1 : Composition chimique des résidus de carbonisation du PU.

atomes g.-%	échantillons non lavés					échantillons lavés				
	température, °C					température, °C				
	240	290	320	370	450	240	290	320	370	450
C	69,43	67,51	67,80	64,19	62,25	68,01	68,33	68,64	64,82	61,57
N	7,19	7,92	8,21	9,19	11,79	7,28	8,11	8,48	9,17	12,61

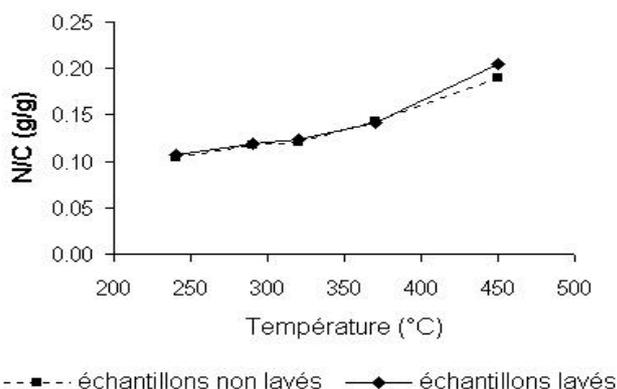


Figure III - 6 : Evolution du rapport N/C en fonction de la température pour le revêtement PU.

L'évolution du rapport N/C est présentée en fonction de la température dans la Figure III - 6. Ce rapport augmente sur toute la gamme de températures envisagées. Ainsi, le maintien des espèces azotées est favorisé par rapport aux espèces carbonées. Nous pouvons donc supposer que l'azote est impliqué dans la structure carbonée stable à haute température.

III - 2. Etude par Spectroscopie Infra-Rouge

Le Tableau III - 2 rassemble l'ensemble des attributions des différents pics observés sur le spectre IR du revêtement PU (Figure III - 7) à température ambiante.

Tableau III - 2 : Attributions des raies du spectre infra-rouge du revêtement PU à température ambiante.

raies	attribution	Réf.
3330 cm^{-1}	N-H	28
2920 cm^{-1}	CH_2	29
2266 cm^{-1}	$\text{N}=\text{C}=\text{O}$	29
1729 cm^{-1}	C=O uréthane, amide I et ester C=O	28
1600 cm^{-1}	C=C aromatique	29
1537 cm^{-1}	amide II, N-H déformation	28
1250 cm^{-1}	C-O-C ester	28
1216 cm^{-1}	C-O-C uréthane	28
1068 cm^{-1}	bande uréthane	29
1016 cm^{-1}	aromatique paradisubstitué	29
815 cm^{-1}	aromatique paradisubstitué	29

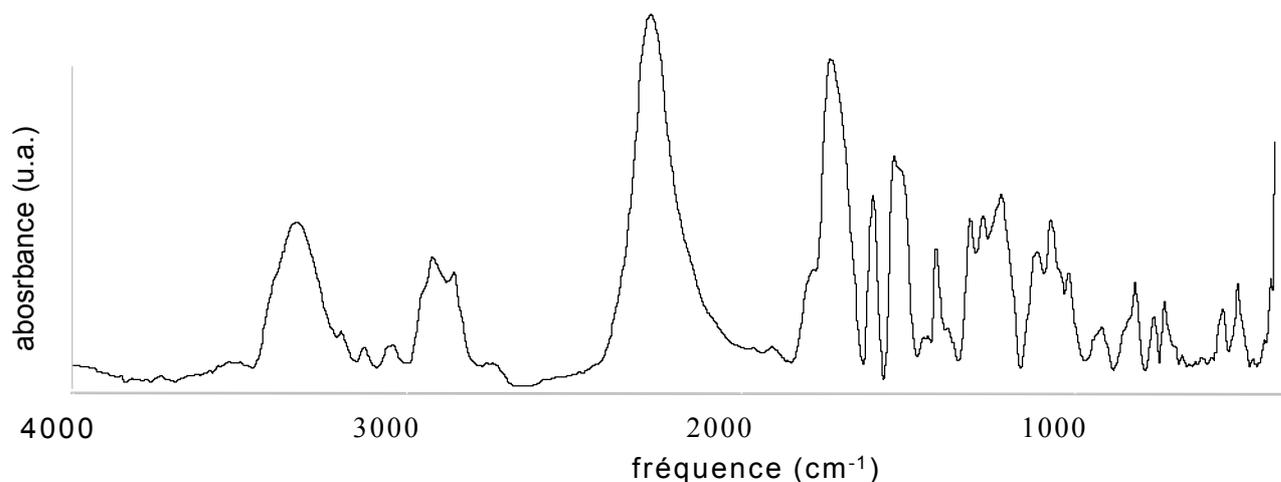


Figure III - 7 : Spectre infra-rouge du revêtement PU.

Ce spectre IR présente une bande à 1250 cm^{-1} caractéristique des polyuréthanes ayant pour polyol de départ un polyester polyol ainsi qu'une raie à 1216 cm^{-1} propre aux PUs aromatiques²⁸. De plus, il existe une bande correspondant à l'isocyanate résiduel. Celle-ci n'est plus observée sur les spectres des échantillons ayant subi un traitement thermique.

Les spectres IR du revêtement ayant subi un traitement thermique (Figure III - 8) montrent une diminution progressive de la bande attribuée au groupement méthyle (2925 cm^{-1}) lorsque la température de traitement augmente. Les spectres a et b de la Figure III - 8 sont sensiblement identiques. Cependant, la bande attribuée à la fonction carbonyle de l'uréthane (1730 cm^{-1}) n'est plus observée ce qui confirme le fait que la dépolymérisation constitue la première étape de dégradation du revêtement PU. Il apparaît dès 290°C une raie à 1550 cm^{-1} attribuable à un groupement N-H, une raie à 1660 cm^{-1} correspondant à la fonction urée et une autre large raie à 3400 cm^{-1} correspondant à l'élongation N-H. Ces différentes observations confirment les résultats obtenus dans le chapitre précédent, à savoir des réactions secondaires des monomères libérés lors de la dépolycondensation conduisant à la formation de diamines, de

composés contenant des fonctions urées... La raie à 1450 cm^{-1} correspond, quant à elle, à des espèces aromatiques.

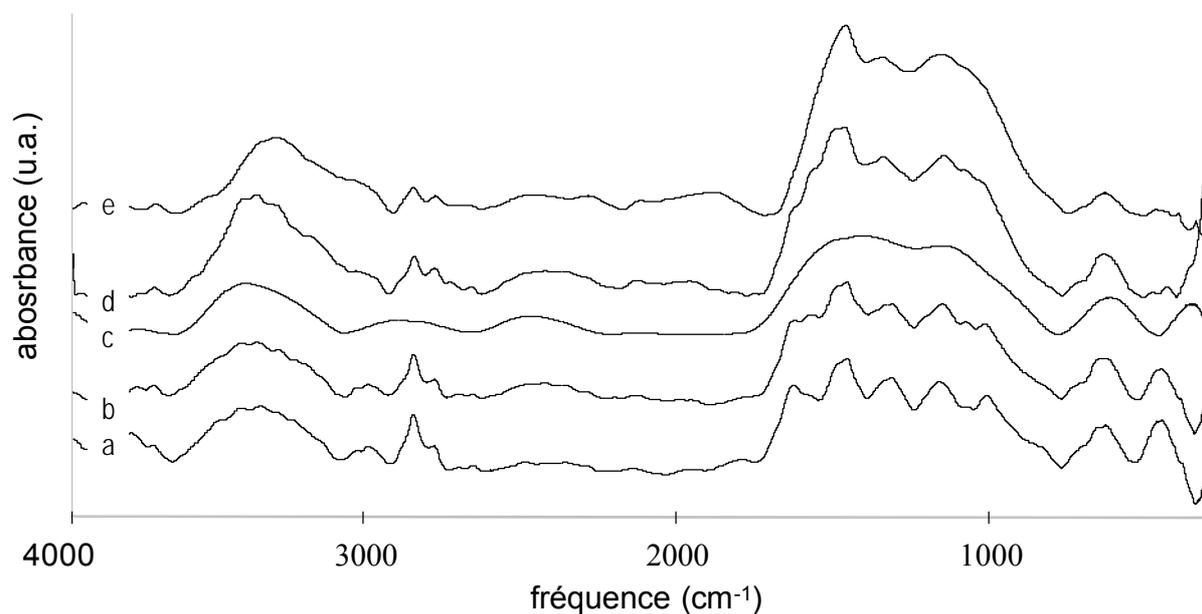


Figure III - 8 : Spectres IR du revêtement PU ayant subi un traitement thermique à : (a) 240°C , (b) 290°C , (c) 320°C , (d) 370°C et (e) 450°C .

III - 3. Etude par CP/DD-MAS RMN ^{13}C

Les spectres RMN ^{13}C des résidus de carbonisation du revêtement PU sont présentés dans la Figure III - 9 en fonction de la température de traitement thermique et les attributions des raies sont données dans le Tableau III - 3.

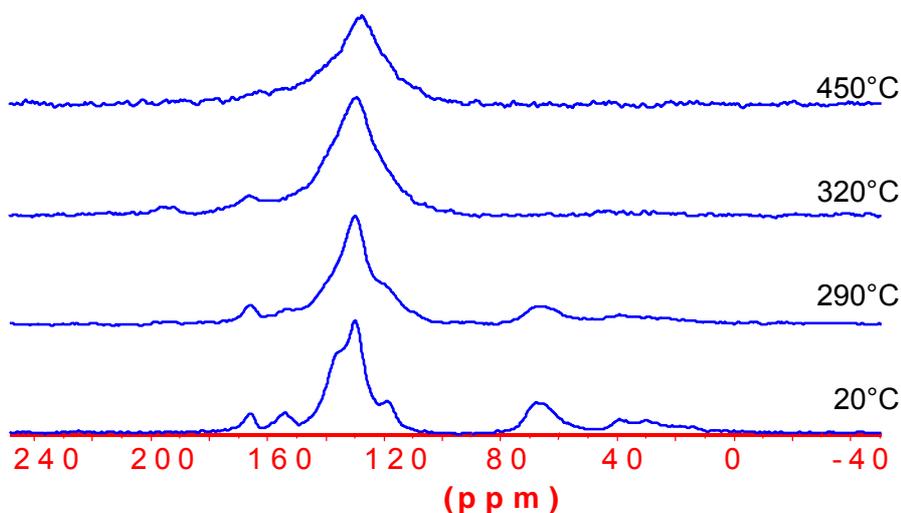


Figure III - 9 : Spectres CP/DD-MAS RMN ^{13}C du revêtement PU en fonction de la température.

Tableau III - 3 : Attributions³⁰⁻³⁴ des déplacements chimiques des spectres CP/DD-MAS RMN ¹³C

δ (ppm)	Attribution
30	CH ₃ de la chaîne polyol
40	CH ₂ entre deux groupements phényles
68	C sp ³ lié à un O
119	C sp ² aromatique lié à un C et/ou à un H
130	C sp ² lié à un C
154	C=O de la fonction uréthane
166	C=O de la chaîne polyester

Le spectre du produit original et de celui du PU traité thermiquement à 290°C présentent peu de différences. Ceci s'explique par le fait que cette température correspond au début de la dégradation du système. La bande à 154 ppm, caractéristique des liaisons uréthanes, disparaît lorsque la température passe de 290°C à 320°C. Par conséquent la dépolymérisation a lieu dans cette gamme de température.

La bande à 165 ppm attribuable au polyol est observée jusqu'à 320°C. Par conséquent, les chaînes du polyol sont plus stables que les liaisons uréthanes. De plus, le spectre du produit dégradé à 320°C montre un pic à 194 ppm attribuable à une fonction cétone. En effet, la décomposition d'un polyester conduit à la formation de cétone³⁵. L'oxydation des chaînes du polymère peut également amener à la formation de groupements cétoniques.

Tous les spectres présentent un pic large compris entre 100 et 160 ppm, impliquant la présence de plusieurs types de carbones aromatiques magnétiquement non équivalents³⁶. A température ambiante, cette bande est bien définie et trois composantes peuvent être distinguées et attribuées aux carbones du cycle du PMDI. A plus haute température, la bande s'élargit et sa définition est moindre. Par conséquent, elle résulte de la contribution de plusieurs types d'espèces aromatiques et polyaromatiques^{32,33,36,39} qui résultent de réactions de cyclisation. L'élargissement du signal avec la température de traitement thermique peut être attribué à une condensation des espèces aromatiques et à une oxydation de la structure.

Les carbones aliphatiques ne sont plus détectés par l'analyse RMN à partir de 320°C, or ils sont détectés par infra-rouge sur toute la gamme de température. Suwelak et al⁴⁰ ou encore Ollivier et al.⁴¹ ont mis en évidence une diminution voire une disparition des bandes des carbones aliphatiques due au couplage mouvement basse fréquence / rotation à angle magique qui va entraîner un découplage complet des interactions dipolaires carbone-proton et un blocage du processus de polarisation croisée. Nous pouvons cependant supposer que la concentration en carbone aliphatique est réduite à partir de 320°C. Le matériau subit donc une aromatisation lorsque la température de traitement thermique croît.

III - 4. Etude par XPS

La RMN ne permet pas de distinguer les hétérocycles et les aromatiques. Or il a été montré par l'analyse élémentaire que les espèces azotées étaient maintenues de façon préférentielle par rapport aux espèces carbonées lors du processus de carbonisation. L'XPS va permettre de caractériser ces espèces azotées.

A température ambiante, il est possible de décomposer les spectres (Figure III - 10) de la façon suivante⁴²:

- Le signal du C1s présente quatre composantes à 285,0 eV (C-C et C-H et C-N), 286,7eV (C-O), 289,0 eV (C=O) et 291,0 eV ($\pi \rightarrow \pi^*$). Le propylène carbonate⁴³, présent dans le polyol avec une teneur de l'ordre de 3% en masse, peut également contribuer à la composante centrée autour de 291eV.
- Le signal de l'O1s montre trois composantes à 532,2 eV (C=O), 533,7 eV (C-O-C), et 535,0 eV. Cette dernière composante peut être attribuée soit au carbonate (propylène carbonate du polyol) soit à de l'eau adsorbée.
- Enfin, le signal de l'N1s présente une seule composante à 400,3 eV attribuable à la fonction uréthane.

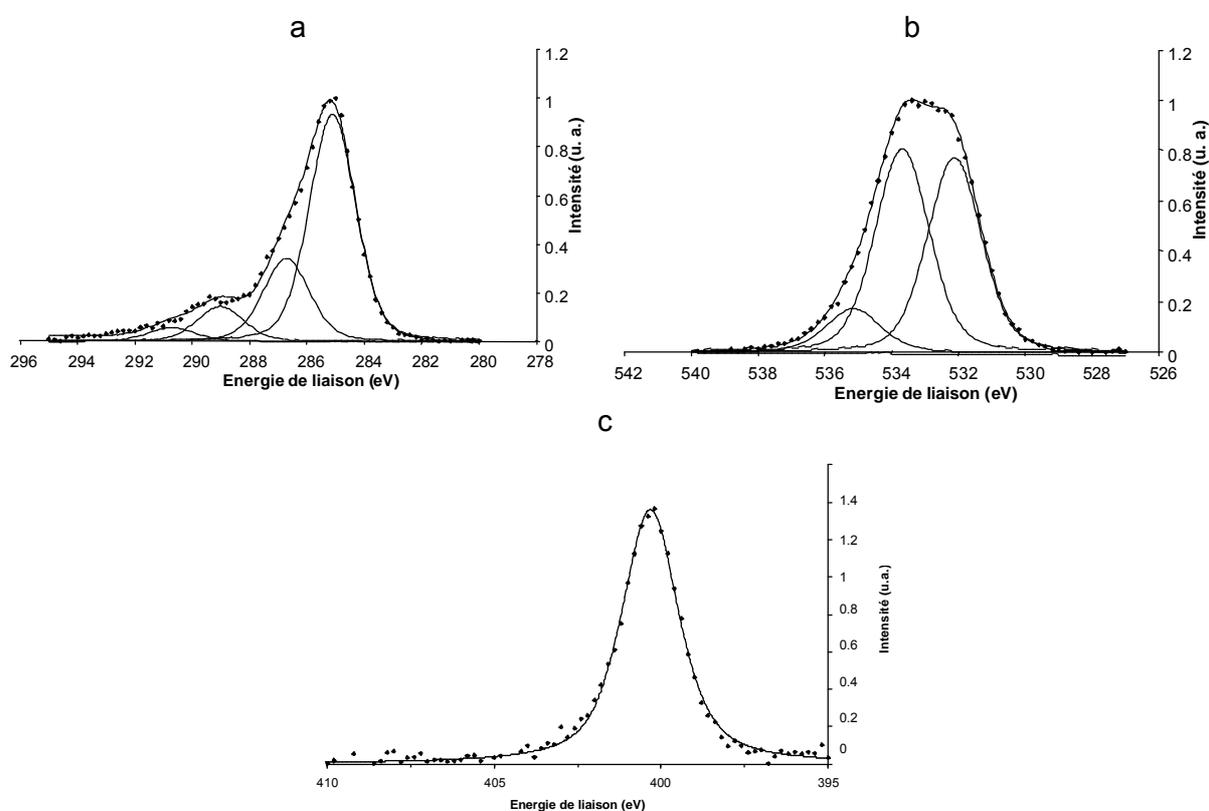


Figure III - 10 : Spectres XPS du revêtement PU à température ambiante (a : C1s, b : O1s, c : N1s).

L'évolution des spectres avec la température de traitement thermique est présentée de la Figure III - 11 à la Figure III - 13.

Les spectres du C1s présentent peu d'évolution lorsque la température augmente. Une augmentation de l'intensité des carbones oxydés (présentant une énergie de liaison élevée) est cependant observée. Elle peut être corrélée aux résultats obtenus à l'issue de l'analyse RMN du ^{13}C , à savoir un élargissement de la bande des aromatiques attribué à une oxydation de la structure. Un tel phénomène peut être à nouveau proposé puisque le traitement thermique se fait sous conditions oxydantes. D'autre part, une augmentation du caractère aromatique peut également être envisagée puisqu'une augmentation de l'intensité de la composante à 291 eV ($\pi \rightarrow \pi^*$) est observée lorsque la température de traitement thermique augmente.

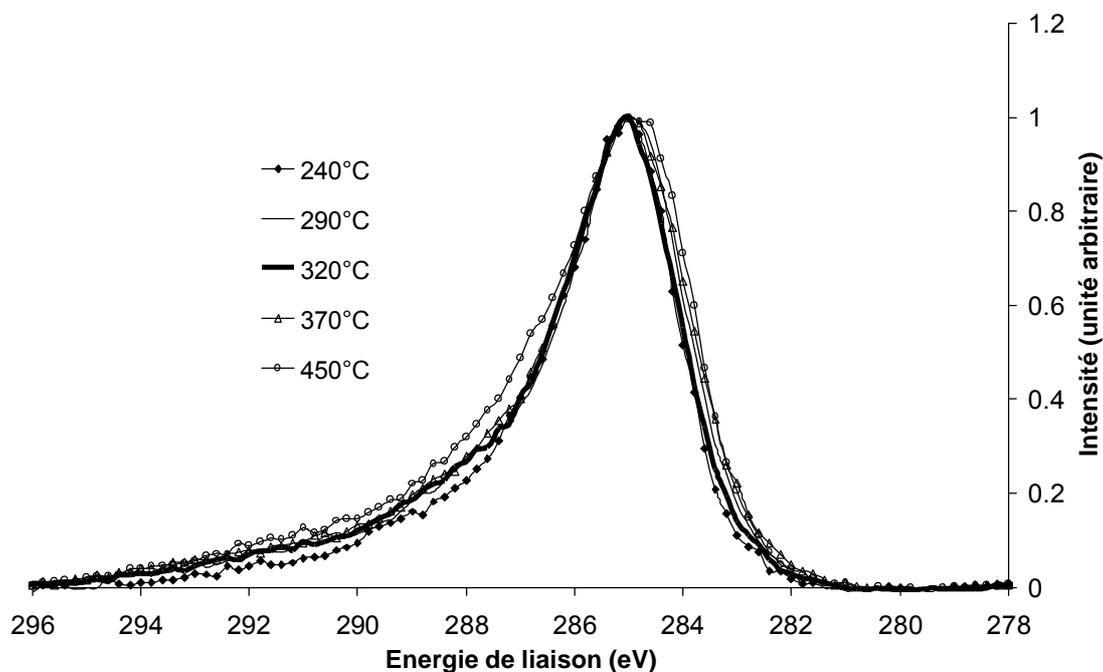


Figure III - 11 : Evolution des spectres C1s XPS du revêtement PU en fonction de la température.

En ce qui concerne les spectres de l'O1s (Figure III - 12), nous observons un élargissement du pic avec la température au profit des oxygènes doublement liés (énergie de liaison de l'ordre de 531,6 eV). Ce phénomène est tout à fait cohérent avec une oxydation du matériau. En effet, l'oxygène de l'air peut réagir avec la chaîne du polymère pour former des hydroperoxydes qui ne sont pas stables et conduisent à la formation de liaisons de type cétonique. Ce type de fonction a par ailleurs été détecté par analyse RMN.

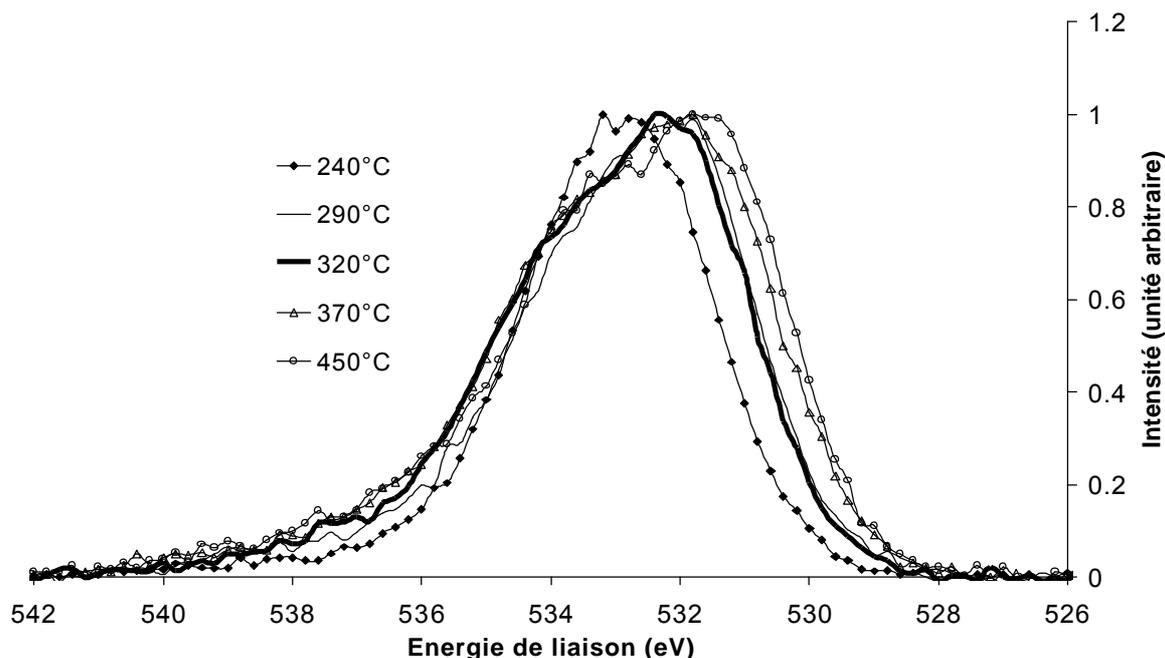


Figure III - 12 : Evolution des spectres O1s XPS du revêtement PU en fonction de la température.

Enfin, les signaux de l'azote (Figure III - 13) ont tendance à glisser vers des énergies de liaison plus faibles lorsque la température augmente (de 400.3 eV vers 399.2 eV). Les composantes détectées dans cette zone peuvent être attribuées à des liaisons de type $>C=N$ linéaires³⁷ ou cycliques³⁸ (de type pyridine). La présence de cycles stables permet d'expliquer le maintien d'une quantité significative d'azote dans le *char*, même à des températures élevées.

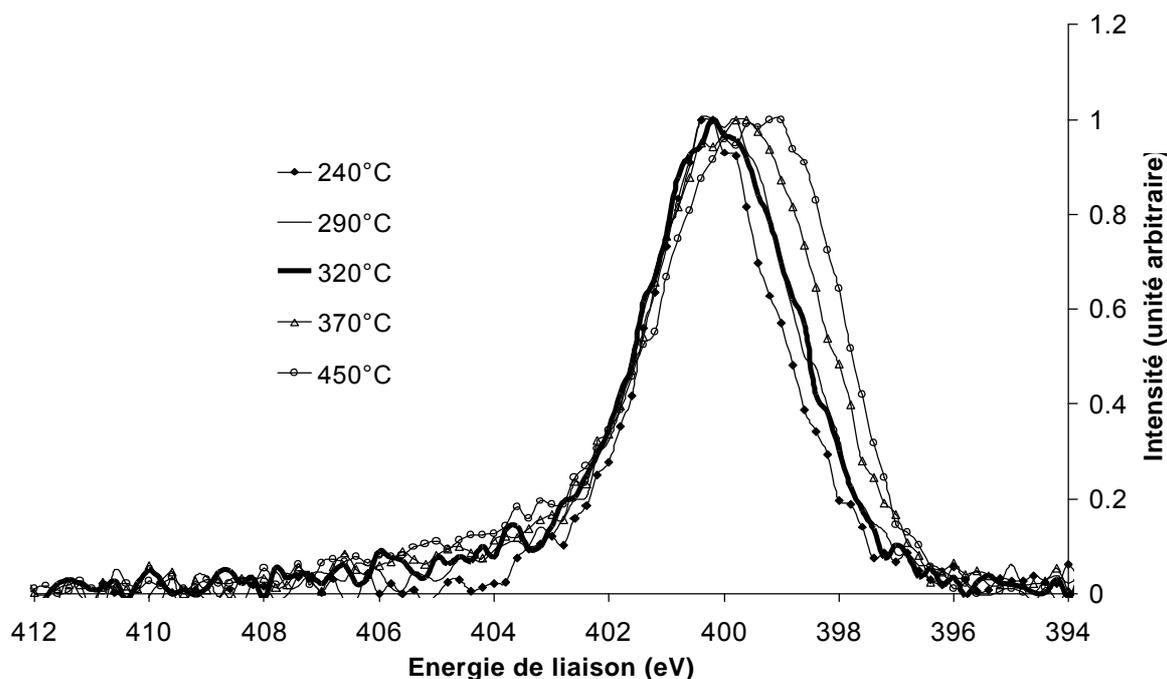


Figure III - 13 : Evolution des spectres N1s XPS du revêtement PU en fonction de la température.

III - 5. Conclusion

Nous avons étudié le mécanisme de carbonisation du PU, polymère carbonisant naturellement, lorsque la température de traitement thermique augmente. Le matériau formé est constitué d'espèces aromatiques qui se condensent et s'oxydent à haute température. La quantité d'azote piégé dans la structure carbonée, relativement importante, s'explique par la présence d'hétérocycles azotés qui vont également pouvoir se condenser lorsque la température augmente.

IV - ETUDE DE LA CARBONISATION DU PU/APP

IV - 1. Analyse Élémentaire

L'observation des résidus de carbonisation du système PU/APP en fonction de la température permet de dresser le Tableau III - 4. Nous observons une importante dégradation du matériau quand la température passe de 370 à 450°C. Cette étape correspond à la destruction de la structure intumescence.

Tableau III - 4 : Caractéristiques des résidus de carbonisation du revêtement PU/APP.

Température, °C	Masse résiduelle, kg.-%	Aspect	Gonflement, vol.-%
240	89	dur, brillant, noir	8
290	85	dur, noir	13
320	79	dur, noir	21
370	71	dur, noir	35
450	34	pulvérulent, noir	5

Les résultats de l'analyse élémentaire sont présentés dans le Tableau III - 5. Il est intéressant de noter la modification importante des résultats lorsque les échantillons sont lavés. Ainsi, les résidus de carbonisation sont très sensibles à l'hydrolyse.

Tableau III - 5 : Composition chimique des résidus de carbonisation du PU/APP

atomes g.-%	échantillons non lavés					échantillons lavés				
	Température, °C					température, °C				
	240	290	320	370	450	240	290	320	370	450
C	40,15	36,90	34,65	31,08	25,93	49,28	63,48	56,25	46,79	52,45
N	10,05	8,91	7,47	7,14	5,21	9,50	9,58	10,10	9,84	8,04
P	14,26	14,30	14,54	19,00	19,84	11,30	3,60	4,21	7,81	9,25

Le rapport N/C (Figure III - 14) des échantillons non lavés diminue sur toute la gamme de températures étudiées. Dans le système PU/APP, il y a deux sources d'azote : le polymère et l'APP. Lorsque l'APP se dégrade, il libère de l'ammoniac et de l'eau. Si l'azote de l'APP ne participe pas à la carbonisation, alors pour les températures élevées, les rapports N/C du PU (Figure III - 6) et du système PU/APP sont nécessairement identiques. La comparaison de la

Figure III - 6 et de la Figure III - 14 met en évidence une participation de l'azote de l'APP dans la formation des espèces azotées stables de la formulation intumescente. En effet, le rapport N/C dans le cas du système PU/APP est toujours supérieur à celui du PU (à l'exception des valeurs à 450°C qui sont proches pour les deux systèmes). Dans le système ignifugé, il peut se produire soit une stabilisation de l'ammonium de l'APP, soit des réactions conduisant à l'apparition de nouvelles espèces azotées de types amines, amides ou encore hétérocycles. Bourbigot et al.¹² ont d'ailleurs proposé un comportement similaire pour le système APP / pentaérythritol.

Le rapport P/C des échantillons non lavés augmente sur toute la gamme de température et la quantité de phosphore dans l'échantillon augmente également (Tableau III - 5). Ainsi, pour une température élevée, les espèces phosphorées sont maintenues de façon préférentielle dans le matériau par rapport aux espèces carbonées. Les interactions polymère / matrice précédemment mises en évidence conduisent donc à une stabilisation des espèces phosphorées dans la structure intumescente. Ceci peut être corrélé à la stabilisation du PU en présence d'APP mise en évidence par l'analyse thermogravimétrique. Ce comportement a déjà été observé dans les systèmes intumescents⁴⁵. Il est important de noter que ces espèces sont très sensibles à l'hydrolyse.

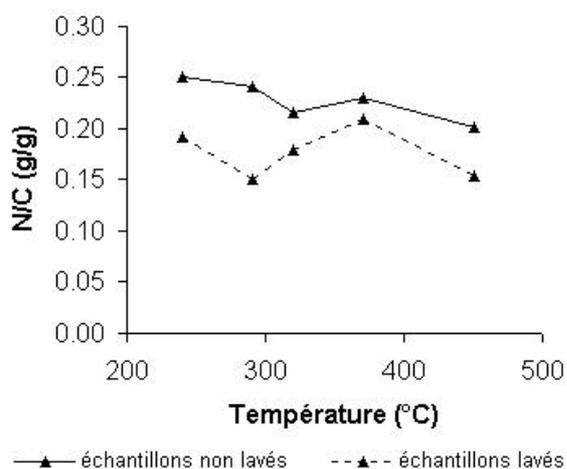


Figure III - 14 : Evolution du rapport N/C en fonction de la température pour le PU/APP

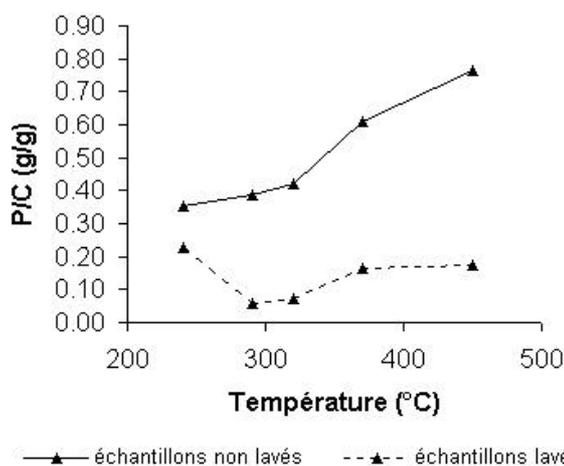


Figure III - 15 : Evolution du rapport P/C en fonction de la température pour le PU/APP

IV - 2. Etude par spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du revêtement PU/APP (Figure III - 16) présente les mêmes absorptions que celles du PU (Figure III - 7) auxquelles s'ajoutent celles attribuables à l'APP^{29,46}. Le Tableau III - 6 rassemble l'attribution de ces différents pics. L'ajout d'APP dans

le revêtement PU ne modifie pas, à température ambiante, la structure de la matrice polymérique. Une raie attribuable aux isocyanates libres (2266 cm^{-1}) est observable sur le spectre du matériau original. La polymérisation n'est donc pas totale.

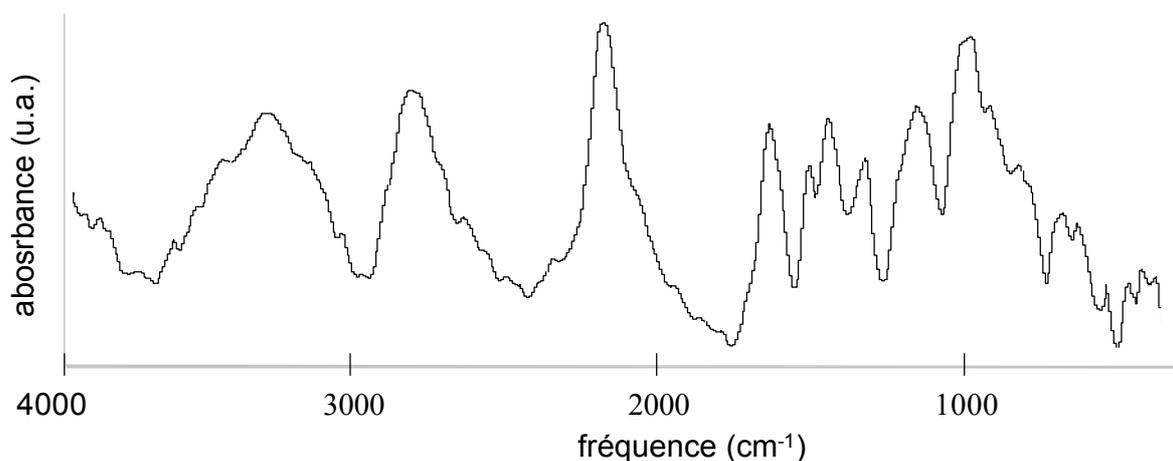


Figure III - 16 : Spectre infra-rouge du revêtement PU/APP.

Tableau III - 6 : Attributions des raies du spectre infra-rouge du revêtement PU/APP.

raies	Attribution	Réf.
3200-3500 cm^{-1}	vibration de valence O-H dans P-OH et H ₂ O	46-49
1390-1480 cm^{-1}	NH ₄ ⁺	50
1250 cm^{-1}	vibration d'élongation P=O	47
950-1050 cm^{-1}	vibration d'élongation symétrique de PO ₂ et PO ₃	46-48
850-1000 cm^{-1}	Vibration de déformation P-O-P	47

La Figure III - 17 rassemble l'ensemble des spectres en fonction de la température de traitement thermique. Contrairement au PU seul, il existe une grande différence entre les spectres du revêtement PU/APP ayant subi un traitement thermique à 240°C et 290°C (spectres a et b). Ceci confirme l'hypothèse avancée, lors de l'analyse thermogravimétrique, d'une dégradation du polymère qui a lieu plus rapidement en présence d'APP (catalyse acide). La zone spectrale 850 – 1350 cm^{-1} correspond à la région d'absorption des liaisons P-O. Par conséquent, elle doit permettre de caractériser les espèces phosphorées ainsi que de mettre en évidence la formation d'une structure phosphocarbonée.

Le spectre b de la Figure III - 17 présente une raie à 990 cm^{-1} attribuable à des espèces PO₂ et PO₃ dans des complexes Phosphate-Carbone⁵. Nous observons également une large bande entre 1100 et 1300 cm^{-1} attribuable à des liaisons de type P-O-C dans le même type de complexes⁴⁶. Son intensité croît avec la température. L'APP joue donc un rôle important dans la carbonisation du système puisqu'il permet la formation de liaisons phosphates avec la structure carbonée à partir de 290°C qui sont stables jusqu'à 450°C.

Le spectre e de la Figure III - 17 montre un pic à 1630 cm^{-1} correspondant à un système aromatique condensé.

Enfin, l'ensemble des spectres présente entre 2500 et 3000 cm^{-1} des absorptions caractéristiques d'espèces aliphatiques. La quantité de ces carbones décroît avec la température. Cette observation implique la participation de la matrice polymérique dans la formation de la structure intumescence.

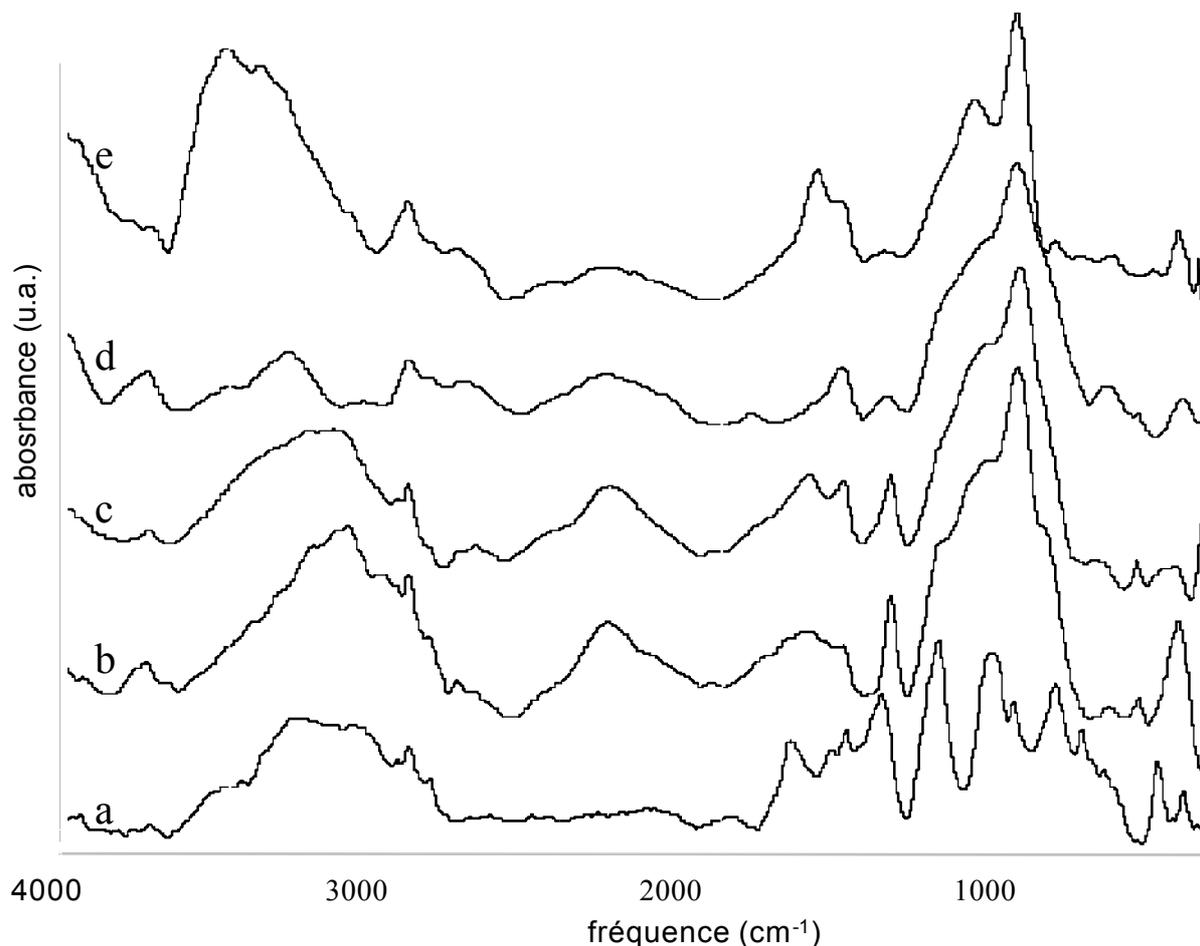


Figure III - 17 : Spectres infra-rouge du revêtement PU/APP ayant subi un traitement thermique à : (a) 240°C , (b) 290°C , (c) 320°C , (d) 370°C et (e) 450°C .

IV - 3. Etude par RMN de l'état solide

IV - 3 - 1. CP/DD-MAS RMN ^{13}C

La Figure III - 18 rassemble l'ensemble des spectres RMN du ^{13}C du revêtement PU/APP en fonction de la température de traitement thermique. Les spectres des matériaux originaux sont identiques pour le polymère vierge (Figure III - 9) et pour le revêtement PU/APP. Par conséquent, comme précédemment supposé, l'additif ne va pas modifier la structure carbonée du polyuréthane à température ambiante.

Peu de différences sont observées sur le spectre du revêtement PU/APP ayant subi un traitement thermique à 240°C. Par contre, le produit dégradé à 370°C ne présente plus qu'une seule raie large, centrée autour de 130 ppm et attribuable à des espèces aromatiques. A 450°C, aucun signal n'a été observé. Cela peut être attribué au caractère fortement paramagnétique du matériau qui implique un élargissement important du signal conduisant à sa perte¹⁹. Une étude RPE sur ce système doit permettre de conforter cette hypothèse.

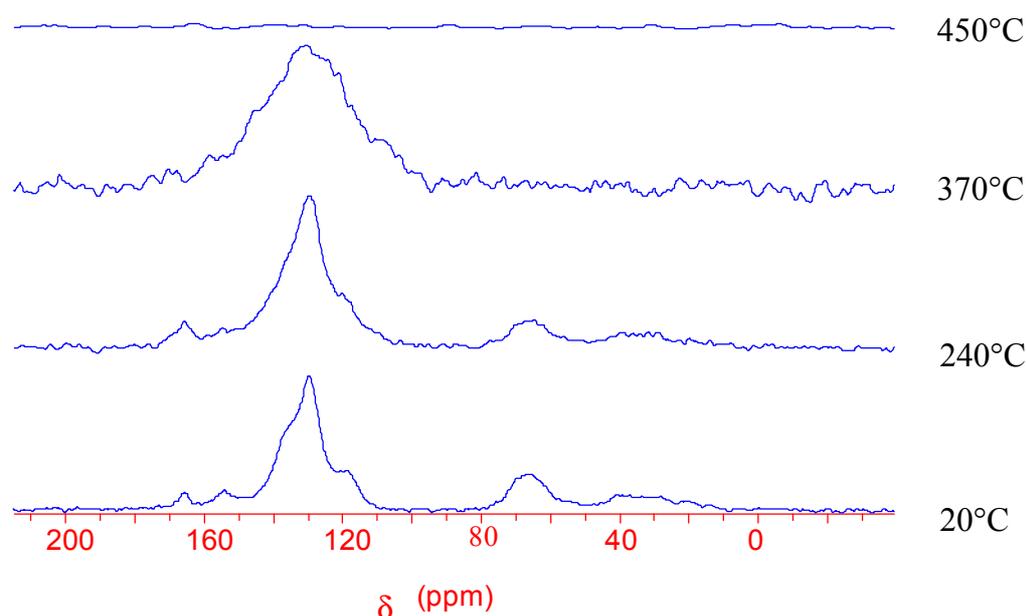


Figure III - 18 : Spectres CP/DD-MAS RMN ¹³C du revêtement PU/APP en fonction de la température.

IV - 3 - 2. MAS-DD RMN ³¹P

L'analyse infra-rouge (paragraphe IV - 2) a montré que la structure intumescence est constituée de complexes phosphate - carbone. La RMN du ³¹P va permettre de mieux caractériser ces structures phosphocarbonées.

Les spectres réalisés avec découplage sont présentés dans la Figure III - 19 et les attributions sont répertoriées dans le Tableau III - 7. A 240°C, le spectre du PU/APP présente un doublet attribuable à des liaisons P-OH (-22 ppm) ou PO⁻NH₄⁺ (-24 ppm) dans des groupements phosphates^{51,52}. Ce spectre est identique à celui de l'APP seul. L'additif retard au feu ne se dégrade donc pas à cette température.

Dès 290°C, il apparaît une raie à 0 ppm et une raie à -11 ppm. Les spectres réalisés avec et sans découplage sont identiques, nous pouvons donc penser qu'il se forme des orthophosphates dans un environnement de type diphényle ou triphényle (raie à -11 ppm) et de l'acide phosphorique^{51,52} (raie à 0 ppm). Par conséquent, l'APP réagit avec le PU au cours

du processus de carbonisation en formant une structure aromatique phosphocarbonée contenant des ponts P-O-C.

Il apparaît sur le spectre de l'échantillon traité à 370°C une raie large et de faible intensité à -28 ppm. La formation d'espèces orthophosphates branchées (type acide polyphosphorique), état intermédiaire dans la dégradation de l'APP⁵³ est donc probable.

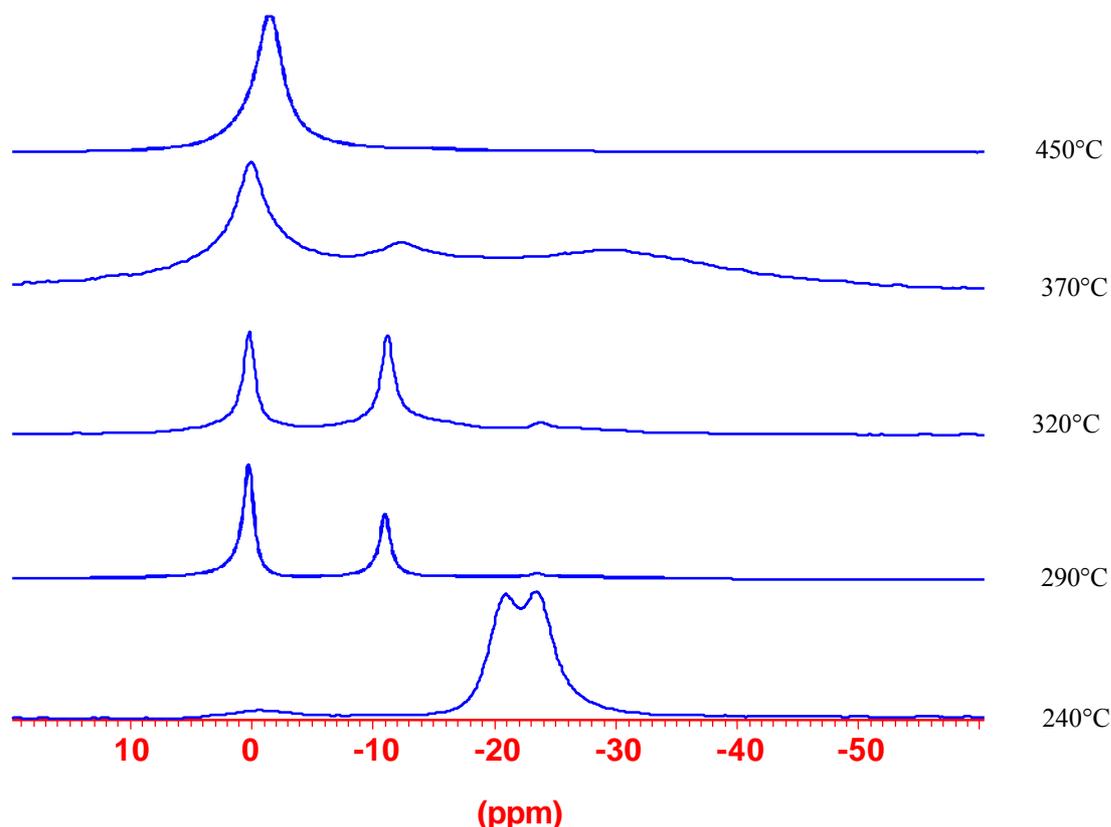


Figure III - 19 : Spectres MAS-DD RMN ³¹P du revêtement PU/APP en fonction de la température.

Tableau III - 7 : Attributions des raies des spectres DD-MAS RMN ³¹P du revêtement PU/APP.

raies	Attribution	Réf.
0 ppm	unités PO ₄ dans R ₂ HPO ₄ , RH ₂ PO ₄ , et/ou H ₃ PO ₄	51-52
-10 ppm	unités PO ₄ dans Φ ₂ RPO ₄ , Φ ₂ HPO ₄ , et/ou chaîne polyphosphate	51-52
-22 ppm	chaîne polyphosphate (P-OH)	51-52
-24 ppm	chaîne polyphosphate (P-O-NH ₄ ⁺)	51-52
-28 ppm	orthophosphate branché	53

IV - 4. Etude par RPE

L'étude RMN ¹³C a mis en évidence la caractère paramagnétique du revêtement intumescent issu de la formulation PU/APP à haute température. La RPE va permettre de caractériser les radicaux libres piégés dans la structure en fonction de la température de traitement thermo-oxydant.

Quelle que soit la température de traitement thermique, un signal est obtenu. Il peut être attribué à des radicaux libres piégés dans la structure polyaromatique résultant du processus de carbonisation⁵⁴. Un spectre typique est présenté dans la Figure III - 20.

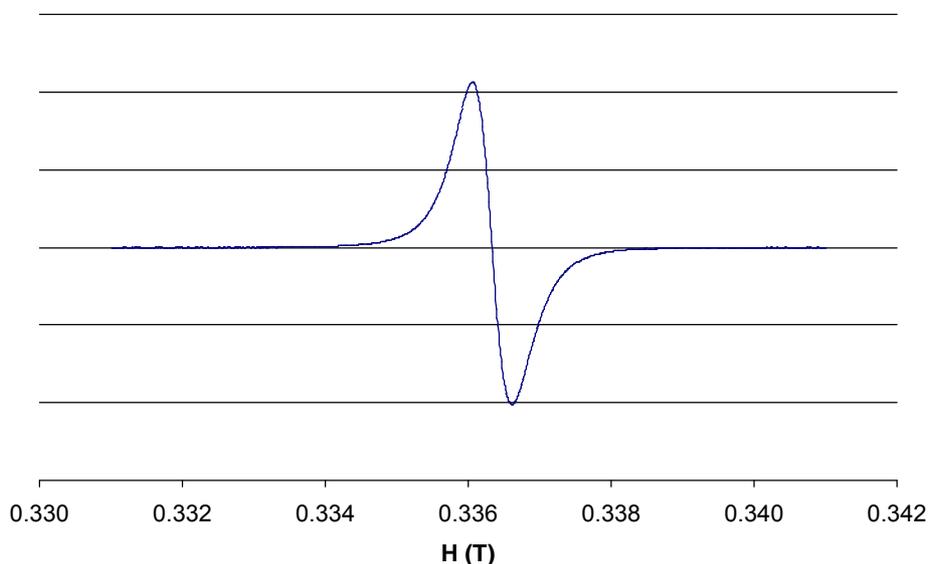


Figure III - 20 : Spectre RPE du système PU/APP traité thermiquement à 450°C.

Le rapport de la concentration en carbones radicalaires sur la concentration totale de carbones C^*/C_{tot} (Tableau III - 8) est particulièrement important pour des températures de traitement thermique de 320 et 370°C. Ces valeurs sont proches de celles précédemment citées dans la littérature concernant un système intumescent à base de polypropylène⁴. Nous pouvons supposer qu'à partir de 320°C, des radicaux libres se créent lors de la formation des espèces polyaromatiques ou oxydées. Dans cette gamme de température, la structure intumescente se forme. A 450°C, la concentration en radicaux libres décroît mais reste importante. Ce comportement peut s'expliquer par une compétition entre la rupture de chaîne (conduisant à la formation de radicaux) et la condensation des espèces aromatiques (conduisant à la disparition de radicaux). Cette température correspond à la dégradation de la structure intumescente.

Tableau III - 8 : Rapport C^*/C_{tot} en fonction de la température.

Température, °C	240	290	320	370	450
Log C•, spin/G	17,72	18,18	19,26	19,24	18,86
C•/C _{tot} x 10 ⁵ , spin/G.atomes de C dans 100g	2,6	8,2	103	112	56

D'autres paramètres tels que le facteur spectroscopique g , la largeur du pic ou encore la forme de courbe (Gaussienne ou Lorentzienne), également accessibles par RPE, permettent de caractériser la structure intumescence.

Ces paramètres sont rapportés en fonction de la température de traitement thermique dans le Tableau III - 9.

Les résidus carbonés du système PU/APP présentent un facteur spectroscopique proche de 2,0060 quelle que soit la température de traitement thermique. Cette valeur élevée de g , comparée à la valeur d'un électron célibataire du strong pitch (2,0023) suggère la présence d'oxygène dans le site des radicaux libres¹⁸.

Tableau III - 9 : Caractéristiques des spectres RPE en fonction de la température du système PU/APP.

Température (°C)	Surf.-% des Fonctions		Largeur du pic (T)	g
	Lorentz	Gauss		
240	74	26	6,72	2,0065
290	71	29	4,89	2,0061
320	93	7	1,48	2,0059
370	62	38	4,19	2,0060
450	59	41	5,59	2,0059

La forme de la courbe nous informe sur les interactions entre le système radicalaire et son environnement. Ainsi, un signal présentant une forme de courbe Lorentzienne traduit la présence de radicaux libres de taille large et qui possèdent peu de protons. Ces systèmes radicalaires plus communément appelés *spin packets* se comportent comme un système simple. Un signal présentant une répartition gaussienne correspond à des radicaux libres plus petits. La courbe correspond alors à l'enveloppe de résonance de chaque spin qui n'a pas lieu simultanément. Dans ce cas, une quantité importante de protons et/ou de fonctions chimiques liées à la structure carbonée (telles que des fonctions alkyles, aryles ou encore des espèces oxydées) sont présentes. Ceci est illustré dans la Figure III - 21.

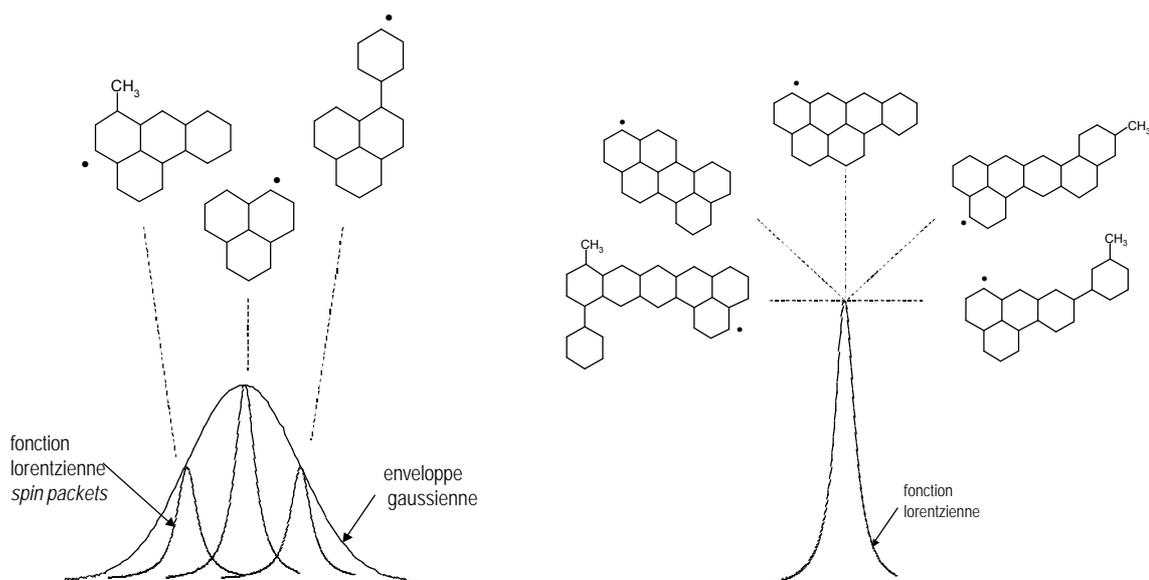


Figure III - 21 : Corrélation entre le type de radical et la forme du signal RPE⁵⁴.

A titre d'exemple, la Figure III - 22 présente l'intégrale ainsi que la déconvolution du signal RPE présenté dans la Figure III - 20. Il est possible de déterminer le pourcentage attribué à chacune des fonctions en fixant la valeur du maximum. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau III - 9.

Quelle que soit la température de traitement thermique, la fonction Lorentzienne est majoritaire. Par conséquent, le processus de carbonisation, qui a lieu dans le cas du système PU/APP, implique la formation de radicaux libres larges, admettant des structures polyaromatiques.

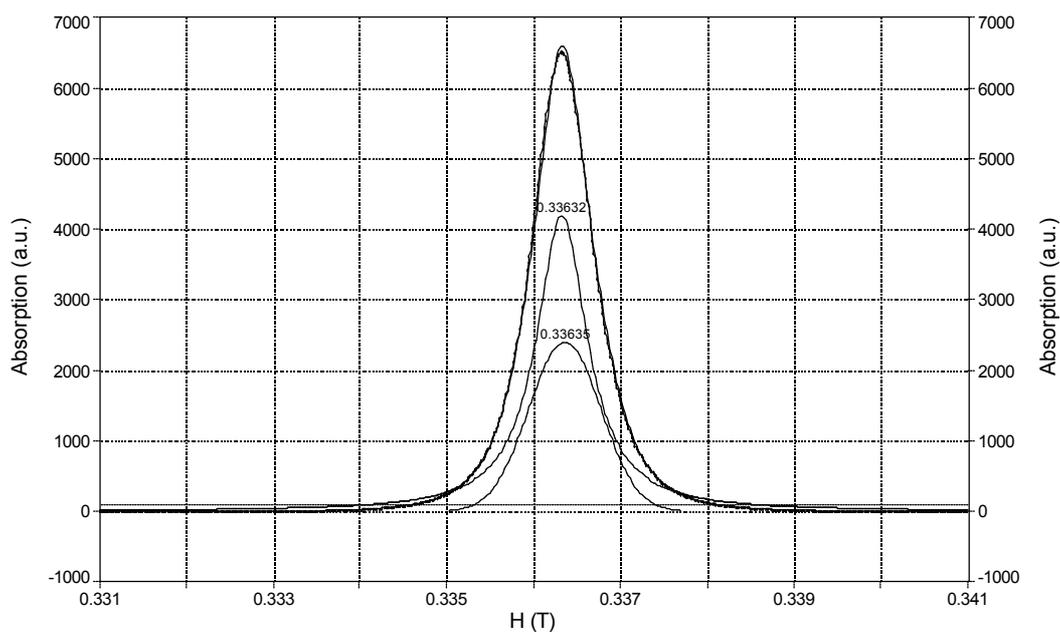


Figure III - 22 : Intégration et déconvolution du signal de la Figure III - 20 (une fonction Lorentzienne et une Gaussienne)

La largeur à mi hauteur du signal (Tableau III - 9), relativement faible ($< 10 \cdot 10^{-5}$ T) est caractéristique de radicaux larges puisque les interactions électron - proton sont responsables d'un élargissement éventuel du signal.

IV - 5. Etude par XPS

IV - 5 - 1. Spectre XPS à température ambiante

A température ambiante⁴², il est possible de décomposer les spectres XPS (Figure III - 23) de la façon suivante:

- Le spectre du C1s présente quatre composantes, comme dans le cas du polymère vierge centrées autour de 285 eV (C-C et C-H et C-N), 286,7 eV (C-O), 289,0 eV (C=O) et 291 eV ($\pi \rightarrow \pi^*$). Les proportions respectives de chacun des carbones sont les mêmes pour les revêtements PU et PU/APP. Ainsi, nous pouvons supposer que l'ajout d'APP dans le PU n'entraîne pas de réaction entre l'additif et la matrice (comme précédemment observé par infra-rouge ou RMN). Le propylène carbonate peut également contribuer à la composante centrée autour de 291 eV⁴³.
- Le spectre de l'O1s montre trois composantes aux énergies de liaisons suivantes : 532,2eV (C=O, P=O), 533,7eV (-O- dans C-O-C, P-O-P), et 535,0 eV. Comme proposé dans le cas du polymère vierge, la dernière composante peut être attribuée soit au carbonate (propylène carbonate du polyol) soit à de l'eau adsorbée. L'ajout d'APP dans le PU devrait entraîner une augmentation de l'intensité du pic correspondant aux liaisons -O- puisque l'APP contient un P=O pour deux P-O-P. Or les intensités des pics sont équivalentes pour les deux systèmes. Cela peut être expliqué par l'erreur sur les valeurs (validité des intensités des pics respectifs de l'ordre de 5%) ou par le fait que l'XPS est une analyse de la surface dans laquelle l'APP ne serait donc pas présent majoritairement.
- Le signal de l'N1s montre 2 composantes respectivement à 400.3eV (PU) et à 402.3eV (NH_4^+ de l'APP), les intensités des deux pics étant sensiblement équivalentes.
- Enfin, le spectre du P2p présente une seule composante à 134.7eV dont la largeur à mi-hauteur est relativement importante (2.2eV). Ceci peut s'expliquer par la superposition des pics 2p_{1/2} et 2p_{3/2} qui conduisent à une asymétrie du signal et/ou par la présence d'un grand nombre d'espèces proches chimiquement (longueur de chaîne d'APP variable, présence de P-OH...).

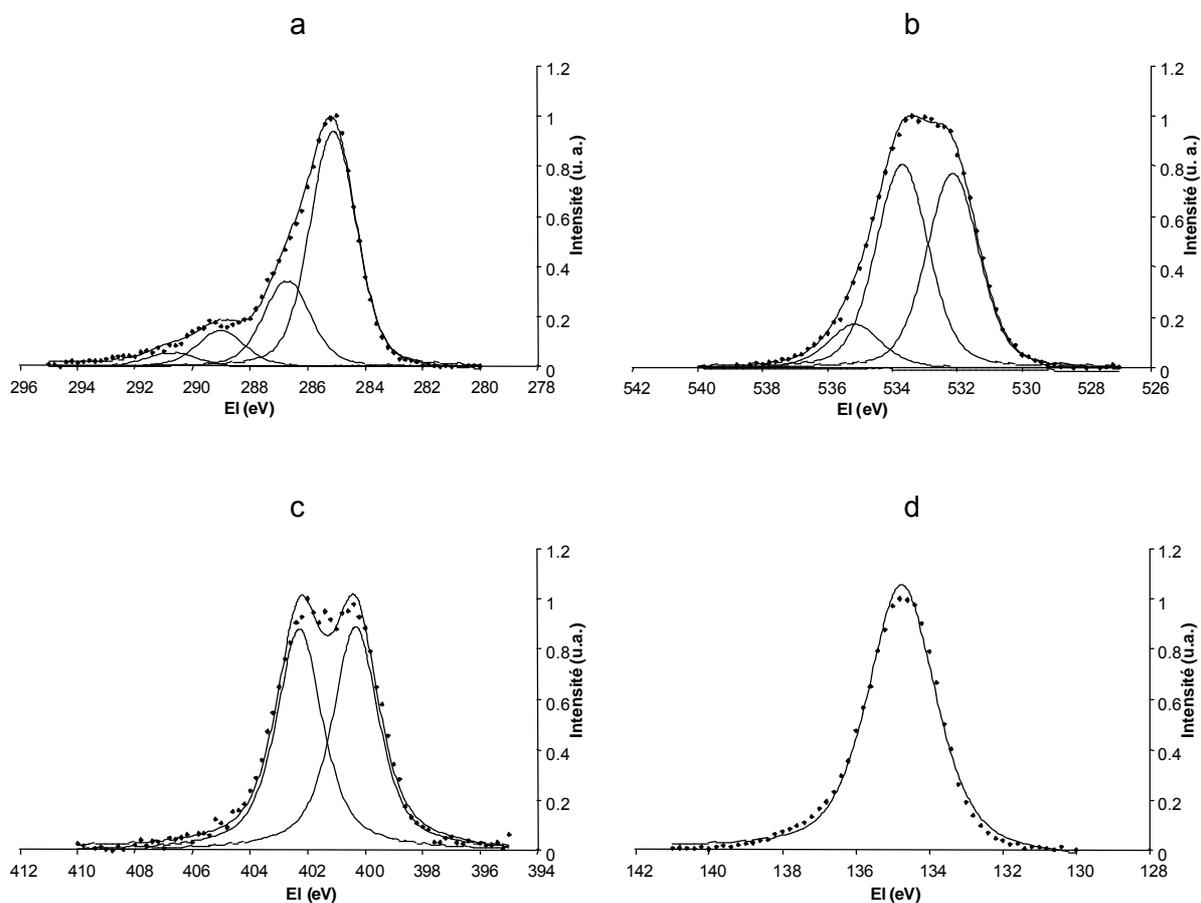


Figure III - 23 : Spectres XPS du revêtement PU à température ambiante (a :C1s, b :O1s, c :N1s, d :P2p).

IV - 5 - 2. Evolution des spectres XPS en fonction de la température de traitement thermique

Les spectres C1s, O1s, N1s et P2p des échantillons lavés sont présentés en fonction de la température de la Figure III - 24 à III-27. Les informations pouvant être obtenues à l'issue des déconvolutions sont présentées dans les Tableaux III - 10 à III - 13.

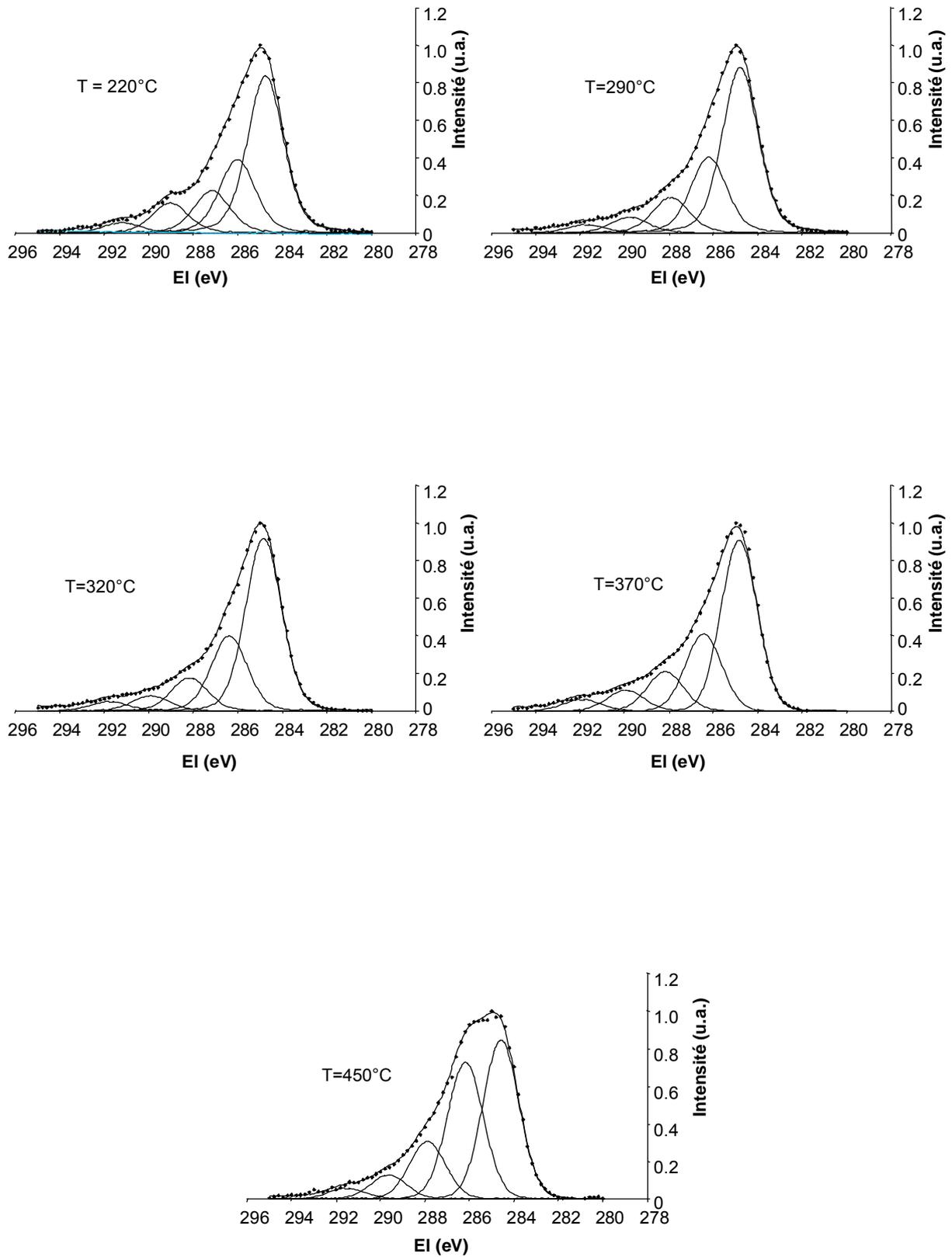


Figure III - 24 : Evolution des spectres C1s XPS du revêtement PU/APP en fonction de la température.

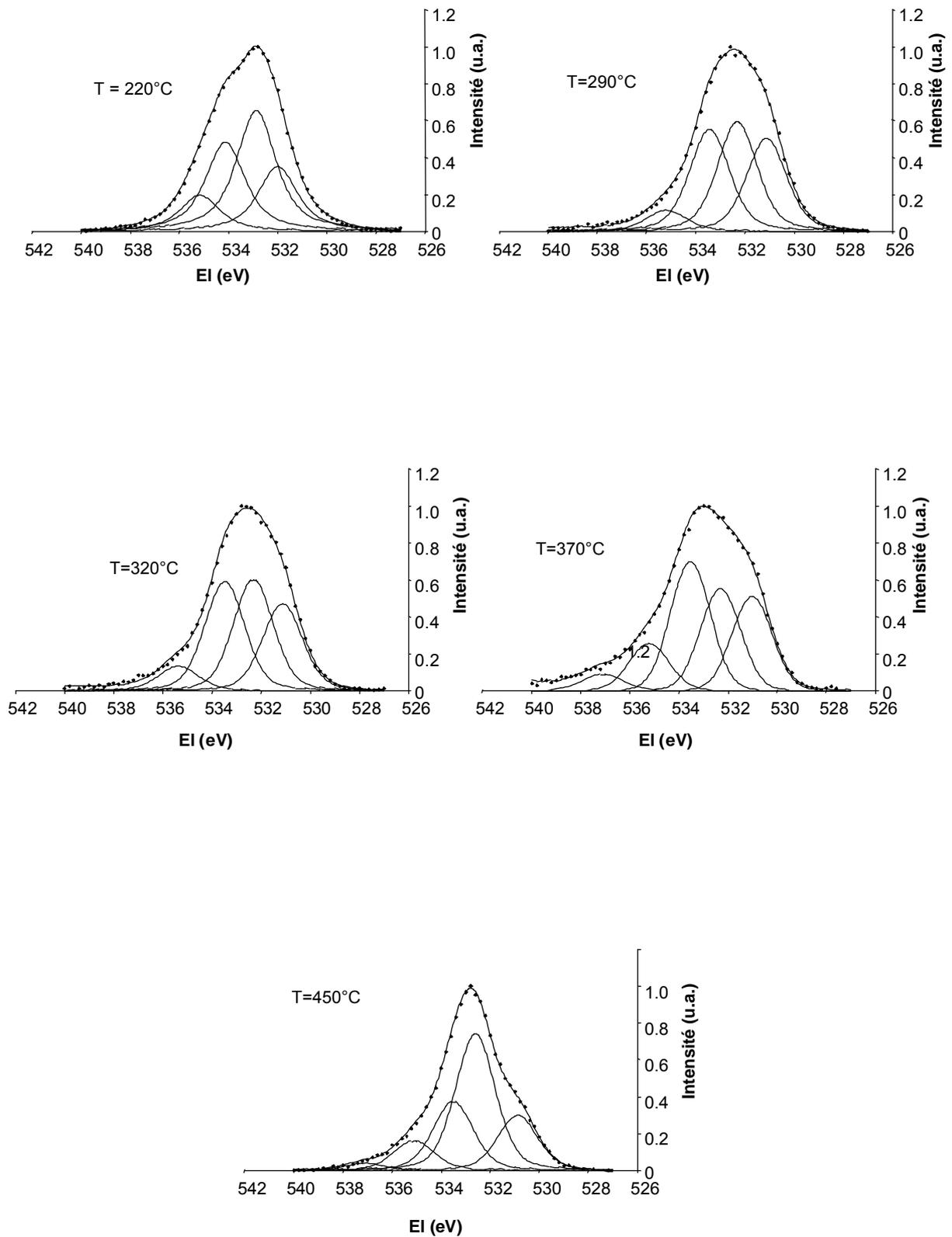


Figure III - 25 : Evolution des spectres O1s XPS du revêtement PU/APP en fonction de la température.

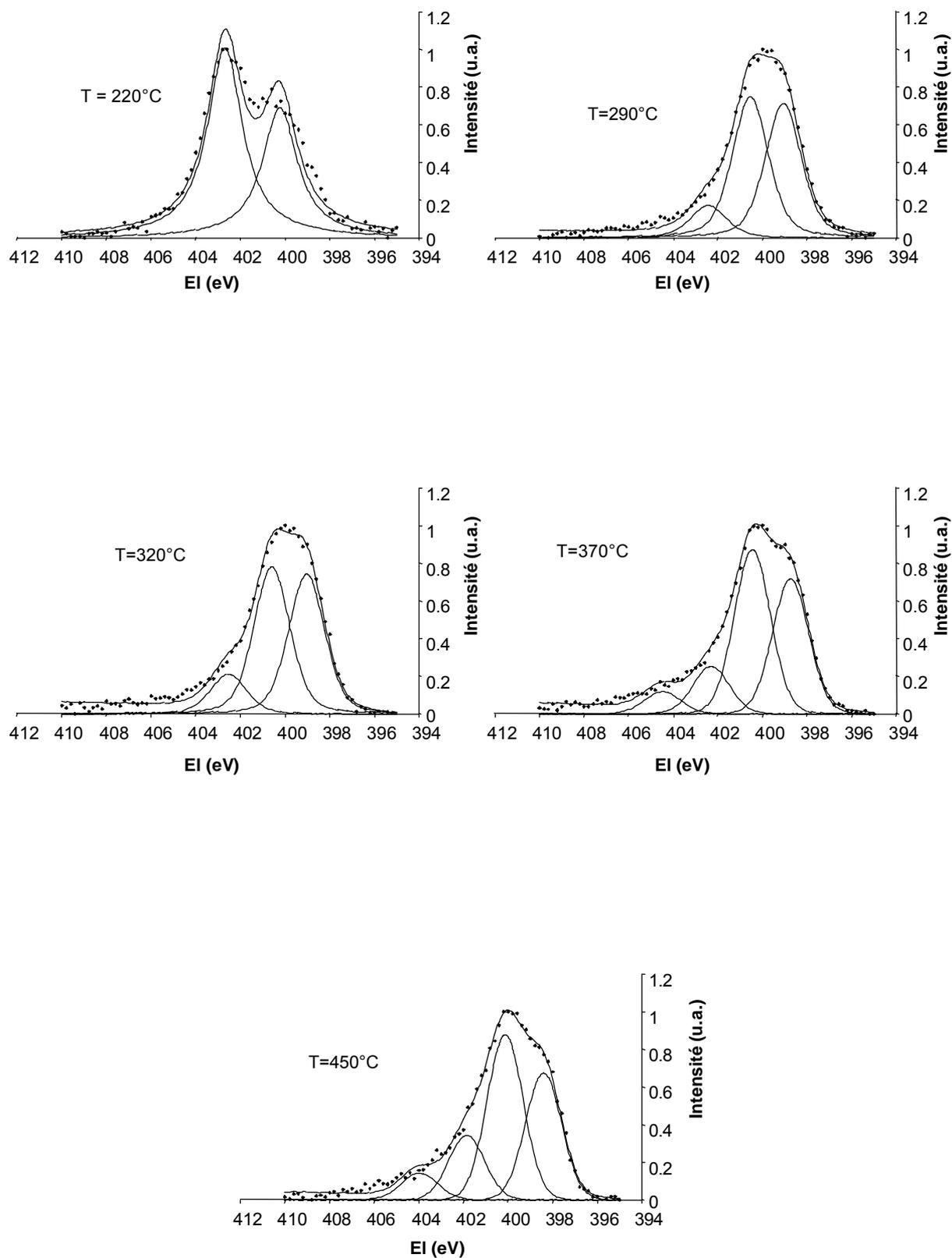


Figure III - 26 : Evolution des spectres N1s XPS du revêtement PU/APP en fonction de la température.

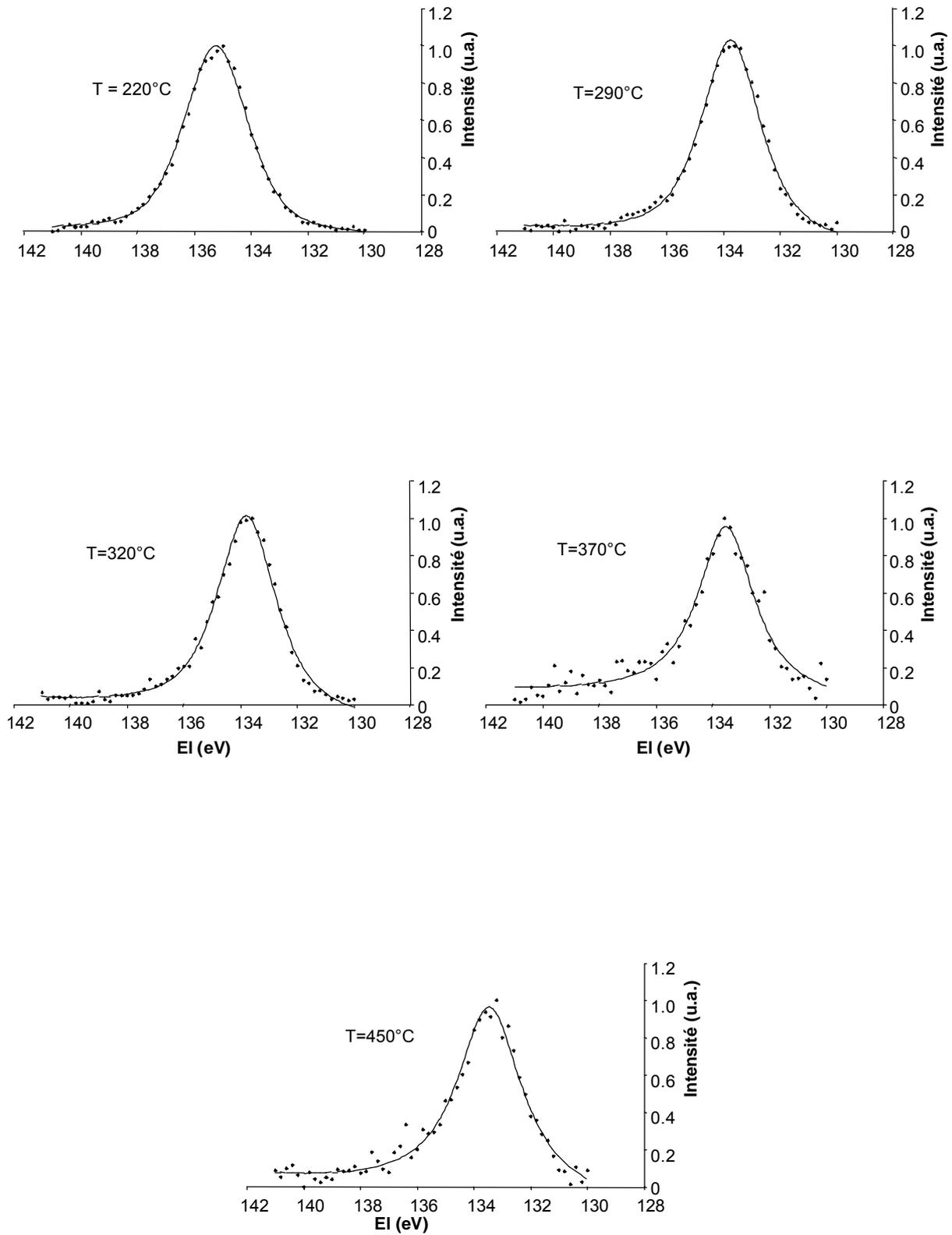


Figure III - 27 : Evolution des spectres P2p XPS du revêtement PU/APP en fonction de la température.

Tableau III - 10 : Résultats de la déconvolution des spectres C1s du revêtement PU/APP en fonction de la température.

Température de traitement thermique (°C)	Energie de liaison des maximums (eV)	Surface des pics (surf.-%)	r ²	Largeur à mi hauteur (eV)
220	284,7	50,4	0,999	1,9
	286,0	23,5		
	287,2	13,4		
	289,0	9,5		
	291,0	3,2		
290	284,8	55,2	0,999	1,9
	286,2	25,2		
	287,9	11,7		
	289,7	5,1		
	291,7	2,7		
320	284,8	56,9	0,999	1,9
	286,4	24,6		
	288,2	10,8		
	289,9	4,8		
	291,8	2,9		
370	284,8	53,8	0,998	1,9
	286,4	24,1		
	288,2	12,2		
	289,9	6,4		
	291,8	3,5		
450	284,6	41,1	0,999	1,9
	286,2	35,3		
	287,9	14,8		
	289,6	6,1		
	291,5	2,7		

Tableau III - 11 : Résultats de la déconvolution des spectres O1s du revêtement PU/APP en fonction de la température.

Température de traitement thermique (°C)	Energie de liaison des maximums (eV)	Surface des pics (surf.-%)	r ²	Largeur à mi hauteur (eV)
220	532,0	20,8	0,999	1,9
	532,9	39,0		
	534,1	28,8		
	535,2	11,4		
290	531,1	28,5	0,999	1,9
	532,3	33,8		
	533,4	31,4		
	535,2	6,3		
320	531,1	26,1	0,999	1,9
	532,3	33,7		
	533,5	33,0		
	535,3	7,2		
370	531,0	24,2	0,998	1,9
	532,3	26,3		
	533,5	33,3		
	535,3	12,1		
	537,1	4,1		
450	530,9	18,4	0,999	1,9
	532,6	46,1		
	533,5	23,3		
	535,1	10,0		
	537,1	2,2		

Tableau III - 12 : Résultats de la déconvolution des spectres N1s du revêtement PU/APP en fonction de la température.

Température de traitement thermique (°C)	Energie de liaison des maximums (eV)	Surface des pics (surf.-%)	r ²	Largeur à mi hauteur (eV)
220	400,2	40,3	0,975	1,9
	402,7	59,7		
290	399,0	43,6	0,995	1,9
	400,5	46,0		
	402,4	10,5		
320	399,0	42,7	0,994	1,9
	400,6	45,1		
	402,5	12,1		
370	398,7	36,6	0,998	1,9
	400,4	44,5		
	402,3	12,9		
	404,5	6,0		
450	398,4	33,1	0,994	1,9
	400,1	43,1		
	401,8	16,8		
	404,0	6,9		

Lorsque le revêtement PU/APP est traité à 220°C, nous observons une diminution de l'intensité du pic centré autour de 285eV (C-H, C-C...) dans le spectre du C1s. Deux composantes supplémentaires à 286,0 et 287,2 eV permettent une bonne déconvolution du spectre (contrairement au spectre du PU/APP non traité pour lequel une seule bande à 286,7 eV permet la simulation du spectre). La diminution de l'intensité de la composante à 285,0 eV est à mettre en relation avec l'augmentation de celles à 286,0 eV et 287,2 eV correspondant à une oxydation des groupements C-C et C-H. Il a déjà été montré que l'oxydation d'un matériau à basse température (T<250°C) conduit majoritairement à la formation de simple liaison carbone / oxygène de type phénol, alcool ou encore éther⁴³. Il faut cependant prendre en considération le fait que l'XPS détecte un atome individuel et non un groupe fonctionnel. Par conséquent, alors que pour les fonctions hydroxyles ou carbonyles, un seul atome de carbone est détecté par atome d'oxygène, pour les fonctions éthers deux atomes de carbone seront détectés pour un atome d'oxygène.

Pour leurs parts, les spectres de l'O1s présentent une diminution importante de la bande à 533,7 eV au profit de celles correspondant aux oxygènes doublement liés (532,0 eV).

La composante à 400,2 eV du spectre de l'azote (azote du polymère) décroît quand la température augmente en accord avec une première étape de dégradation du PU consistant en une réaction de dépolycondensation. A cette température, la dégradation de l'APP est faible. Ce dernier résultat est confirmé par l'analyse RMN du ^{31}P qui montre que les spectres des échantillons traités à $T = 20^\circ\text{C}$ et à $T = 220^\circ\text{C}$ sont similaires.

Enfin, le spectre P2p du système PU/APP traité thermiquement à 220°C montre un glissement de la composante de 134,7 vers 135,2eV, ce qui peut éventuellement correspondre à du P_2O_5 qui pourrait être libéré lors de la dégradation de l'APP. Cependant, l'analyse RMN ^{31}P détecte cette espèce (déplacement chimique de l'ordre -50 ppm). Le spectre RMN ^{31}P du revêtement PU/APP ayant subi un traitement thermique à 220°C ne présente pas ce pic. De plus, il est évident qu'un lavage à l'eau ne permet pas qu'une telle espèce subsiste ($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$). Le spectre du P2p présente toujours une largeur à mi-hauteur importante (≥ 2.2 eV) ce qui peut s'expliquer par le fait que dans le cas du P2p, le spectre résulte de la superposition de 2 composantes P2p1/2 et P2p3/2.

Il est bien connu⁴³ que l'oxydation d'un carbone conduit à la présence de fonctions carbone - oxygène pouvant être discriminées par XPS par leur énergie de liaison: 285 eV hydrocarbonés, 286,5 eV éther ou hydroxyle (P-O-C, C-O-C...), 288 eV carbonyle et 289,2 eV carboxyl. Lorsque la température augmente (290°C), un glissement de la composante du C1s à 287,2 vers 287,9 eV et de celle à 289,0 vers 289,7 eV met en évidence l'oxydation du matériau facilement explicable puisque le traitement a lieu sous air. De plus, à haute température ($T > 250^\circ\text{C}$), il est généralement admis que l'oxydation conduit à la formation de fonctions carbonyles et carboxyles. A 290°C , une augmentation de l'intensité du pic centré sur 285 eV (C-C, C-H...) est mise en évidence. Cette augmentation est de l'ordre de 5%. Elle a lieu aux dépens des composantes correspondant aux fonctions carbonyles et carboxyles.

Le spectre O1s de l'échantillon traité à 290°C présente une composante à 531,1eV. Cette composante a une intensité assez importante (28%). D'autre part, l'intensité de la composante centrée autour de 533,4 eV (-O-) augmente, ce qui peut être expliqué par la formation d'ester de phosphates à cette température précédemment mise en évidence par RMN. La décroissance des pics correspondant aux C=O peut être attribuée à la dégradation des groupements carboxyliques et carbonyles qui conduisent aux dégagement de CO et/ou CO_2 (décarboxylation) mis en évidence dans la chapitre II.

L'apparition d'une composante centrée autour de 399,0 eV est observée sur le spectre de l' $N1s$ du système PU/APP traité thermiquement à 290°C. A cette température, les liaisons uréthanes n'existent plus (ceci a été précédemment démontré par infra-rouge et RMN), de ce fait la composante peut-être attribuée à une fonction $>C=N-$ linéaire³⁷ (autour de 399,3 eV) ou aromatique³⁸ (structure de type pyridine présentant une énergie de liaison plus faible aux environs de 398,8 eV). La composante $C1s$ de cette fonction est en recouvrement dans la gamme spectrale des C-O proche de 286 eV. Les structures de type pyridine peuvent être formées par une réaction d'échange avec l'ammoniac (libéré au cours de la dégradation de l'APP) suivie d'une oxydation⁵⁵. D'autre part, des amides peuvent être produites au cours de la dégradation des sels d'ammonium d'acides carboxyliques⁵⁵. Enfin, des espèces azotées peuvent également être formées au cours de la dégradation des chaînes de PU qui, elles-mêmes, contiennent de l'azote. Ces groupements fonctionnels seraient le résultat d'un processus de fragmentation des chaînes suivi de réactions de condensations et d'aromatisations. La formation de quinoléine a, par ailleurs, été mise en évidence dans le chapitre II. L'hypothèse de formation de fonctions $C\equiv N$ par réaction du carbone avec l'eau et l'ammoniaque peut être proposée. Cependant, ces fonctions sont facilement observables par IR et n'ont pas, dans notre cas, été détectées. Une composante correspondant aux NH_4^+ subsiste et reste d'intensité constante entre 290 et 370°C (de l'ordre de 10% relatif). La présence de sels d'ammonium peut être surprenante à ces températures. Cependant, elle a été précédemment observée par Bourbigot et al.¹² et peut être expliquée par un piégeage de l'ammoniac émis lors de la dégradation de l'APP dans la structure intumescence. Au cours du refroidissement de l'échantillon, NH_3 réagit avec les phosphates acides ou les fonctions carboxyliques pour former des sels.

La composante $P2p$ du spectre du revêtement PU/APP traité à 290°C a glissé vers les énergies de liaison plus faibles et est centrée autour de 133,7eV. Le spectre RMN du ^{31}P du même échantillon montre nettement la dégradation de l'APP. Il y a à la fois apparition de liaison P-O-C résultant d'une réaction entre le PU et l'APP et présence d'acide phosphorique résultant de la dégradation de l'APP. Cet acide va être éliminé en grande partie au cours du lavage. Seules les fonctions peu hydrolysables de type P-O- Φ subsistent.

Lorsque que l'échantillon est porté à 320°C, il apparaît peu d'évolution des spectres comparés à ceux à 290°C quel que soit l'élément considéré.

A 370°C, le spectre du $C1s$ présente les 5 composantes précédemment citées. Une composante $O1s$ centrée autour de 537,1eV apparaît. Elle est cependant de faible intensité.

Le spectre N1s de l'échantillon traité à 370°C présente toujours les trois composantes aux énergies de liaison: 398,7 eV (>C=N-), 400,4 eV (C-N) et 402,3 eV (NH₄⁺). La composante correspondant aux structures de type pyridine a tendance à glisser vers les énergies de liaison plus faibles ce qui pourrait être expliqué par une aromatisation du système. De plus, la simulation demande une composante vers 404 - 405 eV (NO_x) mais cette composante reste au niveau du bruit. La présence de NO_x pourrait s'expliquer par nos conditions expérimentales, les échantillons étant traités sous air.

La composante P2p de l'échantillon traité thermiquement à 370°C reste centrée sur la même valeur et un affinement du pic est observé.

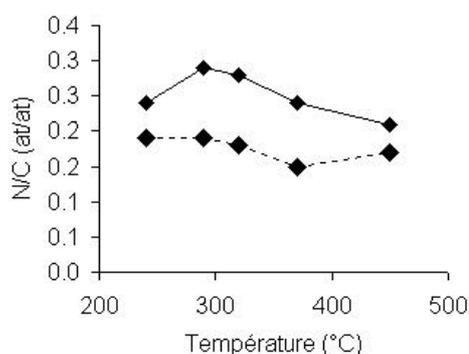
Enfin, à 450°C, le profil du spectre C1s change radicalement en raison surtout de la diminution de l'intensité de la composante observée vers 285 eV au profit de celle à 286,2 eV (C-O, >C=N-...). Un matériau fortement oxydé (multiplication des liaisons C-O) peut être proposé. En ce qui concerne le signal O1s, une diminution importante de l'intensité du pic à 531 eV au profit de celui à 532,6 eV est à mettre en relation avec l'augmentation du pic du carbone situé autour de 286,4 eV. Les fonctions carbonyles isolées ont donc tendance à disparaître au profit de fonctions éthers, esters ou encore carboxyles. Les spectres de l'azote et du phosphore présentent quant à eux peu d'évolution.

IV - 5 - 3. Etude de la fraction hydrolysable par analyse XPS

Evolution des rapports atomiques (XPS)

Les rapports considérés dans cette partie sont obtenus en considérant les concentrations calculées à partir des données de l'analyse XPS. Par conséquent, ils révèlent la composition surfacique des échantillons.

Les rapports N/C (Figure III - 28), P/C (Figure III - 29) et O/C (Figure III - 30) des échantillons non lavés sont supérieurs à ceux des échantillons lavés. Par conséquent, les espèces hydrolysables sont comparativement riches en azote et / ou en phosphore et/ou en oxygène.



—◆— échantillons non lavés - -◆- - échantillons lavés

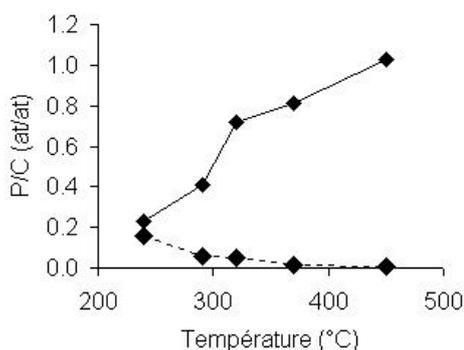
Figure III - 28 : Evolution du rapport N/C en fonction de la

Il peut, par exemple, s'agir d'acide phosphorique. Au cours du lavage, ce composé passe en grande partie en solution ce qui va conduire à une diminution des rapports O/C et P/C. De même, l'ammoniac formé au cours de la dégradation de l'APP piégé dans la structure intumescence peut être éliminé au cours du lavage, entraînant

température du système PU/APP

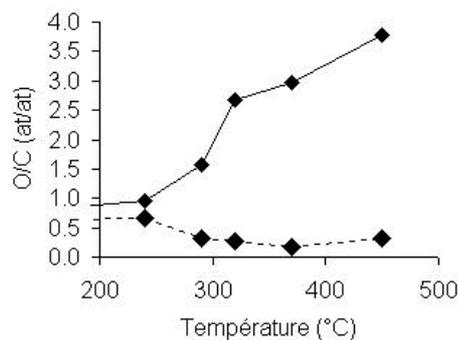
être éliminé au cours du lavage, entraînant une diminution du rapport N/C.

Les rapports O/C et P/C des échantillons non lavés augmentent entre 220 et 450°C. Le rapport O/C devient supérieur à 1 à partir de 290°C. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une quantité importante d'acide phosphorique piégé dans la structure intumescence puisque l'augmentation de O/C et P/C se fait majoritairement entre 290 et 320°C ce qui correspond à la gamme de température dans laquelle l'APP se dégrade en libérant H_3PO_4 .



—◆— échantillons non lavés - -◆- - échantillons lavés

Figure III - 29: Evolution du rapport P/C en fonction de la température du système PU/APP



—◆— échantillons non lavés - -◆- - échantillons lavés

Figure III - 30: Evolution du rapport O/C en fonction de la température du système PU/APP

Les courbes de différence entre les rapports des échantillons lavés et non lavés (Figure III - 31) montrent également que les espèces hydrolysables contiennent du phosphore et/ou de l'oxygène puisque que les courbes sont largement positives sur toute la gamme de températures pour ces deux éléments. Ces courbes présentent une évolution similaire. De plus, si nous traçons la différence d'oxygène divisée par trois (O/3 qui correspond au rapport P/O dans l'acide phosphorique), les deux courbes se superposent. Ceci nous permet de dire que l'acide phosphorique constitue un composant majoritaire des espèces hydrolysables. Cependant, la courbe O/3 est toujours supérieure à celle du P, par conséquent l' H_3PO_4 n'est pas la seule espèce hydrolysable contenant de l'oxygène. La quantité d'azote varie peu par rapport à l'oxygène et au phosphore ce qui revient à dire que la teneur en espèces azotées est moins sensible, dans cette gamme, à la température de traitement.

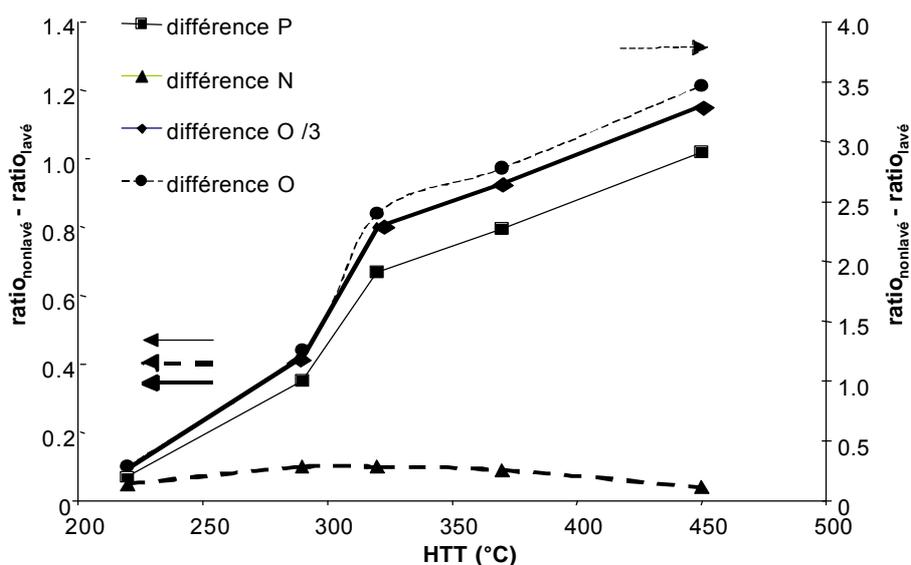


Figure III - 31 : Différence des rapports atomiques de O, P et N entre les échantillons non lavés et lavés (en normalisant la valeur du C à 1 - Valeurs obtenues à l'issue de l'analyse XPS)

Evolution des spectres

La comparaison des spectres C1s (Figure III - 32) montre que la différence la plus importante entre les échantillons lavés et non lavés a lieu à 450°C. La composante attribuable aux liaisons C=O est plus importante dans l'échantillon lavé, ceci se fait en grande partie au détriment de la composante à 285eV i.e. aux C-C, C-H, C-N...

Ainsi, des carbones oxydés (énergies de liaisons élevées) sont observés lorsque l'échantillon est lavé. Ceci peut s'expliquer par une hydrolyse de certains groupements, par exemple des liaisons P-O-CH₃, P-O-CH₂-CH₃... qui va conduire à une diminution de l'intensité de la composante à 285 eV. A 450°C, il se produit une destruction importante de la structure intumescence (la perte de masse passe de 29 kg.-% à 370°C à 66 kg.-% à 450°C cf. Tableau III - 4). Par conséquent, à cette température, il se produit probablement une scission des chaînes longues conduisant à la formation de groupements alkyls plus petits et donc plus facilement hydrolysables. Une oxydation du matériau est également observée à cette température. Elle est très importante et conduit à la fois à des C-O et à des C=O d'où une augmentation de l'intensité du spectre pour des énergies de liaison élevées.

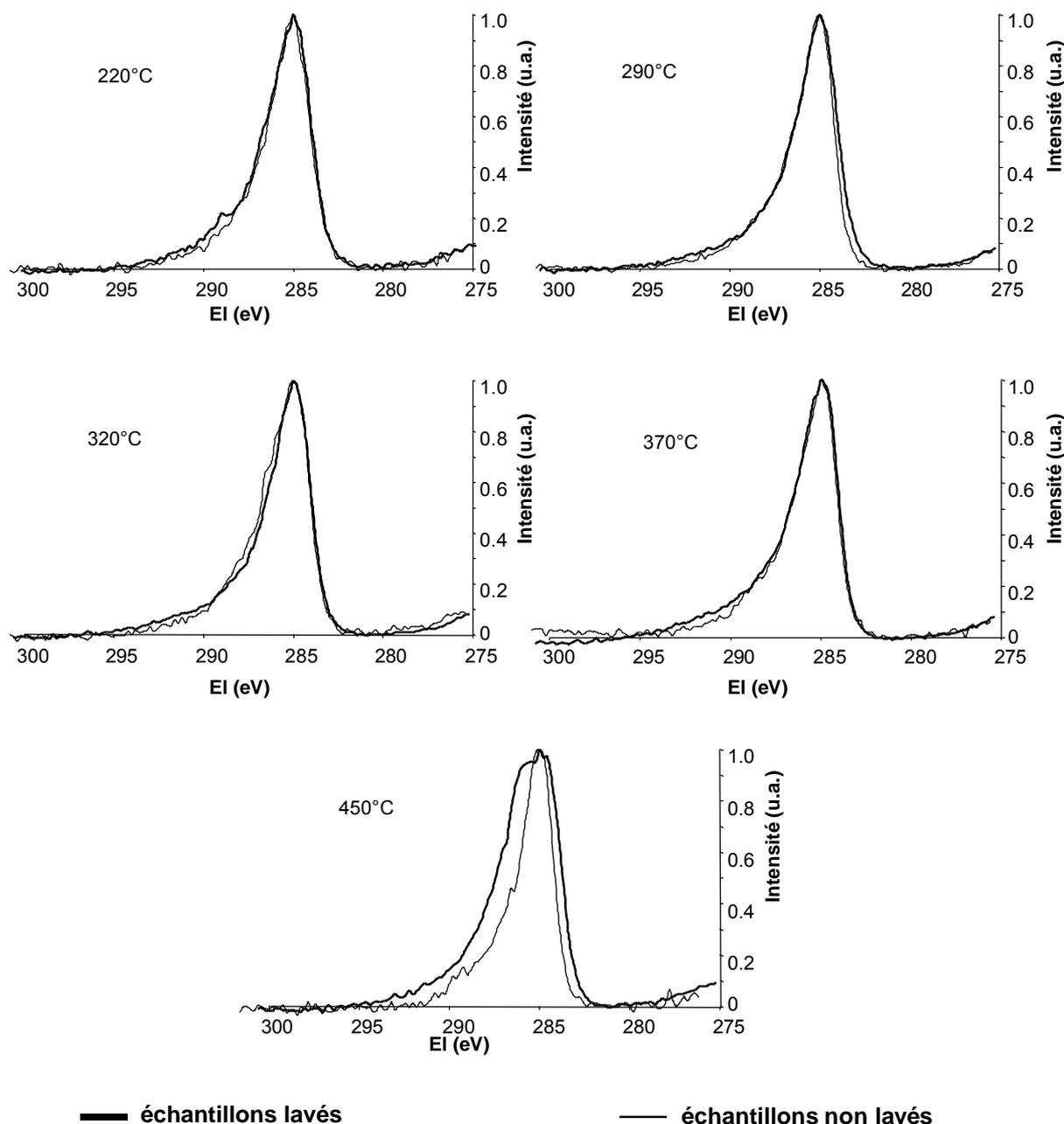


Figure III - 32 : Comparaison des spectres C1s des échantillons lavés et non lavés pour la formulation PU/APP.

Les spectres O1s (Figure III - 33) des échantillons lavés et non lavés présentent des différences significatives pour des températures supérieures à 320°C.

A partir de cette température, la composante correspondant aux liaisons C=O et/ou P=O est supérieure dans les échantillons non lavés et par conséquent une diminution de la composante correspondant à -O- est observée. Les espèces hydrolysables comptent par conséquent une présence importante d'oxygènes doublement liés. De même que précédemment observé pour les échantillons lavés, une composante apparaît aux environs de 531 eV dès 220°C. Celle-ci doit être faiblement hydrolysable puisque son intensité est

similaire entre les échantillons lavés et non lavés quelle que soit la température. Nous observons cependant une légère diminution de l'intensité de cette composante par l'action du lavage pour des températures $\geq 320^{\circ}\text{C}$.

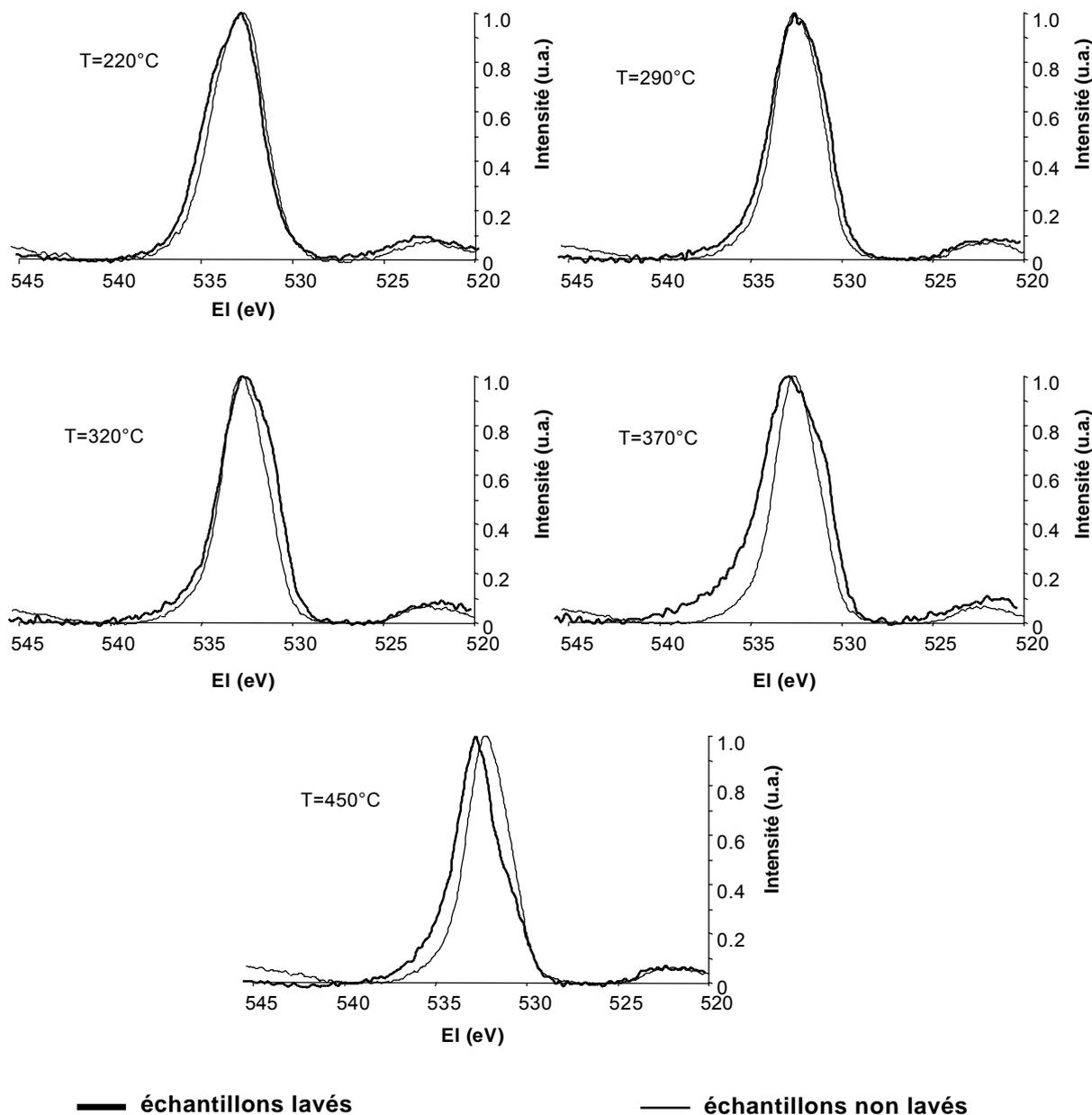


Figure III - 33 : Comparaison des spectres O1s des échantillons lavés et non lavés pour la formulation PU/APP.

Le lavage implique une différence importante au niveau des espèces azotées (spectres N1s de la Figure III - 34) quelle que soit la température. A 220 °C, le lavage va entraîner un glissement du maximum d'intensité du spectre vers les énergies de liaison faibles (401 - 399 eV). De plus, les composantes à 399,0 et à 400,5 eV (nécessaire à la simulation des

spectres des échantillons lavés à partir de 290°C) glissent respectivement vers 399,6 et 401,3 eV. Ceci est attribuable à une augmentation de la quantité d'azotes polarisés positivement. Ce type d'azote doit être facilement hydrolysable puisque leur quantité diminue après lavage. Dès 290°C, la bande attribuable aux ions ammonium NH_4^+ (402,3 eV) présente une intensité très élevée pour les échantillons non lavés comparée à celle des échantillons lavés. Etant donné que la quantité d'azote dans l'échantillon varie peu par l'action du lavage, il est probable qu'une réaction des espèces azotées avec l'eau se produit et conduit à la formation d'espèces plus stables.

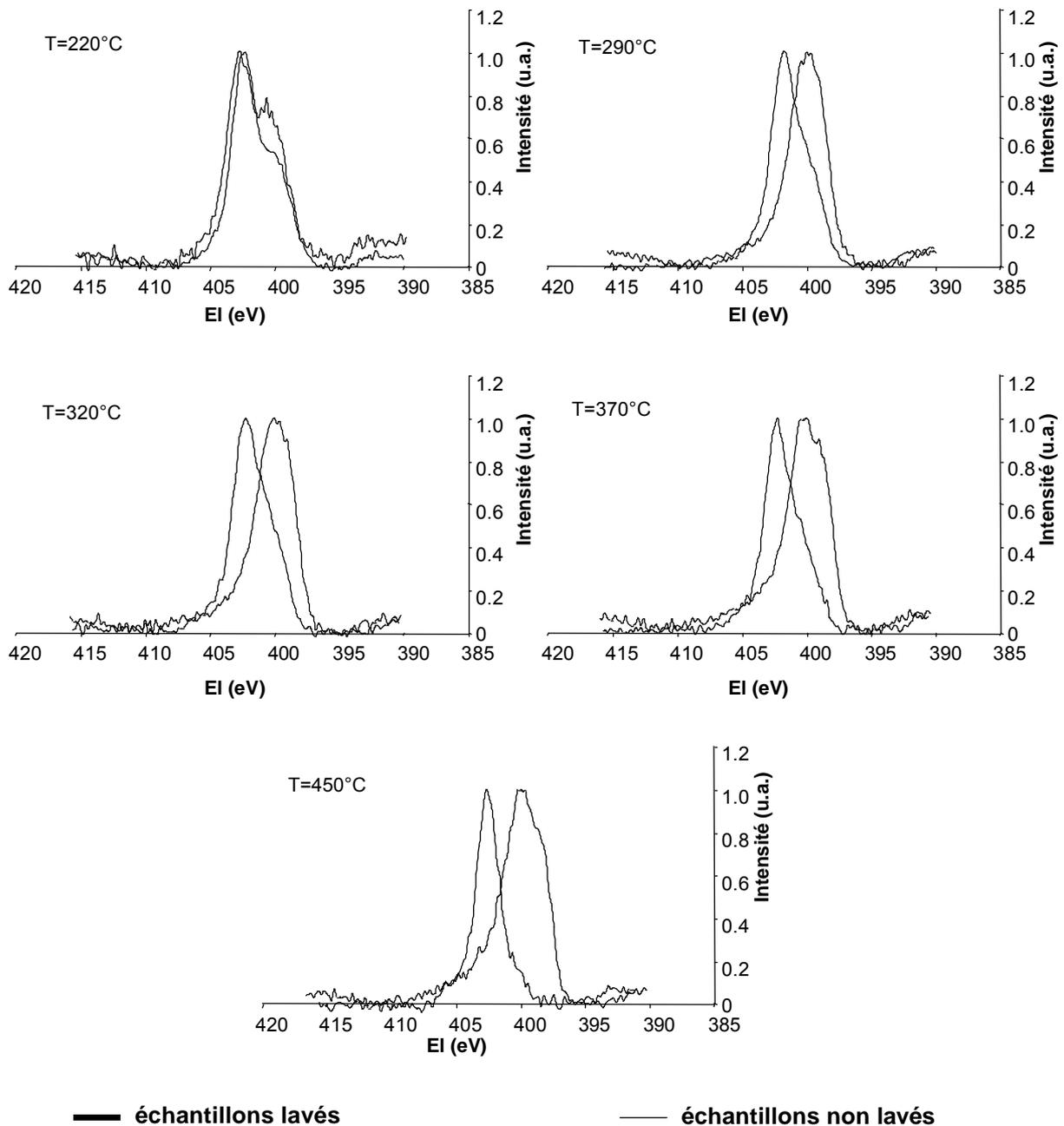


Figure III - 34 : Comparaison des spectres N1s des échantillons lavés et non lavés pour la formulation PU/APP.

Les spectres P2p (Figure III - 35) des échantillons lavés et non lavés diffèrent peu en ce qui concerne les énergies de liaison.

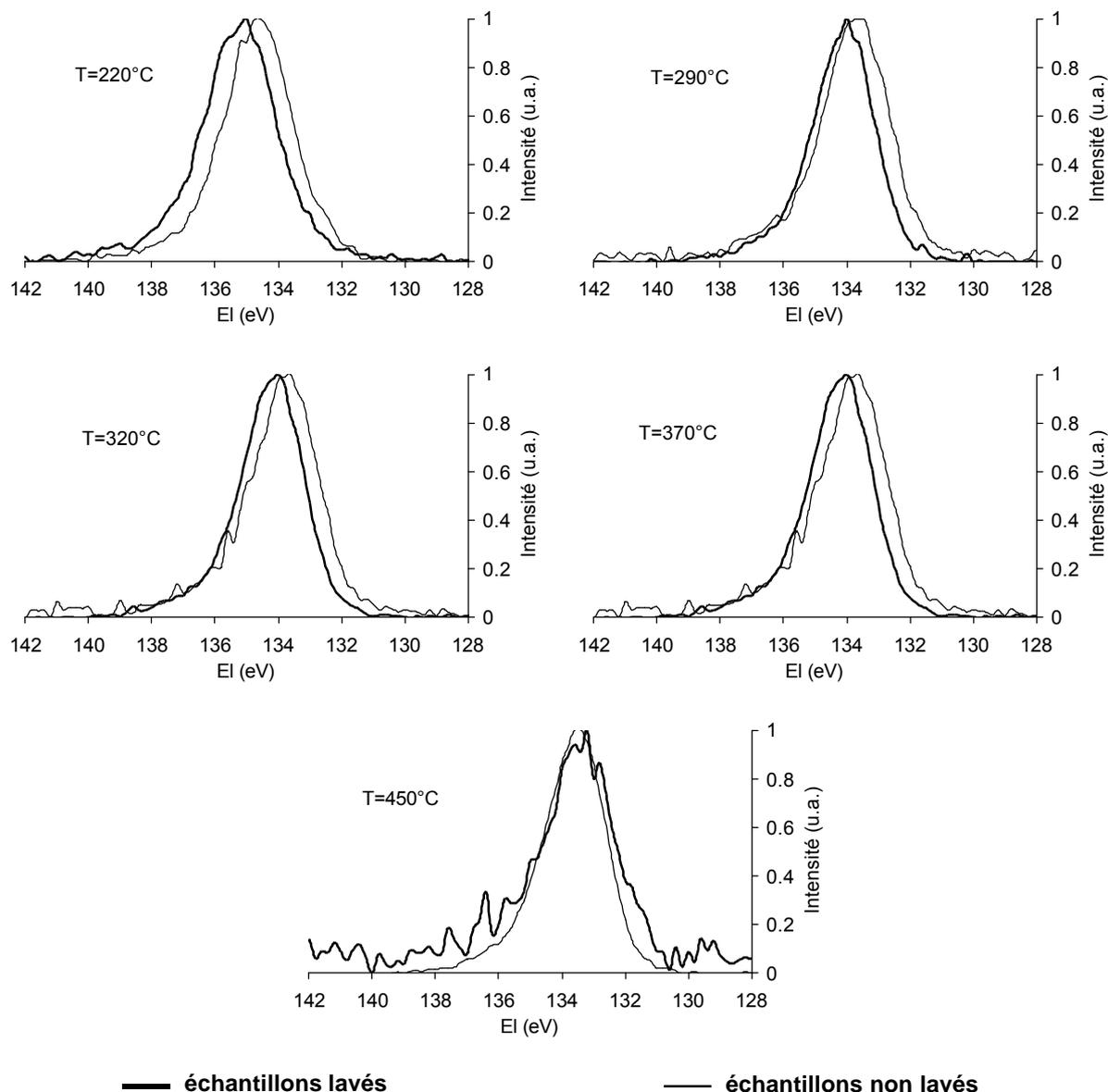


Figure III - 35 : Comparaison des spectres P2p des échantillons lavés et non lavés pour la formulation PU/APP.

IV - 6. Conclusion

L'étude spectroscopique permet de mieux comprendre les phénomènes chimiques mis en jeu dans le processus de carbonisation du système PU/APP. Le rôle de l'APP sur ce processus est clairement mis en évidence. Le résidu de carbonisation consiste en une structure phosphocarbonée résultant de réactions entre l'additif et la matrice. Le maintien des espèces phosphorées à haute température a été observé grâce aux analyses infra-rouge, RMN ^{31}P ou encore XPS. Ces analyses ont également permis de démontrer le caractère fortement hydrolysable de ces espèces.

Nous avons également pu mettre en évidence la participation de l'azote provenant de l'APP dans la formation de la structure intumescence. Des espèces azotées stables (structure de type pyridine et/ou $>C=N$ linéaire) sont formées lors de la carbonisation. La présence d'ammoniac piégé dans la structure intumescence a également été observée. Enfin, la RPE a démontré la présence de radicaux libres piégés dans des structures polyaromatiques.

Ces résultats peuvent être corrélés aux propriétés feu du système PU/APP. En effet, le PU développe, lors de sa carbonisation, une structure aromatique rigide proposée comme responsable de la création de fissures dans la structure. A travers ces fissures, il peut se produire des échanges de chaleur et/ou de matière, ce qui conduit à une perte du caractère protecteur du bouclier carboné. Au contraire, dans le cas du système PU/APP, le bouclier est constitué de structures polyaromatiques condensées reliées entre elles par des ponts de type P-O-C. Il est généralement admis que ce type de structure possède une aptitude à la déformation lui permettant d'éviter la formation de fissures au cours du processus de carbonisation et donc d'améliorer ses propriétés feu⁹. De plus, la présence de radicaux libres dans le *char* contribue également à l'amélioration des performances feu du matériau.

V - ETUDE DE LA CARBONISATION DU PU/EG

V - 1. Analyse Élémentaire

La composition chimique en carbone, soufre et azote des résidus de carbonisation du revêtement PU/EG est présentée dans le Tableau III - 13.

Tableau III - 13 : Composition chimique des résidus de carbonisation du PU/EG.

atomes g.-%	échantillons lavés					
	Température, °C					
	20	240	290	320	370	450
C	67,38	71,12	71,57	70,87	71,87	92,33
N	7,11	5,70	6,32	6,64	7,63	0,51
S	0,51	0,66	0,48	0,48	0,35	0,67

Les rapports N/C et S/C sont présentés respectivement dans la Figure III - 36 et dans la Figure III - 37 en fonction de la température. A température ambiante, le rapport N/C est similaire pour le revêtement PU et pour le revêtement ignifugé. Pour le système PU/EG, il y a deux sources d'azote : la matrice et l'additif. En effet, l'EG inclut en plus de l'acide sulfurique, une faible quantité d'acide nitrique (% N de l'EG < 0.10 g.-%). Entre 240 et 370°C, le rapport N/C du système PU/EG est inférieur au rapport N/C du polymère vierge. Ceci peut être corrélé au processus de dégradation de l'EG. A 200°C environ, l'expansion du graphite débute. Il se produit alors une libération des espèces azotées et il en résulte une diminution de la quantité d'azote présente dans les résidus de carbonisation du PU/EG à 240°C. Entre 240

et 370°C, une augmentation du rapport N/C se fait de façon parallèle pour les deux systèmes. Elle résulte d'une augmentation de la quantité d'azote qui se fait au détriment de la quantité de carbone présent dans la structure.

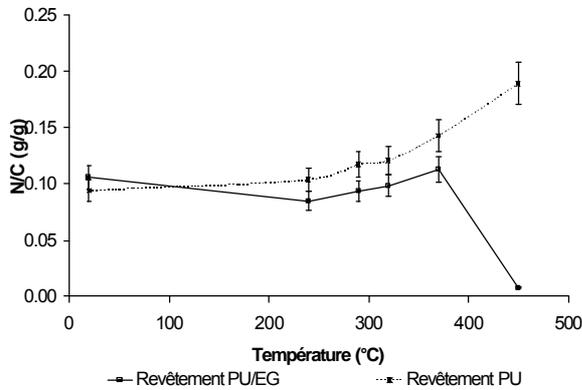


Figure III - 36 : Evolution du rapport N/C en fonction de la température pour le PU et le PU/EG.

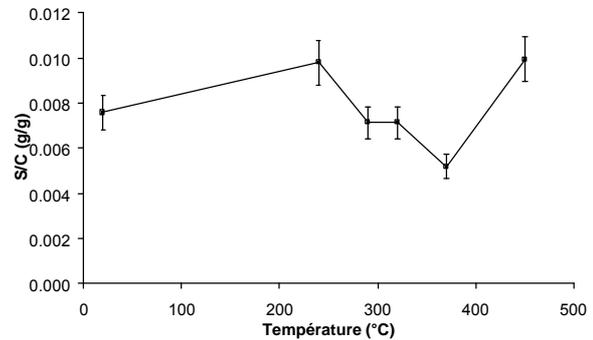


Figure III - 37 : Evolution du rapport S/C en fonction de la température pour le PU/EG.

A 450°C, N/C du revêtement ignifugé décroît. La masse résiduelle du résidu du PU est de l'ordre de 16 kg.-% pour un rapport N/C de 0,189. La masse résiduelle de l'EG seul à cette même température est de 77 kg.-% pour un rapport N/C de 0,001. Si le retardateur de flamme et le polymère n'interagissent pas, alors le rapport N/C du système PU/EG à 450°C devrait être :

$$\left(\frac{N}{C}\right)_{PU/EG} = \left(\frac{N}{C}\right)_{PU} \times \% PU \text{ (kg.-%)} \times MR_{PU} + \left(\frac{N}{C}\right)_{EG} \times \% EG \text{ (kg.-%)} \times MR_{EG}$$

avec : %PU, le taux massique de PU dans le système PU/EG ; MR_{PU} , la masse résiduelle du PU à 450°C ; %EG, le taux massique d'EG dans le système PU/EG ; MR_{EG} , la masse résiduelle du EG à 450°C.

soit : $\left(\frac{N}{C}\right)_{PU/EG} = 0,026 \text{ g/g}$

Or, la valeur expérimentale de N/C est de l'ordre de 0,006. Par conséquent, l'ajout d'EG dans le PU va entraîner, dans cette gamme de température, une dégradation du matériau comme précédemment démontré dans le Chapitre II. Ceci est également mis en évidence par une comparaison des masses résiduelles du PU (16 kg.-%) et du PU/EG (12 kg.-%) après un traitement thermique à 450°C.

Le rapport S/C est plus ou moins constant sur toute la gamme de température ce qui peut être corrélé au fait que seule une partie de l'acide sulfurique participe au processus d'expansion du graphite. La quantité de soufre dans le graphite à 450°C est de l'ordre de 0,85g pour 100g. Par conséquent, la quantité d' H_2SO_4 qui a participé à l'expansion est de l'ordre de 75%. Il est important de noter que l'analyse élémentaire donne accès à la quantité de soufre présent dans l'échantillon et non à celle d'acide sulfurique. Or la température de

décomposition de cet acide est de 340°C, la question de sa présence dans le graphite se pose après le traitement thermique à 450°C. Une analyse infra-rouge des résidus doit permettre d'obtenir cette information.

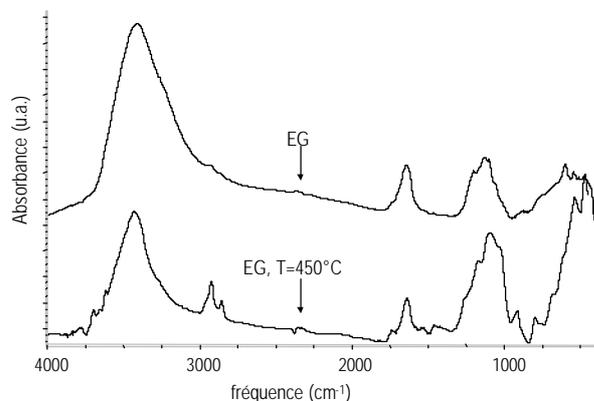


Figure III - 38 : Spectre infra-rouge de l'EG et de l'EG ayant subi un traitement thermique.

La Figure III - 38 présente les spectres d'absorption dans l'IR du graphite à température ambiante et après un traitement thermique à 450°C. La large bande centrée autour de 1100 cm⁻¹ est présente sur les deux spectres. Cette bande est attribuable aux groupements sulfates (Tableau III - 14). Par conséquent, l'acide sulfurique est encore présent dans l'EG traité à 450°C.

Un comportement similaire a été mis en évidence par Hérold et al. dans un graphite intercalé avec de l'acide nitrique⁵⁷. Après un traitement thermique à 200°C, l'échantillon contient encore 3 kg.-% d'acide alors que la température d'exfoliation du HNO₃-GIC est de 140°C et la température d'ébullition de l'acide libre de 86°C.

Le spectre infra-rouge de l'EG à 450°C présente également des bandes d'absorption dans la région 2900 - 2800 cm⁻¹, caractéristique des carbones aliphatiques (CH₂, CH₃...). De telles espèces peuvent être formées au cours de la décomposition du graphite sous air.

Tableau III - 14 : Absorptions caractéristiques des sulfates⁵⁰.

espèces	fréquence d'absorption cm ⁻¹
SO ₄ ²⁻	1130-1080
	680-610
HSO ₄ ⁻	1180-1160
	1080-1000
	880-840

V - 2. Etude par spectroscopie infra-rouge

Les spectres infra-rouge des résidus de carbonisation du système PU/EG sont présentés dans la Figure III - 39. Comme pour les autres revêtements, le spectre à température ambiante présente une bande à 2266 cm⁻¹ attribuable aux isocyanates libres. Par conséquent, la polymérisation n'est pas totale également dans le cas du système PU/EG. Cette bande disparaît lorsque le revêtement est soumis à un traitement thermique isotherme à environ 100°C.

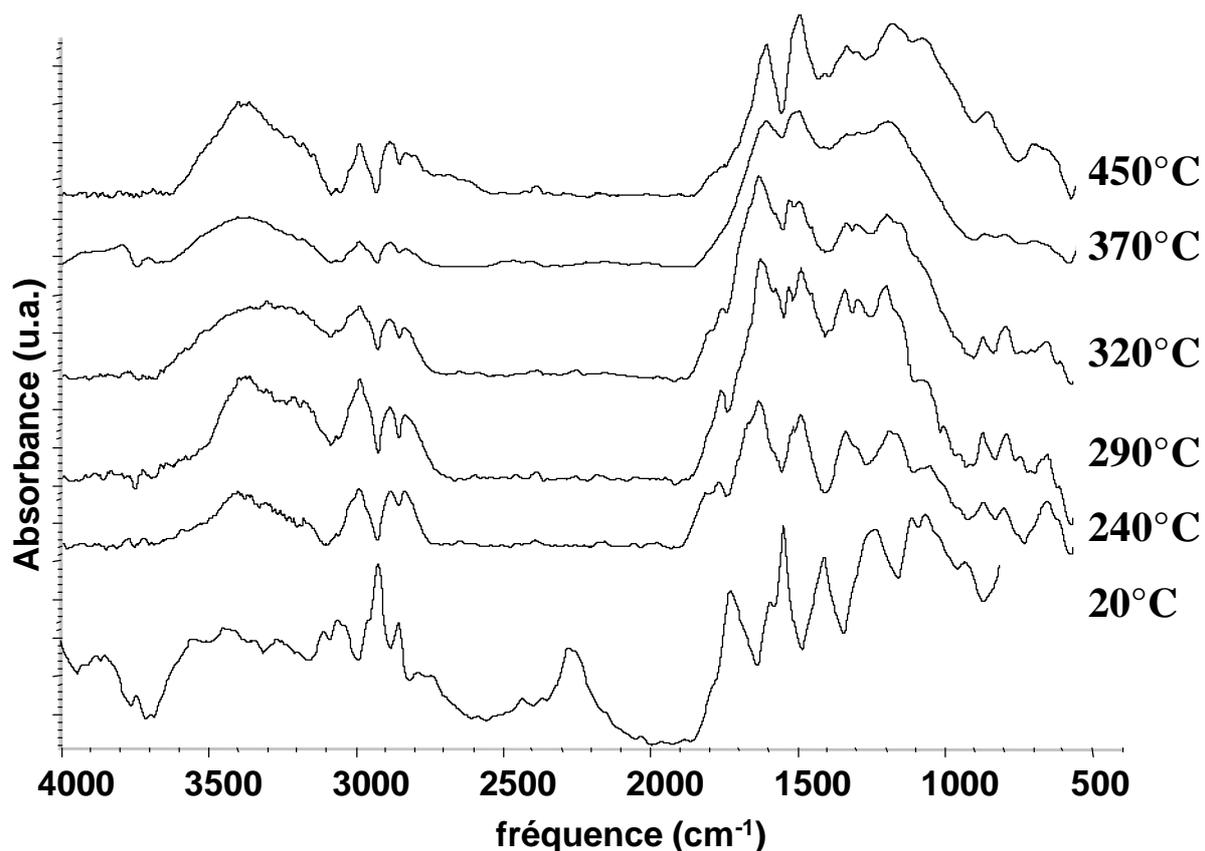


Figure III - 39 : Spectres infra-rouge du revêtement PU/EG ayant subi un traitement thermique.

A partir de 240°C, les spectres des résidus et celui du matériau original sont différents. La bande à 1730 cm^{-1} attribuable à la fonction C=O des uréthanes disparaît. La première étape de dégradation du PU consiste donc en sa dépolymérisation. D'autre part, une bande à 1550 cm^{-1} et une autre à 1660 cm^{-1} apparaissent. Elles sont respectivement attribuables à la liaison N-H et la fonction urée dont le mécanisme de formation a été décrit précédemment dans le chapitre II. Dans la dernière étape de dégradation, ces fonctions se décomposent.

La comparaison de la Figure III - 8 et de la Figure III - 39 met en évidence la faible modification du mécanisme de dégradation par ajout d'EG dans le PU.

V - 3. Etude par RMN de l'état solide

L'étude par RMN ^{13}C du système PU/EG caractérise les espèces carbonées de la structure intumescence. La comparaison de la Figure III - 9 et de la Figure III - 40 confirme l'hypothèse précédemment avancée d'une faible interaction polymère / additif. Le spectre à 240°C présente peu de différences avec le spectre du produit original. La dégradation a donc lieu à plus haute température.

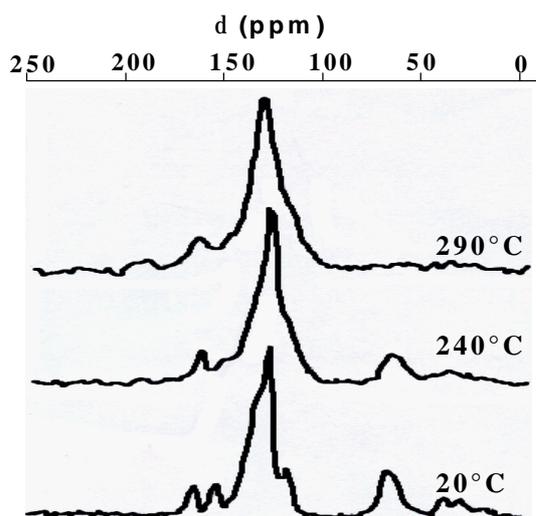


Figure III - 40 : Spectres CP/DD-MAS RMN ^{13}C du revêtement PU/EG en fonction de la température.

Lorsque la température de carbonisation augmente, le spectre présente une large bande centrée autour de 130 ppm. Ceci implique la présence dans la structure intumescente de différents types de carbones aromatiques non magnétiquement équivalents.

A plus haute température, nous n'avons pas pu obtenir de spectres ce qui peut être corrélé au caractère paramagnétique des échantillons qui sera démontré par RPE et/ou au caractère conducteur du graphite.

V - 4. Etude par RPE

Tous les échantillons, à l'exception de celui traité à 450°C, présentent un signal RPE et donc un caractère paramagnétique. Il est généralement admis qu'un matériau intumescent devient paramagnétique lorsqu'il est exposé à une flamme¹¹. Un exemple de signal ainsi que son intégrale sont présentés dans la Figure III - 41. Les paramètres caractéristiques obtenus à l'issue de l'étude RPE sont rassemblés en fonction de la température dans le Tableau III - 15.

Tableau III - 15 : Caractéristiques des spectres RPE en fonction de la température du système PU/EG.

Température °C	Surf.-% des fonctions		Largeur de pic à mi-hauteur T	g Facteur spectroscopique	log C*	C*/C _{tot} X 10 ⁸ spin/G. atome de C dans 100g
	Lorentz %	Gauss %				
240	50	50	10,08	2,0071	14,56	1,02
290	40	60	10,11	2,0068	14,65	1,25
320	52	48	10,67	2,0068	14,87	2,11
370	63	37	8,78	2,0068	14,59	1,09

Le signal est attribué, selon Lewis et Singer⁵⁷, à la présence de radicaux libres piégés dans la structure. Ils sont libérés au cours de réactions complexes de décomposition du matériau telles qu'une scission de liaisons, qu'un transfert d'hydrogène ou encore qu'un réarrangement moléculaire⁵⁴.

Une asymétrie du signal est observée et peut être corrélée au caractère électriquement conducteur du graphite. En effet, la conduction électrique a un impact direct sur le signal RPE et conduit à un signal complexe, en particulier asymétrique.

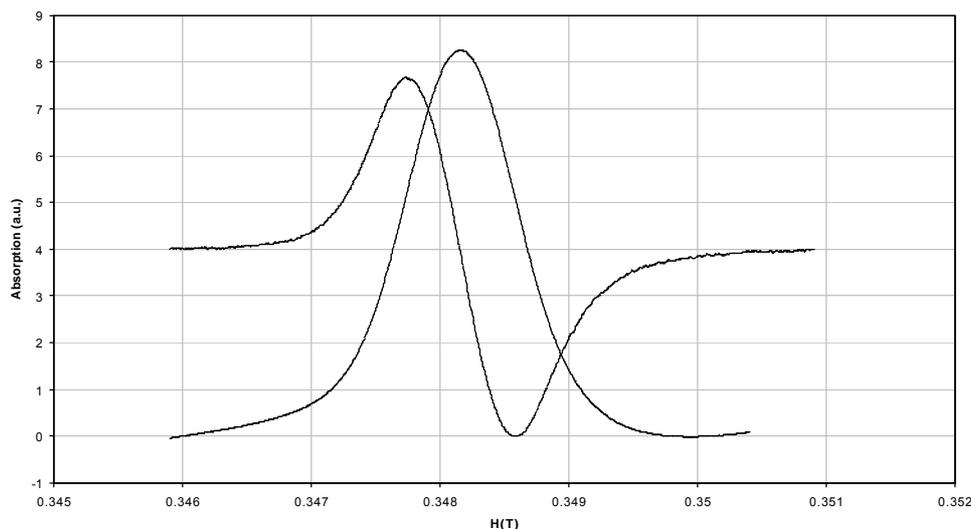


Figure III - 41 : Spectre RPE du système PU/EG traité thermiquement à 320°C.

Comme exposé dans le paragraphe IV – 4, la forme du signal RPE informe sur la nature de l'environnement des radicaux libres. Rappelons qu'une courbe Lorentzienne est attribuable à une structure « *spin-packets* » c'est-à-dire à des larges radicaux délocalisés dans une structure aromatique et qu'un signal Gaussien correspond, quant à lui, à des radicaux libres plus petits et plus localisés.

En supposant la coexistence des deux structures précédemment citées, le signal est déconvolué à l'aide des deux fonctions (une Gaussienne et une Lorentzienne) en leur imposant le même facteur spectroscopique. Les résultats sont rapportés dans le Tableau III - 15. Lorsque la température augmente, la fonction devient préférentiellement Lorentzienne. Ceci correspond bien à un processus d'aromatization et/ou de condensation qui conduit à la formation d'une structure polyaromatique.

Quelle que soit la température, le facteur spectroscopique est de l'ordre de 2,0070. Cette valeur est relativement importante (supérieure à la valeur obtenue pour le système PU/APP - 2,0060). Elle est généralement attribuée à des radicaux libres possédant de l'oxygène lié chimiquement à la structure. Une telle structure peut être le résultat de l'oxydation du matériau.

D'autre part, la largeur importante du signal (de l'ordre de 10T à mi-hauteur) peut être reliée à la contribution importante de la fonction Gaussienne.

Enfin, la concentration en radicaux libres est relativement faible comparée à celle obtenue pour le système PU/APP ou encore aux autres valeurs de la littérature⁴. Ce résultat peut être expliqué par la faible interaction polymère / additif préalablement mise en évidence. Le rapport carbone radicalaire / carbone total (en faisant l'hypothèse que tous les radicaux sont situés

sur des carbones) est maximal à 320°C. A cette température, la vitesse de dégradation du système PU/EG est maximale.

V - 5. Etude par Diffraction des rayons X

La Figure III - 42 présente le spectre de diffraction des rayons X du graphite expansible. La diffraction d_{002} caractéristique des graphites est détectée à $2\theta=26,6^\circ$. La distance intercalaire obtenue par la loi de Bragg est de $3,35 \times 10^{-10}$ m.

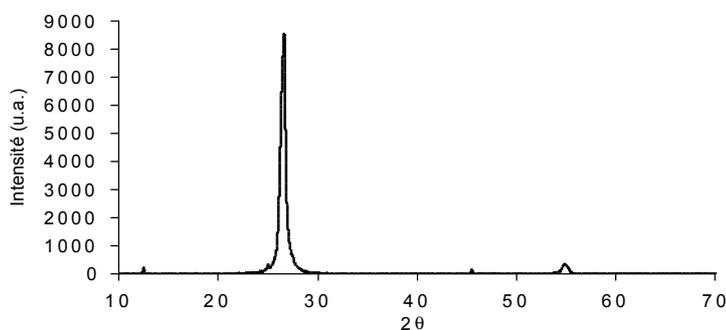


Figure III - 42 : Spectre de diffraction X du graphite expansible.

La Figure III - 43 représente les spectres de diffraction des rayons X du revêtement PU/EG en fonction de la température de traitement thermique. Ils présentent tous une raie de diffraction majoritaire à $2\theta=26,6^\circ$ pouvant être attribué à la d_{002} de la structure graphitique. Par conséquent, l'expansion ou exfoliation du graphite expansible par l'action des gaz de décomposition ne conduit pas à la destruction totale de la structure cristalline du graphite qui est maintenue jusqu'à 450°C. Au cours du processus d'expansion du graphite, il y a compétition entre un phénomène de désorption des gaz et un phénomène d'exfoliation de la particule de graphite⁵⁶. La désorption est l'évaporation lente du composé d'intercalation par les côtés des particules. Ce processus ne conduit pas à une destruction de la structure cristalline du graphite. Au contraire, l'exfoliation correspond plutôt à une « ébullition » de l'intercalant et entraîne une destruction totale de la cristallinité du matériau. La littérature a précédemment proposé qu'un graphite exfolié est constitué, en moyenne, de groupes de 20 à 80 plans de graphite ordonnés⁵⁸. Cette information est vérifiée par la mesure de la taille des cristallites obtenue par l'équation simplifiée de Scherrer. Elle est de l'ordre de $250 \pm 30 \times 10^{-10}$ m quelle que soit la température de traitement thermique ce qui correspond à environ 74 plans.

Cette préservation de la structure cristalline peut également être corrélée aux résultats de l'analyse élémentaire. En effet, nous avons précédemment démontré que seule une partie de l'acide intercalé participait au phénomène d'expansion. Le matériau conservant sa cristallinité à haute température, son expansion n'a pas lieu feuillet par feuillet mais a lieu de façon aléatoire dans la structure.

Le spectre de diffraction X à 240°C présente une bande de diffusion relativement large. Elle est attribuable à la partie amorphe du polymère et décroît avec la température du fait de la dégradation du polymère.

Le calcul de la distance interréticulaire par la loi de Bragg démontre que d est constant et égal à $3,35 \pm 0,02 \cdot 10^{-10} \text{m}$, ce qui correspond classiquement à la valeur du graphite naturel.

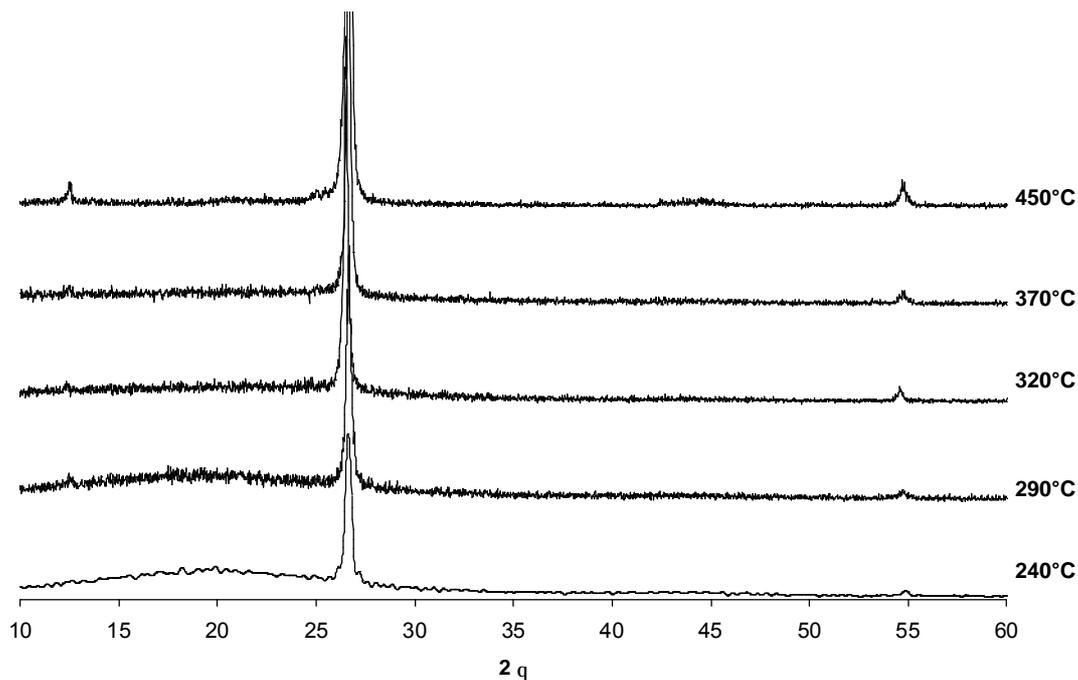


Figure III - 43 : Spectres de diffraction X du système PU/EG en fonction de la température.

V - 6. Conclusion

L'étude spectroscopique confirme les résultats obtenus dans le chapitre précédent; au cours du processus de carbonisation, l'additif et la matrice polymérique interagissent peu. Ainsi, le processus de carbonisation du système PU/EG diffère peu de celui du PU seul. Il se forme, lorsque la température augmente, une structure carbonée aromatique faiblement paramagnétique. Cependant, nous avons mis en évidence le fait que l'EG induit une faible dégradation du matériau à haute température (450°C).

Il est également montré que seule une partie de l'intercalant participe au processus d'expansion du graphite. Ainsi, l'expansion n'a pas lieu feuillet par feuillet mais a lieu de façon aléatoire dans la structure du graphite. La cristallinité du matériau est ainsi, au moins partiellement, préservée à haute température.

VI – CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence le rôle de l'APP sur le processus de carbonisation du polyuréthane. En présence d'APP, la dégradation du PU est dans un premier temps accélérée; une structure phosphocarbonée stable est ensuite formée aux températures supérieures. La présence d'orthophosphates liés à des aromatiques a été démontrée. La formation résultante d'un réseau macromoléculaire cohérent semble être favorable aux propriétés feu. De plus, le revêtement carboné formé par la formulation PU/APP est fortement paramagnétique. Cet aspect est particulièrement intéressant d'un point de vue "retard au feu" puisqu'il permet de piéger des chaînons de polymère provenant de sa dégradation dans la structure carbonée et ainsi de préserver le matériau.

Le graphite expansible, quant à lui, va peu modifier le processus de carbonisation du polyuréthane, une structure carbonée de type aromatique se forme. L'additif et le polymère semblent se décomposer de façon indépendante. Par conséquent, il est proposé que les propriétés feu du système PU/EG résultent plutôt de phénomènes physiques que chimiques. Il est, en effet, évident que les performances "retard au feu" d'un système intumescent vont être conditionnées par les propriétés physiques du bouclier carboné. Ces propriétés vont être l'objet du chapitre 4.

Bibliographie

1. A Marchal, R Delobel, M LeBras, D Price, *Polym Deg. and Stab.*, 44:263-272 (1994).
2. M Lewin, "Physical and chemical mechanisms of flame retarding of polymers." *Fire Retardancy of Polymers - The use of intumescence*, M LeBras, G Camino, S Bourbigot, R Delobel Eds., The Royal Society of Chemistry Pub., Cambridge(UK), pp. 3-34 (1998).
3. R Delobel, "L'ignifugation : les différentes stratégies." *Proceedings of the 6th European Meeting on Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Lille, France, pp. 147-152 (24-26 Septembre 1997).
4. S Bourbigot, M LeBras, R Delobel, R Decressain, JP Amoureux, *J Chem Soc, Faraday Trans*, 92(1):149-158 (1996).
5. S Bourbigot, "Les zeolithes, nouveaux agents de synergie dans les systèmes intumescents - Compréhension des mécanismes de protection du polyéthylène et de ses copolymères." Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, N°1180 (1993).
6. AS Politou, C Morterra, MJD Low, *Carbon*, 28(4):529-538 (1990).
7. AS Politou, C Morterra, MJD Low, *Carbon*, 28(6):855-865 (1990).
8. R Delobel, N Ouassou, M LeBras, JM Leroy, *Polym. Deg. and Stab.*, 23:349-357 (1989).
9. S Bourbigot, M Le Bras, R Delobel, *Carbon*, 33(3):283-294 (1995).
10. SV Levchik, G Camino, L Costa, MP Luda, *Polym. Deg. and Stab.*, 54(2-3):317-322 (1996).
11. M LeBras, S Bourbigot, C Delporte, C Siat, Y LeTallec, *Fire and Mater.*, 20:191-203 (1996).
12. S Bourbigot, M Le Bras, L Gengembre, R Delobel, *Appl. Surf. Sci.*, 81:299-307 (1994).
13. S Bourbigot, M Le Bras, R Delobel, L Gengembre, *Appl. Surf. Sci.*, 120:15-29 (1997).
14. W Zhu, E Weil, S Mukhopadhyay, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62(13):2267-2280 (1996).
15. M Le Bras, S Bourbigot, Y Le Tallec, J Laureyns, *Polym. Deg. and Stab.*, 56(1):11-21 (1997).
16. J Rychly, L Matisova-Richla, J Placek, *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, 44:3665-3675 (1979).
17. IC Lewis, LS Singer, *Carbon*, 5:373-381 (1967).
18. IC Lewis, LS Singer, *J. Phys. Chem.*, 85:354-360 (1981).
19. S Ganapathy, RG Bryan, *J. Magn. Reson.*, 70:149-152 (1986).
20. M Noel, Santhhanam, *Journal of Power Sources*, 72:53-65 (1998).
21. HP Boehm, R Setton, E Stumpp, *Pure and Applied Chemistry*, 66(9):1893-1901 (1994).
22. SR Hartman, EL Hahn, *Phys. Rev.*, 128:2042-2053 (1962).
23. A Pines, MG Gibby, JS Waugh, *J. Chem. Phys.*, 59:569-590 (1973).
24. ER Andrew, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 8:1 (1971).
25. M LeBras, "Etude du processus retardateur de flamme induit par la carbonisation ablative de matériaux polymères - Application aux matériaux intumescents - Modélisation, étude prospective et perspectives" Thèse de Doctorat es Sciences Physiques, Université des Sciences et Technologies de Lille (1997).

26. SA Raymond, *Electron Paramagnetic Resonance*, SA Raymond Ed., Wiley Interscience Pub., New York, p. 200 (1968).
27. K Kawamura, *Carbon*, 36(7-8):1227-1230 (1998).
28. *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Vol 19, p 263-319.
29. *Infrared Spectroscopy – Its use in the Coatings Industry*, Infrared Spectroscopy Committee of the Chicago Society for Paint Technology Ed., Federation of Society for Paint Technology Pub (1969).
30. GE Maciel, MJ Sullivan, L Petrakis, DW Grandy, *Fuel*, 61:411-414 (1982).
31. MU Hasan, MF Ali, A Bukhari, *Fuel*, 62:518 (1983).
32. WL Earl, DL Vanderhart, *J. Magn. Reson.*, 48:35 (1982).
33. S Supaluknari, I Burgar, FP Larkins, *Org. Geochim.*, 15(5):509 (1990).
34. M Duncan, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16:125-151 (1987).
35. N Grassie, G Scott, "Thermal Degradation", *Polymer Degradation and Stabilisation*, N Grassie, G Scott Ed., Cambridge University Press Pub., Cambridge, pp.34-35 (1985).
36. A Grint, GP Proud, IJF Poplett, KD Bartle, S Wallace, RS Matthews, *Fuel*, 68:1490 (1989).
37. G Marletta, C Oliveri, G Ferla, S Pignataro, *Surface and Interface Analysis*, 12:447-457 (1988).
38. P Burchill, LS Welch, *Fuel*, 68 100-104 (1989)
39. GE Maciel, VJ Bartuska, FP Miknis, *Fuel*, 58:391-394 (1979).
40. D Suwelack, WP Rothewell, JS Waugh, *J. Chem. Phys.*, 73:2559 (1980).
41. P Ollivier, BC Gerstein, *Carbon*, 22(4/5):409 (1984).
42. G Beamson, D Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers*, G Beamson, D Briggs Eds., John Wiley and Sons Pub., Chichester, p 210 (1992).
43. DL Perry, A Grint, *Fuel*, 62:1024-1033 (1983).
44. DT Clark, R Wilson, *Fuel*, 62:1034-1040 (1983).
45. S Bourbigot, M LeBras, R Delobel, P Bréant, JM Trémillon, *Carbon*, 33(3):283-294 (1995).
46. DW McKee, CL Spiro, EJ Lamby, *Carbon*, 22(3):285-290 (1984).
47. LC Thomas, RA Chittenden, *Spectchim. Acta*, 20:489 (1964).
48. RA Nyquist, *Appl. Spectrosc.*, 11:161-164 (1957).
49. The Coblenz Society Desk Book of Infrared Spectra, CD Craver Ed. Kirwood (1980).
50. K Kiss-Eröss, *Analytical infrared spectroscopy*, G Svehla Ed., Elsevier Scientific Pub., Amsterdam, p. 320 (1976).
51. JR VanWazer, CF Callis, JN Shoolery, RC Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 78:5715-5724 (1956).
52. TM Duncan, DC Douglass, *J. Chem. Phys.*, 87:339-349 (1984).
53. M Bugajny, S Bourbigot, M LeBras, R Delobel, *Polym. Int.*, 48:264-270 (1999).
54. Singer LS, Lewis IC, Riffle DM and Doetschman DC. *J. Phys. Chem.* 91(9):2408-2414 (1987).
55. C Kozłowski, PMA Sherwood, *Carbon*, 24(3):357-363 (1996).

56. G Furdin, *Fuel*, 77(6):479-485 (1998).
57. IC Lewis, LS Singer, *Magnetic resonance in Chemistry*, 23(9):698-704 (1985).
58. A Hérold, D Petitjean, G Furdin, M Klatt, *Materials Science Forum*, 152-153:281-288 (1994).

CHAPITRE IV

APPROCHE PHYSIQUE DES CARACTERISTIQUES DU BOUCLIER CARBONE

CHAPITRE IV : APPROCHE PHYSIQUE DES CARACTERISTIQUES DU BOUCLIER CARBONE

INTRODUCTION: LES PROPRIETES MECANIQUES DU « CHAR »

Lorsqu'un système intumescent est soumis à une source de chaleur, il développe en surface un bouclier carboné expansé (illustré dans la Figure IV - 1) possédant une structure complexe à la fois d'un point de vue chimique et d'un point de vue physique.



Figure IV - 1 : Bouclier intumescent.

L'amplitude de gonflement du matériau est généralement de l'ordre de 100 à 500 % en hauteur. Ce paramètre est un paramètre clé du comportement au feu de systèmes intumescents et mérite donc d'être étudié.

L'efficacité des systèmes intumescents est liée au caractère "protecteur" du bouclier¹ et par conséquent dépend de sa structure^{2,3}. Les propriétés du *char* ont déjà largement été reportées dans la littérature en considérant sa structure chimique et son caractère isolant thermique⁴⁻¹¹. Les études antérieures, portant sur ce dernier, proposent des modèles thermo-physiques du process d'intumescence permettant une simulation des transferts thermiques, de la formation de bulles ou encore de l'expansion du matériau intumescent. D'autre part, l'inflammabilité de matériaux intumescents a été corrélée aux propriétés structurales du bouclier protecteur¹². En particulier, l'influence de la taille des pores sur le caractère isolant du char a été étudiée par Gibov et al¹³.

Plus récemment, Reshetnikov et al.¹⁴⁻¹⁵ ont étudié les propriétés mécaniques du *char* et, en particulier, sa stabilité lorsqu'il est soumis à des contraintes externes. Cette question semble très importante puisque lors d'un incendie, le bouclier protecteur peut être détruit soit par l'action de la flamme, soit par l'action d'un facteur externe tel que par exemple le vent. Il est nécessaire de développer des systèmes intumescents présentant de bonnes propriétés mécaniques. Les propriétés mécaniques des chars n'ont fait l'objet que de très peu d'études

jusqu'à présent. Ce point mérite donc d'être développé. De plus, il a été montré dans le chapitre I que le matériau expansé développé par le système PU/EG présente une faible cohésion c'est-à-dire qu'il est constitué de vermicules de graphite faiblement liés à la matrice de PU dégradée. Ainsi, si cette structure intumescence est soumise à l'action du vent par exemple, elle pourrait être partiellement détruite. L'étude de ses propriétés mécaniques est donc nécessaire.

Le bouclier carboné étant constitué d'un mélange contenant une phase solide (structure carbonée) et une phase liquide (les goudrons), l'importance de ses propriétés viscoélastiques est une évidence¹⁶⁻¹⁷. L'étude de ces propriétés peut se faire par rhéométrie dynamique¹⁸. Cette méthode consiste à appliquer au matériau une déformation sinusoïdale de faible amplitude et à mesurer la contrainte sinusoïdale résultante.

Un matériau viscoélastique possède une viscosité dynamique complexe. Son module de conservation G' caractérise l'énergie emmagasinée dans l'échantillon sous forme élastique et son module de perte G'' caractérise l'énergie dissipée dans l'échantillon sous forme visqueuse. G' est élevé quand le polymère est à l'état amorphe et il diminue lorsque la température augmente c'est à dire quand elle est supérieure à celle de sa transition vitreuse. Le polymère devient alors caoutchoutique. Si le polymère est réticulé, dans ce cas, la diminution de G' après la transition vitreuse est plus faible. Le facteur de dissipation ou tangente de l'angle de perte $\tan \delta = G'' / G'$ traduit la capacité d'un matériau à se déformer.

Le suivi de ces paramètres en fonction du temps, de la température ou encore des contraintes permet d'obtenir des informations intéressantes au niveau de la structure du bouclier carboné. Lorsque la température augmente et sous l'effet de contraintes, ce dernier peut soit se déformer, soit se fissurer. Dans le cas de la fissuration, le matériau va rapidement se dégrader puisque la diffusion d'oxygène ainsi que les échanges chaleur / matière vont pouvoir avoir lieu entre la flamme et le matériau vierge. Par conséquent, pour qu'une structure intumescence soit efficace, elle doit pouvoir se déformer sans se fissurer. Des études récentes du laboratoire, menées sur des matériaux thermoplastiques, ont mis en évidence une très bonne corrélation entre la formation de la structure intumescence et les mesures des paramètres viscoélastiques¹⁹⁻²².

Enfin, l'analyse de la topographie de surface d'une structure intumescence est très intéressante dans la mesure où elle permet une caractérisation de celle-ci. Ainsi, par ce biais, Le Bras et al.¹⁹ ont mis en évidence la destruction d'une structure intumescence par l'action d'une contrainte externe et ont ainsi recherché des corrélations entre l'état de surface d'un matériau et ses propriétés retard au feu. L'observation visuelle de la surface permet également de mettre en évidence la fissuration du bouclier, la formation de bulles... au cours

du processus d'intumescence. La topographie de surface d'un bouclier carboné peut être étudiée en utilisant diverses techniques : microscopie électronique à balayage, microscopie optique, profilomètre optique...

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser successivement à l'expansion, au comportement viscoélastique et aux propriétés mécaniques des structures carbonées développées par les systèmes PU, PU/APP et PU/EG. Une analyse de la surface des échantillons sera ensuite menée dans le but de confirmer les résultats obtenus.

I - MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - 1. Formulation et mise en œuvre

Les matières premières utilisées sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre

I. Les matériaux seront appelés :

- PU : revêtement polyuréthane,
- PU/APP : revêtement PU/AP422 40 kg.-%,
- PU/EG : revêtement PU/EG 15 kg.-%.

I - 2. Rhéomètre

Le suivi des propriétés viscoélastiques, du gonflement ou encore des propriétés mécaniques est effectué à l'aide d'un rhéomètre Rheometric Scientific ARES-20A utilisé dans une configuration plan / plan (Figure IV - 2). Ce rhéomètre est connecté à un système informatique permettant un suivi des paramètres viscoélastiques en fonction de la température, du temps ou encore de la contrainte. Cet appareil présente l'avantage de pouvoir étudier à la fois le processus d'intumescence et la force du bouclier carboné.



Figure IV - 2 : Rhéomètre Rheometric Scientific ARES-20A.

I - 2 -1. Propriétés viscoélastiques

L'échantillon ($25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$) est placé entre les plateaux du rhéomètre ($\varnothing = 25 \text{ mm}$). Une force normale est systématiquement appliquée afin d'assurer un bon contact entre l'échantillon et les plateaux. Dans une première étape, les mesures de viscosité ont été menées en faisant varier l'amplitude et la fréquence de cisaillement ainsi que la force normale dans le but des déterminer les conditions opératoires optimales dans la gamme de température $20 - 500^\circ\text{C}$.

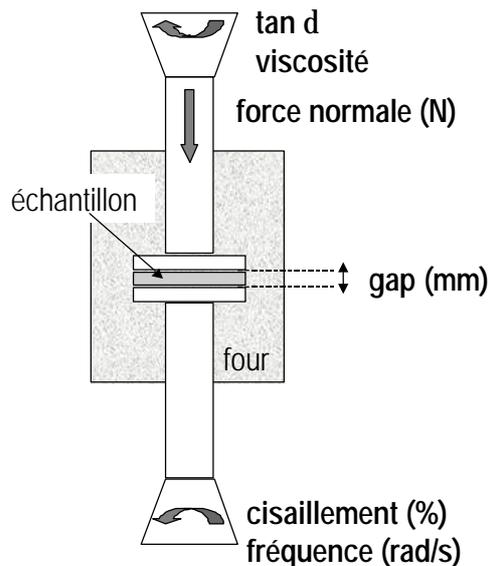


Figure IV - 3 : Représentation schématique du rhéomètre

Ces conditions sont les suivantes :

- force normale : 100g,
- amplitude de cisaillement : 5 % (c'est-à-dire $2,9^\circ$),
- fréquence de cisaillement : $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dans ces conditions, le développement de l'intumescence peut se faire sans perturbation extérieure. Un premier test est réalisé sur toute la gamme de température à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Il est possible, au cours de cet essai, de suivre à la fois les propriétés viscoélastiques du matériau (G' , G'' , $\tan \delta$, viscosité...) et le *gap* (c'est-à-dire la distance entre plateaux). Ces différents paramètres permettent de déterminer les températures caractéristiques de développement de la structure intumescence. Ensuite, des mesures de viscosité en fonction du temps sont effectuées à ces températures. Dans ce cas, l'échantillon est introduit entre les plateaux 120 sec avant le début de la manipulation (c'est-à-dire sans force normale ni cisaillement) pour permettre le développement de l'intumescence sans contrainte.

I - 2 -2. Expansion

L'expansion de l'échantillon en fonction de la température est obtenue en fixant la force normale à sa valeur minimale (30 g c'est-à-dire 600 Pa de pression relative) et l'amplitude de cisaillement à 0 %. L'échantillon n'est pas écrasé dans ce cas et les valeurs obtenues peuvent être considérées comme valides. Les mesures sont effectuées dans la gamme de température 20 - 500°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

I - 2 -3. Propriétés mécaniques.

La mesure de la force du char est effectuée de la façon suivante :

- à $t = 0$ sec, l'échantillon est introduit dans le four, porté à la température désirée, sans appliquer de contrainte (les deux plateaux sont éloignés et ne sont pas en contact avec le matériau). L'échantillon peut alors développer son intumescence sans perturbation externe.
- à $t = 240$ secs, le plateau du haut est mis en contact avec l'échantillon. Un suivi de la perte de masse sous conditions isothermes a montré qu'après 240 secs, la masse résiduelle est constante donc la structure intumescence est formée.
- à $t > 240$ secs, le plateau du haut est descendu de linéairement (0,02 mm / sec) de façon à appliquer une force de destruction sur l'échantillon. Celle-ci est suivie en fonction de la distance entre les plateaux.

Ces opérations sont rassemblées dans la Figure IV - 4. Une courbe présentant la force de destruction en fonction de la distance entre plateaux (gap) est obtenue.

Pour ces expériences, le diamètre du plateau supérieur utilisé est de 5 mm dans le but d'augmenter la pression et d'assurer la destruction totale de l'échantillon.

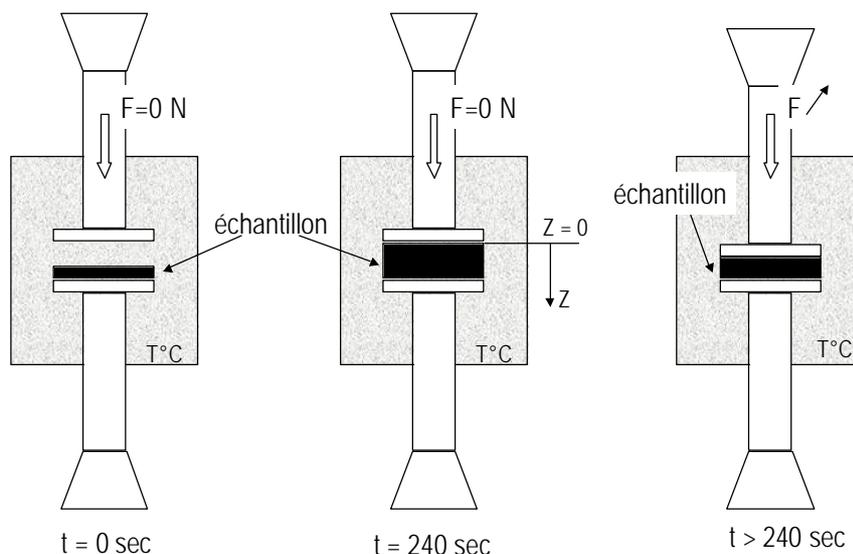


Figure IV - 4 : Mesure de la force du char.

I - 3. Analyses de surface

I - 3 -1. Microscope optique.

Les photos au microscope optique sont obtenues à l'aide d'un Olympus BX60. Ce microscope est équipé d'une caméra Sony Digital Hyper HAD qui permet une numérisation des photos. Ces photos sont ensuite traitées à l'aide du logiciel Microimage.

I - 3 -2. Profilomètre optique.

Le profilomètre optique permet une analyse rapide, non destructive et en trois dimensions de la surface d'échantillons.

Ces mesures sont basées sur le principe d'interférométrie de la lumière blanche. La méthode mise en œuvre consiste à faire interférer le faisceau réfléchi par la surface à analyser avec celui réfléchi par une surface de référence. La technique de mesure utilisée est basée sur l'interférométrie à balayage de franges en lumière polychromatique. Ce principe permet de moduler en intensité et de façon connue les figures d'interférences produites par les réflexions conjuguées, d'une surface de référence déposée dans les objectifs d'une part et de l'échantillon d'autre part. L'éclairage est réalisé par une source blanche filtrée. L'interférence est réalisée en temps réel. Par un traitement adapté, elle donne une image tridimensionnelle de la surface analysée.

Les mesures ont été effectuées à l'aide du profilomètre WYCO NT2000 Surface Measurement System.

I - 3 - 3. Microscope électronique à balayage.

Les photos par microscopie électronique à balayage ont été obtenues à l'aide d'un microscope Leica Stereoscan 420.

II –PROPRIETES VISCOELASTIQUES DU BOUCLIER PROTECTEUR

II - 1. Etude du gonflement

II - 1 -1. Le graphite expansible

Le graphite expansible soumis à un gradient thermique montre une exfoliation, c'est-à-dire une expansion irréversible. Il est intéressant d'étudier le gonflement de l'additif seul afin de déterminer, dans un second temps, si le PU affecte ou non l'expansion du graphite dans le système PU/EG.

La Figure IV - 5 rapporte la courbe de gonflement de l'EG superposée à sa courbe de perte de masse. Ces courbes mettent en évidence que l'émission de gaz est responsable de l'expansion qui commence à 200°C et atteint sa valeur maximale à 350°C. En effet, la perte de masse coïncide avec le gonflement.

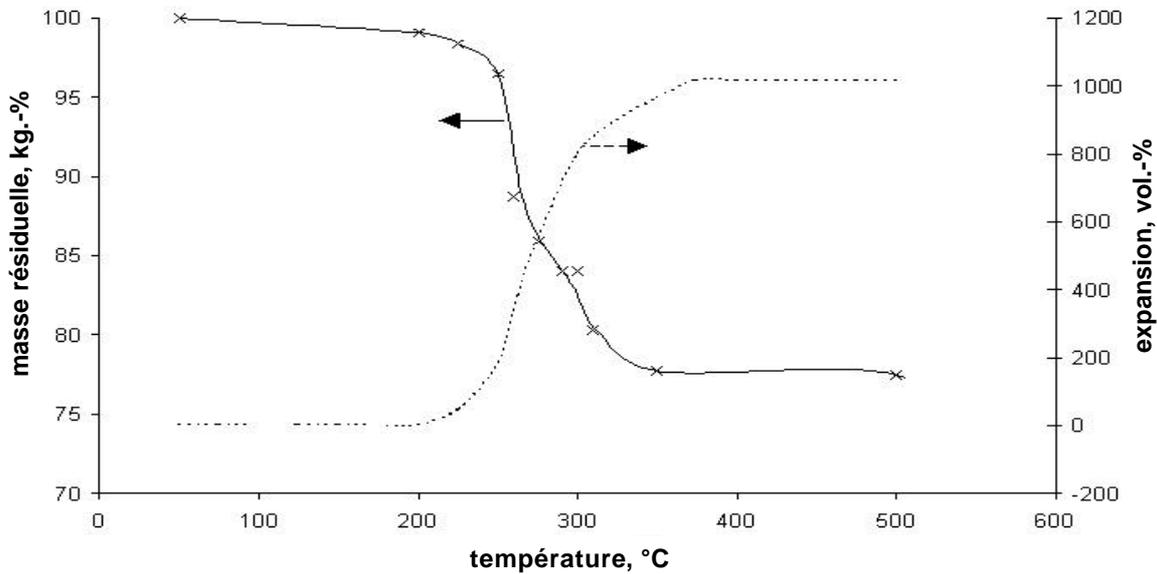


Figure IV - 5 : Courbe de gonflement en fonction de la température et courbe TG de l'EG.

II - 1 -2. Les revêtements à base de polyuréthanes

De très bonnes corrélations peuvent être obtenues entre les mesures de gonflement, la perte de masse (ATG) et la libération de produits volatils (TVA). Ces courbes sont rassemblées pour le revêtement PU et pour les revêtements ignifugés de la Figure IV - 6 à la Figure IV - 8.

Dans le cas du polymère vierge, le gonflement, la perte de masse et la libération de produits volatils commencent à 240°C environ. La vitesse de gonflement est très rapide. A 300°C environ, le gonflement atteint sa valeur maximale (de l'ordre de 150 %). Lorsque la température augmente, la structure carbonée se dégrade, le gap diminue de façon rapide entre 300 et 370°C puis de façon plus lente entre 370 et 500°C. Ainsi, ces courbes mettent en évidence que la structure carbonée qui se forme à haute température n'est pas stable mécaniquement.

Dans le cas du revêtement PU/APP, aucun gonflement n'est observé dans les conditions de l'expérience. Dans les conditions d'un feu, le système présente cependant une expansion de l'ordre de trois fois la valeur initiale de l'épaisseur de l'échantillon (Chapitre I – paragraphe III

-1). Ce résultat pourrait s'expliquer par une augmentation de température beaucoup plus importante dans les conditions d'un feu que dans les conditions de l'expérience.

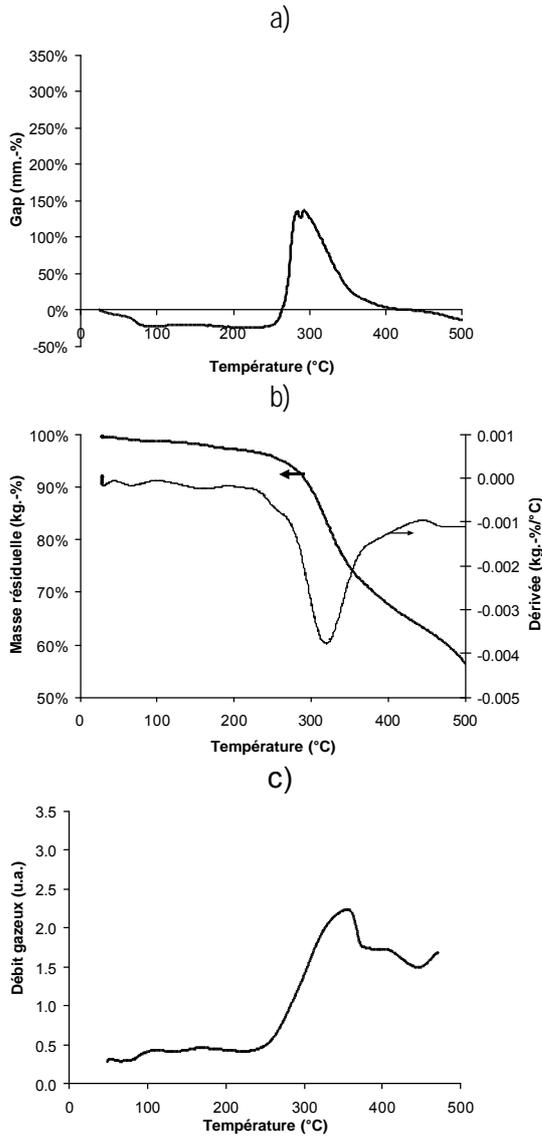


Figure IV - 6 : Courbe de gonflement en fonction de la température (a), courbe TG (b) et TVA (c) du PU.

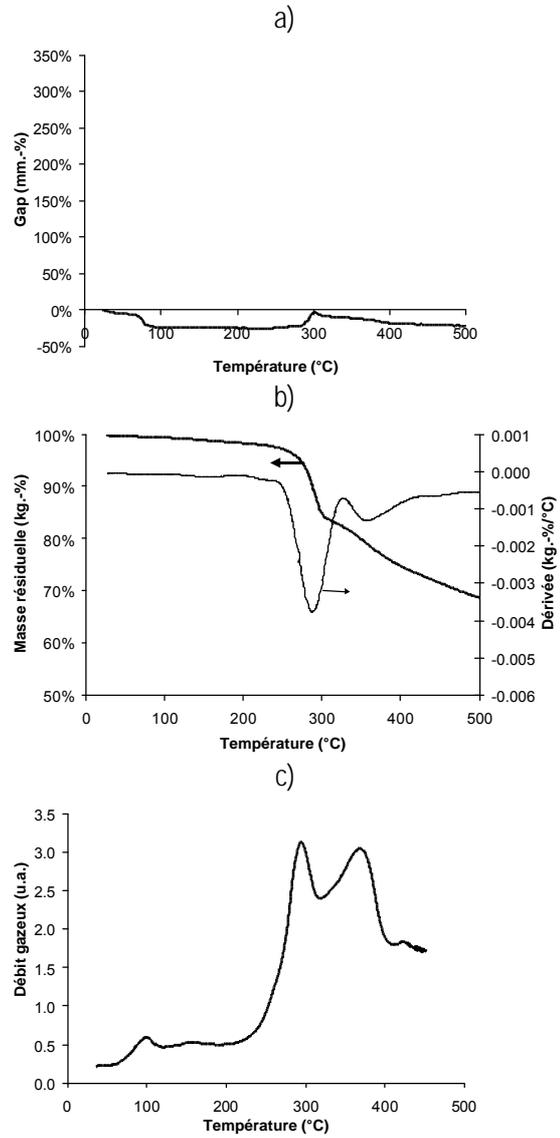


Figure IV - 7 : Courbe de gonflement en fonction de la température (a), courbe TG (b) et TVA (c) du PU/APP.

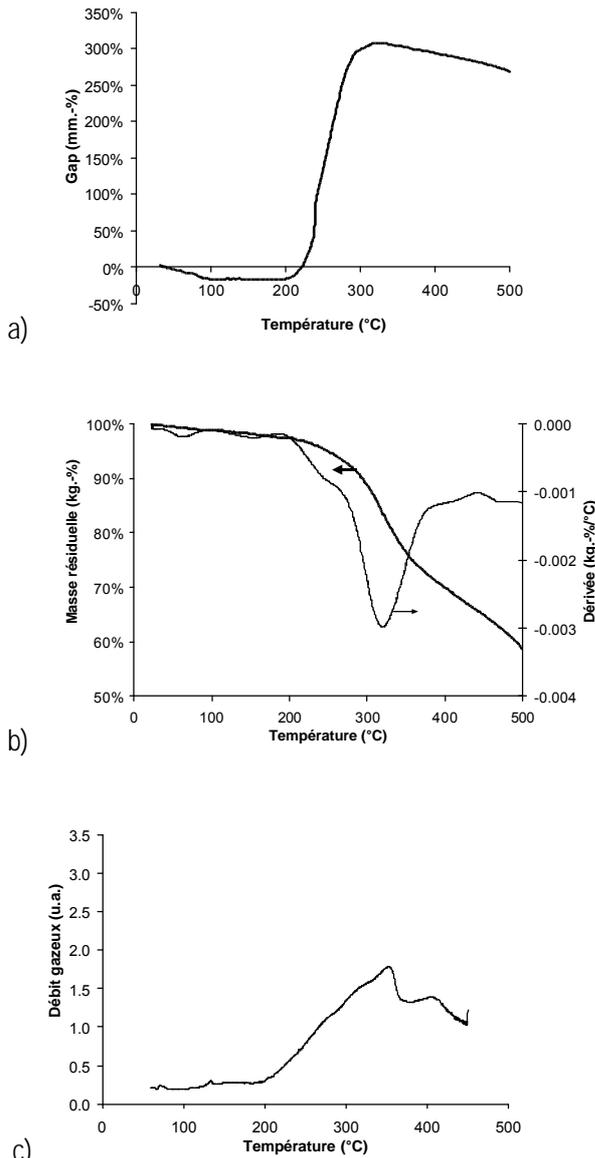


Figure IV - 8 : Courbe de gonflement en fonction de la température (a), courbe TG (b) et TVA (c) du PU/EG.

Les courbes du revêtement PU/EG sont également très significatives. A 200°C, le matériau commence son expansion. Cette température correspond également au début de la perte de masse et de l'émission de produits volatils. L'expansion est très rapide et est maximale à 300°C. Pour des températures plus élevées, le gap diminue de façon très lente mais reste élevé (supérieur 250 % à 500 °C). Ainsi, contrairement au cas du polymère vierge, la structure carbonée formée au cours du processus d'intumescence est géométriquement stable à haute température. Ce résultat est important dans le cas d'une protection au feu par l'intumescence puisque c'est cette structure qui permet l'isolation du matériau et qui est donc responsable de la protection.

Une comparaison des courbes de gonflement de l'EG et du PU/EG montre que les températures caractéristiques du gonflement sont identiques. Ainsi, la présence de la matrice PU ne perturbe pas l'expansion de l'EG. Cependant, l'amplitude du gonflement est moindre pour le système PU/EG (300% contre 1000% pour l'EG).

II - 2. Etude rhéologique du processus de carbonisation

Le comportement viscoélastique d'un système intumescent est un paramètre influençant la formation du char et donc ses propriétés structurales. Il est généralement admis que la viscosité du char doit être suffisamment faible pour permettre au matériau de se déformer sans se fissurer mais suffisamment élevée pour permettre aux gaz de dégradation de diffuser lentement dans la matrice dégradée. Il se forme ainsi une couche expansée constituée de bulles de faible dimension. Une telle structure présente des propriétés isolantes optimales.

Dans les formulations intumescents à base de polymères thermoplastiques, le processus d'intumescence peut être divisé en trois étapes: fusion, volatilisation et solidification. Les valeurs de viscosité dynamique ne sont valides que dans la zone où le polymère est à l'état liquide avant sa décomposition c'est-à-dire dans la zone de fusion. Dans les deux dernières étapes, les phénomènes qui interviennent entre les deux plateaux du rhéomètre sont complexes et les valeurs de viscosité dynamique en tant que telles ne sont plus valables. En effet, la libération de produits volatils peut entraîner des problèmes de contact entre le matériau et le polymère. D'autre part, dans l'étape de solidification, le cisaillement imposé par l'appareil peut entraîner une destruction de la structure. Même si les paramètres opératoires (force normale, amplitude et fréquence de cisaillement) sont optimisés, seules des valeurs de viscosité dynamique apparente sont obtenues et seules des variations relatives de ces valeurs sont prises en compte.

Dans le cas de polymères thermodurs, pour lesquels la carbonisation a lieu avant la fusion, le processus d'intumescence est différent et encore plus complexe. Seules les étapes de solidification / volatilisation sont observées et donc les valeurs de viscosité dynamique sont des valeurs apparentes dont seules les variations relatives seront prises en compte.

L'évolution de la viscosité en fonction de la température est présentée dans la Figure IV - 9 pour les revêtements PU, PU/APP et PU/EG. Entre 150 et 240°C et à partir de 370°C (sauf dans le cas du système PU/APP), les valeurs de viscosité ne peuvent pas être prises en compte. L'aptitude à la déformation des matériaux est trop faible pour permettre une mesure de viscosité comme le montre les valeurs de $\tan \delta$ présentées dans la Figure IV - 11.

Dans le cas du polymère vierge, la viscosité augmente entre 240 et 370°C. Le processus de carbonisation dans le cas du système PU/APP est relativement complexe. La viscosité:

- augmente entre 240 et 270°C,
- décroît entre 270°C et 300°C,
- reste stable entre 300 et 400°C,
- puis, augmente rapidement entre 400 et 500°C.

Le chapitre précédent a mis en évidence que la structure intumescence développée par la formulation PU/APP est constituée de cycles aromatiques condensés reliés entre eux par des ponts phosphates. La présence de ces ponts a été détectée par RMN ^{31}P entre 290 et 320°C. Ainsi, il est possible de corréler la formation puis la destruction de ces ponts au comportement viscoélastique du matériau entre 240 et 300°C. De plus, entre 290 et 400°C, de l'acide phosphorique a été détecté dans la structure intumescence. La présence d'une phase liquide peut également contribuer à la stabilisation de la viscosité entre 300 et 400°C.

L'augmentation rapide de la viscosité après 400°C peut être attribuée à un processus de carbonisation du revêtement c'est-à-dire à une disparition de la phase liquide et à une condensation des espèces aromatiques.

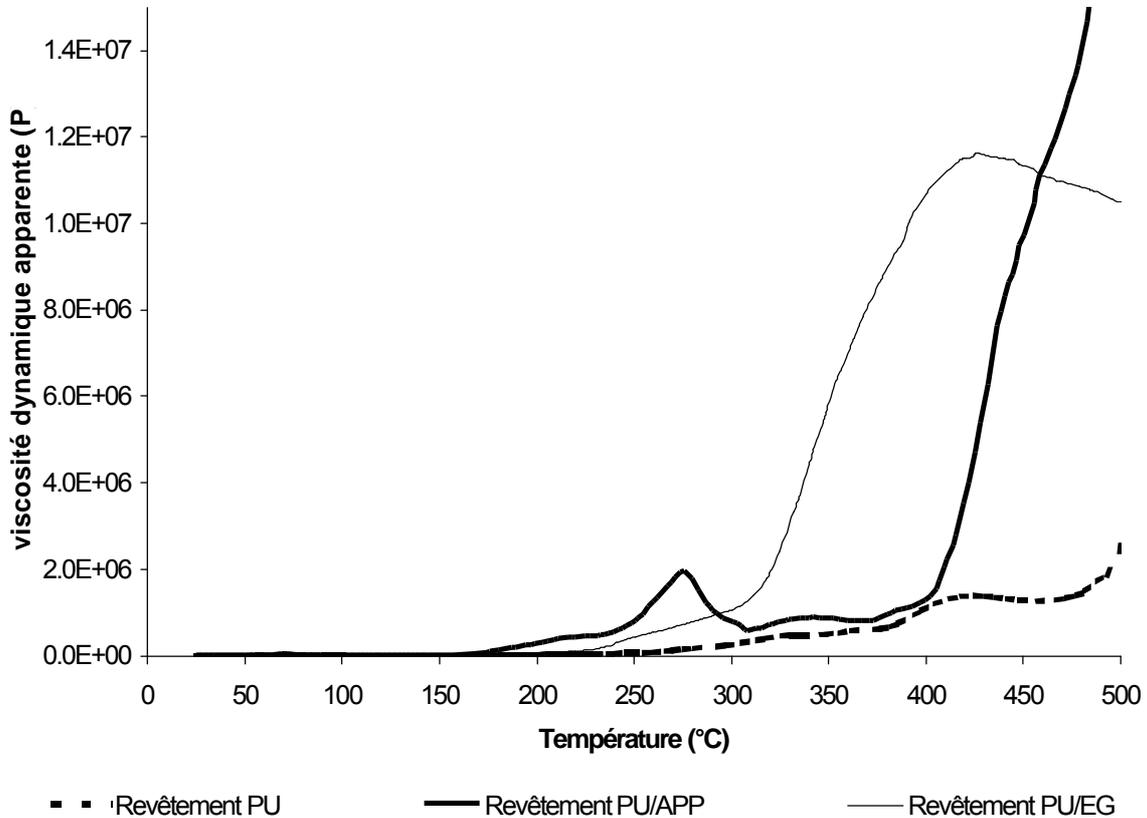


Figure IV - 9 : Evolution de la viscosité dynamique apparente en fonction de la température pour le PU, le système PU/APP et le système PU/EG.

En ce qui concerne le système PU/EG, le processus d'intumescence peut être divisé en trois étapes :

- une augmentation lente de la viscosité entre 240 et 300°C,
- une augmentation rapide de la viscosité entre 300 et 400°C,
- sa diminution lente entre 400 et 500°C.

La première étape est attribuable à la zone d'expansion du système comme nous l'avons précédemment démontré. Cette expansion est majoritairement due à la décomposition du graphite. Nous avons précédemment démontré que dans cette gamme de température, le polymère et l'additif se dégradent de façon indépendante. Il en résulte une augmentation lente de la viscosité. Lorsque la température augmente, la carbonisation du PU débute et le bouclier carboné intumescent se forme. Lorsque l'expansion a atteint sa valeur maximale, le

processus de carbonisation se poursuit ce qui conduit à une augmentation importante de la viscosité. Enfin, dans une dernière étape, il se produit une destruction faible de la structure intumescence. A haute température, la matrice de PU a quasiment totalement disparu, les plans de graphite expansés subsistent. Ils peuvent glisser les uns sur les autres entraînant une diminution faible de la viscosité.

Le facteur de dissipation ou tangente de l'angle de perte est présenté en fonction de la température dans la Figure IV - 11 pour le revêtement PU et pour les revêtements ignifugés.

Un premier pic centré autour de 60°C est observé pour les trois systèmes. Nous avons démontré dans le chapitre II qu'à cette température se produit la transition vitreuse des revêtements.

Un second pic de $\tan \delta$ est observé dans tous les cas. Pour le revêtement PU vierge, ce pic a lieu entre 200 et 370°C avec le maximum à 330°C. Dans cette gamme de température, le développement de l'intumescence a lieu.

Dans le cas du système PU/APP, $\tan \delta$ augmente entre 240 et 290°C puis diminue de façon très rapide jusqu'à 310°C. Le pic de $\tan \delta$ à 290°C peut être attribué à la valeur comparativement élevée de G'' par rapport à G' dans cette zone de température comme le montre la Figure IV - 10. Ainsi, il est possible de supposer que la structure phosphocarbonée est facilement déformable.

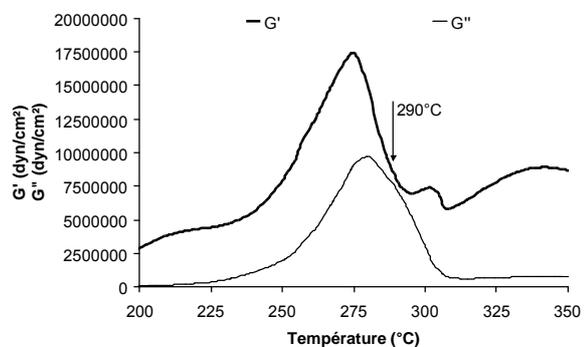


Figure IV - 10 : Evolution de G' et G'' en fonction de la température pour le système PU/APP.

Le second pic de $\tan \delta$ a lieu plus rapidement pour le revêtement PU/EG que pour le polymère vierge (autour de 310°C c'est-à-dire lorsque l'expansion est totale). Le graphite expansé contribue à la phase solide de la structure intumescence et par conséquent conduit à une perte d'élasticité du matériau ce qui implique une amplitude plus faible du facteur de dissipation comparée à la valeur obtenue dans le cas du polymère vierge.

Finalement, un troisième pic est observé pour le système PU/APP entre 400 et 500°C. Il correspond à une carbonisation du système. Ce comportement viscoélastique est intéressant en terme de propriétés feu, puisque la structure intumescence va conserver à haute température une certaine «souplesse» qui va éviter sa fissuration. La protection du matériau sera donc maintenue à haute température.

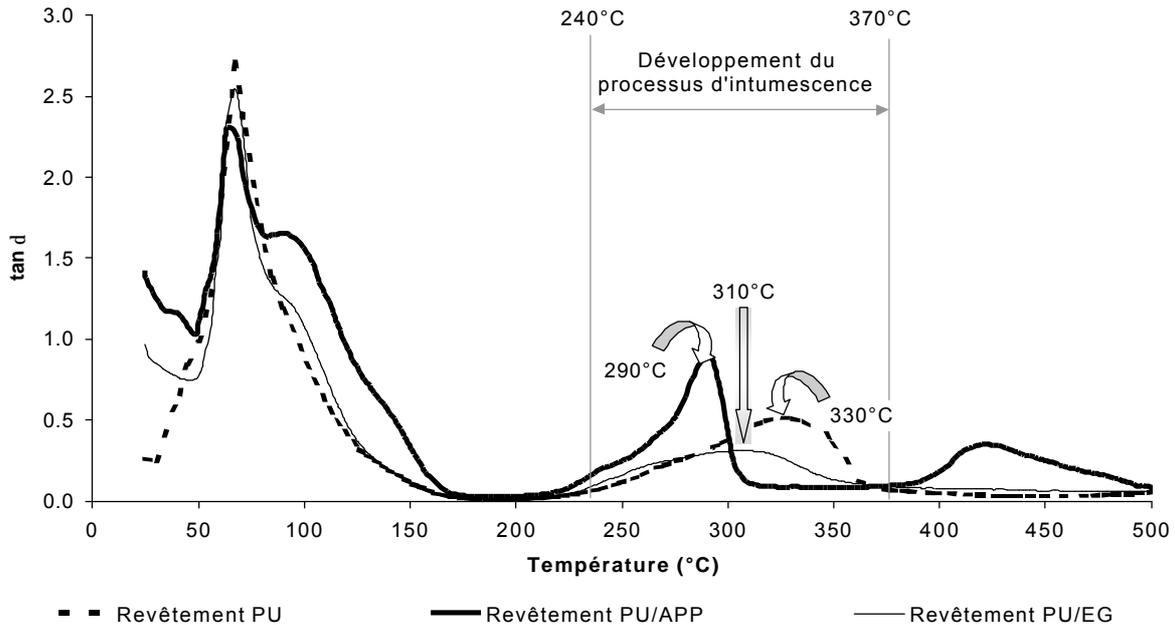


Figure IV - 11 : Evolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour le PU, le système PU/APP et le système PU/EG.

A la vue de ces résultats, il nous a semblé intéressant d'évaluer le comportement viscoélastique des revêtements en fonction du temps à 240°C, c'est-à-dire au début du développement du processus d'intumescence.

La Figure IV - 12 rassemble les variations de la viscosité apparente et du *gap* (distance entre plateaux qui traduit l'amplitude de l'expansion verticale) en fonction du temps pour les trois revêtements envisagés.

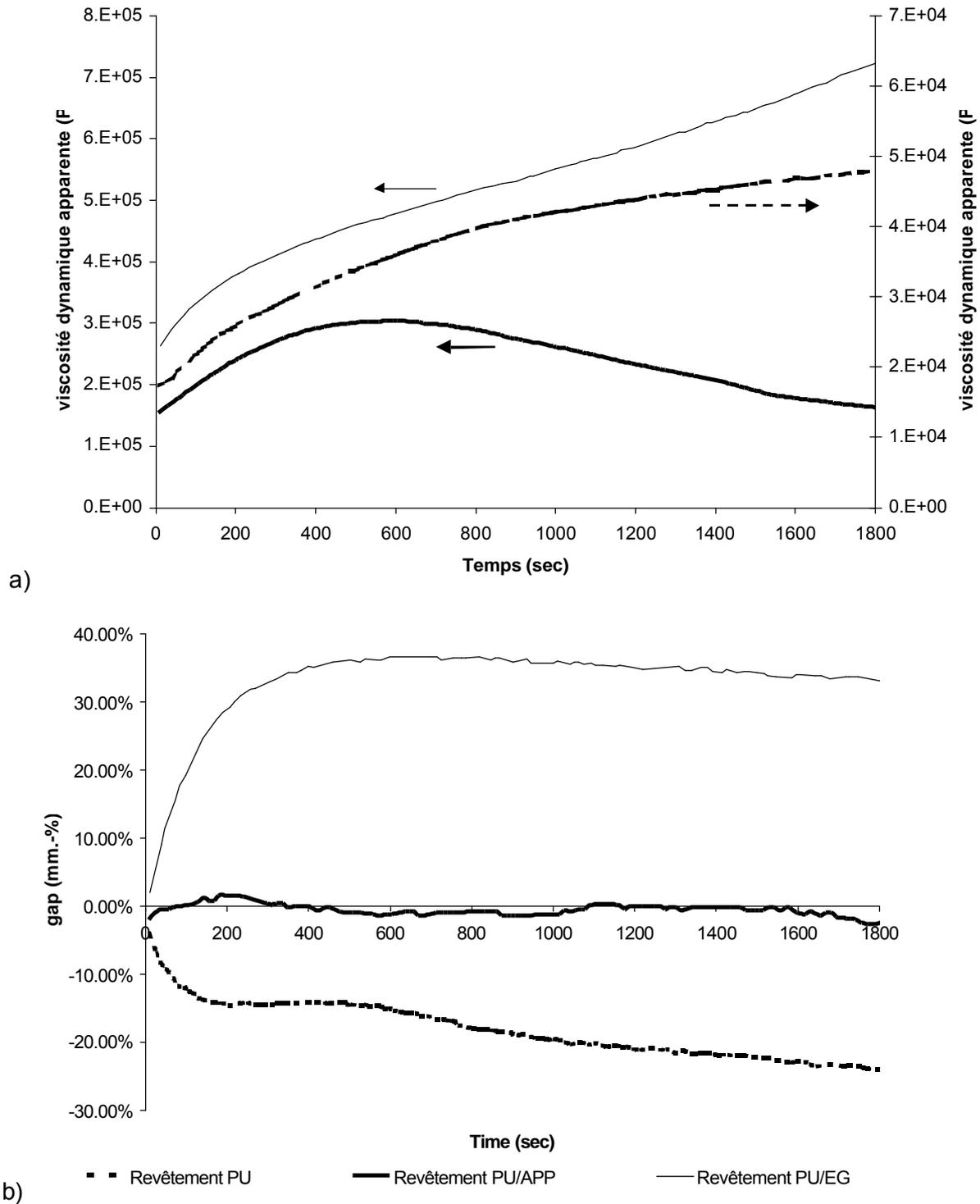


Figure IV - 12 : Evolution de la viscosité (a) et de $\tan \delta$ (b) en fonction du temps pour le PU, le système PU/APP et le système PU/EG à 240°C.

Les valeurs de viscosités apparentes pour le polymère vierge sont plus faibles que celles obtenues pour les formulations intumescentes, comme nous l'avons précédemment observé. Pour le PU et pour le système PU/EG, le comportement viscoélastique est similaire, une augmentation de la viscosité en fonction du temps est observée. Dans le cas du

revêtement PU/APP, la viscosité augmente entre 0 et 600 sec puis diminue. Ce comportement peut être intéressant en terme de protection au feu puisque la viscosité de la couche protectrice va rester suffisamment faible même après un temps relativement long. Le *char* possède ainsi une certaine « souplesse » qui lui permet de se déformer sans se fissurer.

La variation du gap en fonction du temps apporte des informations intéressantes sur la force du *char* et sur son comportement en terme de gonflement. En effet, dans le cas du revêtement PU/EG, une couche épaisse est formée. Elle est maintenue pendant toute la durée de l'expérience (1800 sec). Cette couche est suffisamment épaisse pour permettre une bonne protection du substrat. Dans le cas du PU/APP, le gonflement est nul mais nous n'observons pas de destruction de la couche carbonée puisque la valeur du gap reste proche de zéro pendant les 1800 sec de l'expérience. Afin, la couche carbonée formée dans le cas du PU seul n'est pas stable mécaniquement. En effet, le gap diminue de 20% environ dès le début de l'essai. Le cisaillement et/ou la force normale imposée par l'appareil va entraîner une destruction de la couche carbonée.

II - 3. Etude de la force du *char*

Les propriétés mécaniques du *char* méritent également d'être évaluées puisque l'efficacité d'un système « retard au feu » par un processus d'intumescence dépend de ce bouclier carboné.

La Figure IV - 13 représente la force de destruction de la couche carbonée en fonction de la distance entre les plateaux dans le cas du revêtement PU et des revêtements ignifugés.

Dans le cas du PU, la courbe obtenue est une courbe typique de destruction du *char* dans des conditions de compression¹⁵. Elle est constituée de deux parties :

- partie I : la force est quasi constante, il se produit une compression de la structure carbonée,
- partie II : la force augmente de façon importante, il se produit une destruction de la zone comprimée de la couche carbonée.

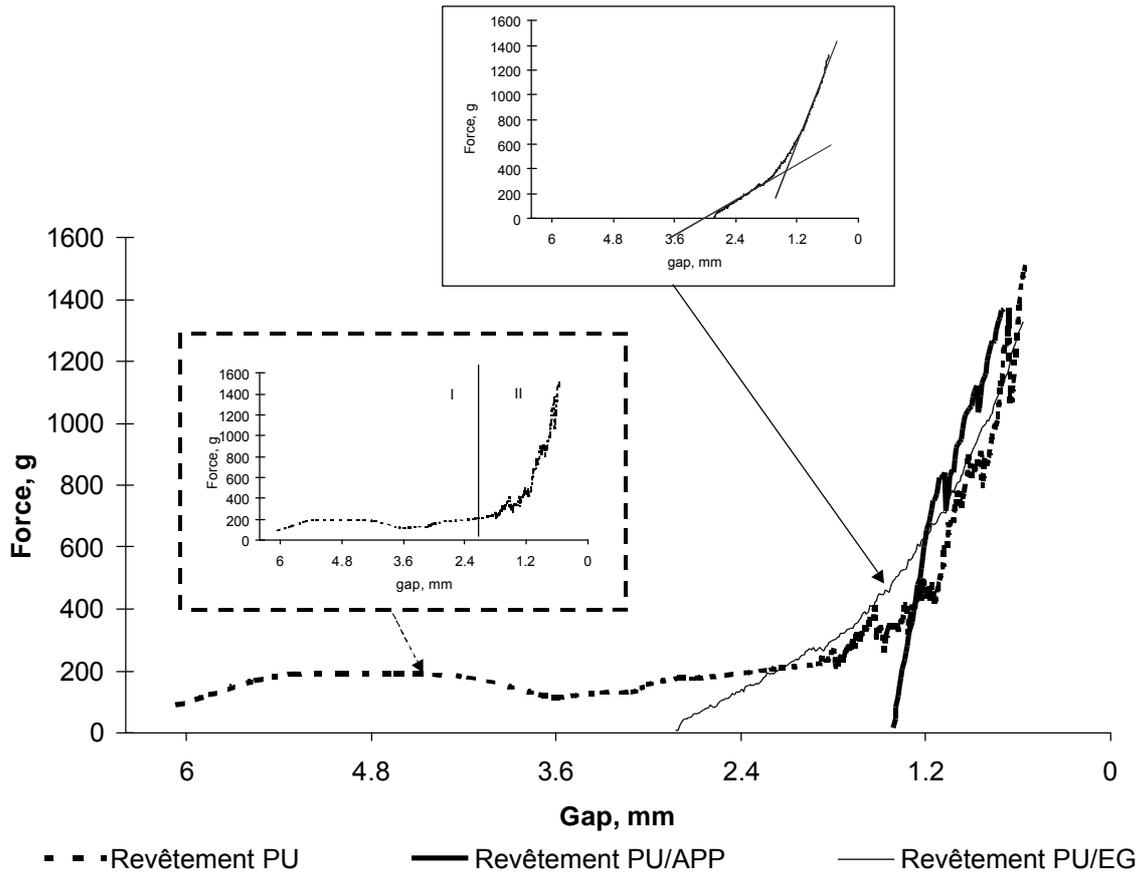


Figure IV - 13 : Evolution de la force du char pour le PU, le système PU/APP et le système PU/EG à 450°C.

Dans le cas des revêtements intumescents, le comportement est différent.

La courbe du système PU/EG est constituée de deux zones linéaires. La première partie, pour laquelle la pente est plus faible, peut être attribuée à la compression des vermicules de graphite expansés situés en surface de la couche protectrice. La deuxième zone correspond à la compression du « cœur » de l'échantillon. Elle est équivalente à la partie II observée pour le PU. L'amplitude de gonflement du graphite expansible est très importante (de l'ordre de 1200%). Elle est bien supérieure à celle de la matrice seule. Par conséquent, le matériau expansé peut être schématiquement représenté par deux zones (Figure IV - 14):

- en surface, la concentration en vermicules de graphite expansés est importante,
- au cœur de l'échantillon, la fraction correspondant à la matrice dégradée est supérieure à celle présente en surface.

La zone pauvre en polymère résiduel (surface) est la plus facile à compresser. Par conséquent, la pente est plus faible dans la première partie de la courbe.

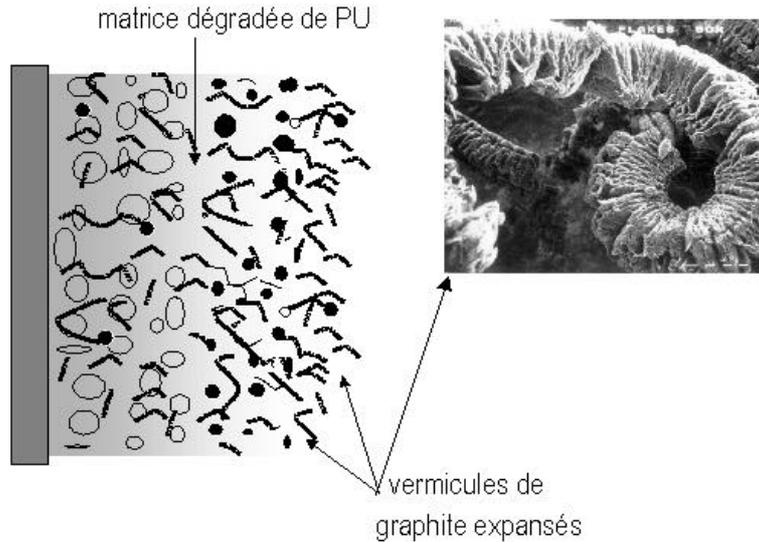


Figure IV - 14 : Représentation schématique du revêtement intumescent développé par le système PU/EG.

Le faible gonflement du revêtement PU/APP a, précédemment, été mis en évidence. Pour ce système, la force de compression est linéaire et la pente de la courbe relativement élevée. La structure carbonée ne présente pas d'expansion et n'est pas facilement compressible. Nous retrouvons donc uniquement la zone de compression II observée dans le cas du PU.

II - 4. Conclusion

Au cours de cette étude, un outil original de caractérisation du comportement viscoélastique de matériaux intumescents à base de polymères thermodurcissables a été développé. Des informations intéressantes ont été obtenues en ce qui concerne le gonflement et la force du *char*. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir étudier le bouclier carboné au cours de sa formation. En effet, il est bien entendu que ses propriétés sont différentes dans la flamme et après refroidissement. Les résultats obtenus dans cette partie sont un bon complément à l'étude spectroscopique.

Comme mis en évidence dans le chapitre précédent, le mode d'action des deux additifs est différent.

Dans le cas de l'APP, il se produit de fortes interactions polymère / matrice conduisant à la formation d'une structure phosphocarbonée. L'expansion est relativement faible pour le système PU/APP mais le bouclier carboné formé dans ce cas, présente un comportement viscoélastique qui lui permet d'assurer la protection au feu sur une large gamme de température et pendant un temps relativement long.

Pour le système PU/EG, l'expansion est très importante. La couche est suffisamment épaisse pour assurer la protection. Cette couche est relativement stable mécaniquement

lorsqu'elle est soumise à des contraintes externes (temps, cisaillement, force normale...). Les caractéristiques physiques du bouclier protecteur (faible densité, isolation thermique...) assurent la protection au feu du matériau.

III – ANALYSE DE LA SURFACE DES ECHANTILLONS

Cette étude de surface a été menée sur des échantillons de mousses revêtues ayant subi un essai au Torch Test pendant 900 sec. Elle est menée sur la surface d'échantillons préalablement refroidis.

III - 1. Microscope Optique

Les images de la surface des échantillons de mousse revêtue PU obtenues au microscope optique sont présentées dans la Figure IV - 15 en fonction du temps. La structure carbonée développée au début de l'expérience varie peu en fonction du temps. Des trous sont nettement observés à la surface de l'échantillon dès le début de l'essai. De larges domaines de déformation apparaissent également. Après 900 sec d'essai, des fissures sont créées à la surface de l'échantillon dans lesquelles la diffusion de l'oxygène et/ou des échanges de matière ou de chaleur vont entraîner un maintien du cycle de combustion et par conséquent une dégradation de la mousse située sous le revêtement.

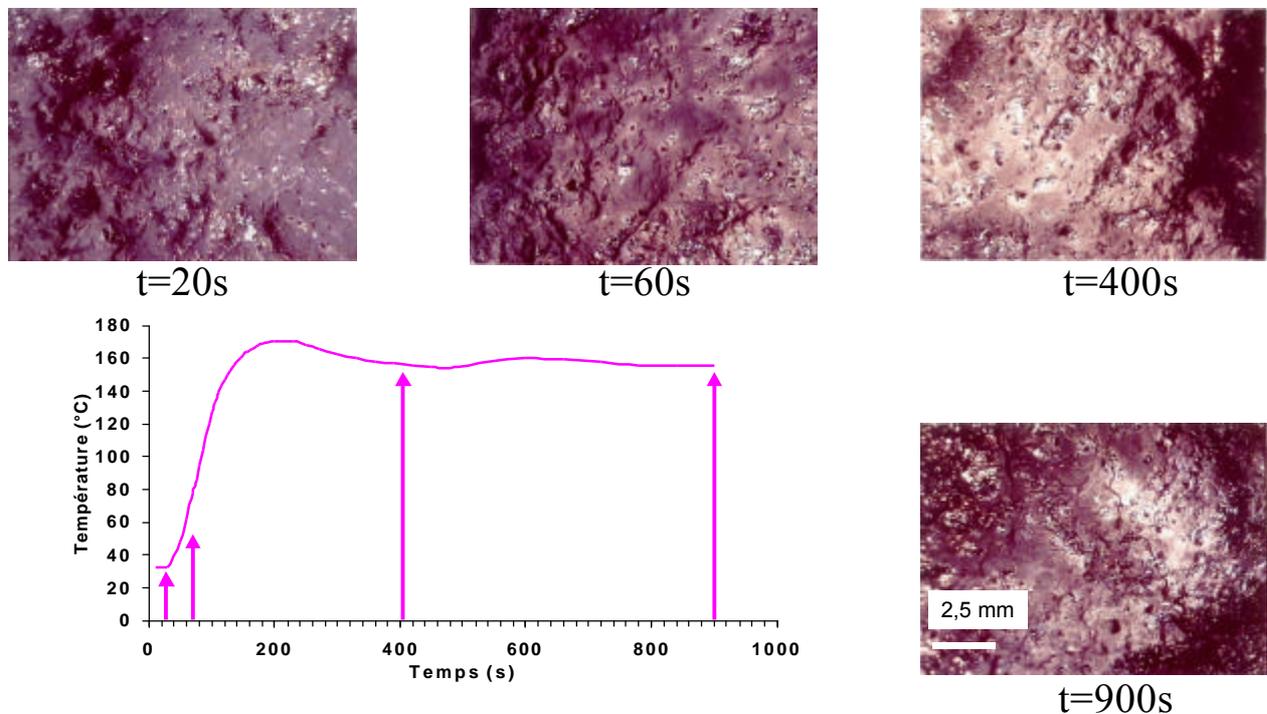


Figure IV - 15. Images au microscope optique de la surface des échantillons de mousse revêtue PU en fonction du temps d'exposition à 800°C.

La surface de l'échantillon PU/APP (Figure IV - 16) présente de larges domaines de déformation (topographie de type monts et vallées). La structure du char varie peu en fonction du temps. Elle est donc formée dès le début de l'essai et reste stable pendant toute la durée de l'expérience. Ce type de structure est tout à fait cohérent avec les résultats obtenus à l'issue de l'analyse des propriétés viscoélastiques du bouclier carboné formé par le système PU/APP. Nous avons précédemment montré que, soumise à des contraintes externes, la structure intumescence va se déformer plutôt que se fissurer entraînant la formation de larges domaines de déformation et donc d'une structure de type monts et vallées.

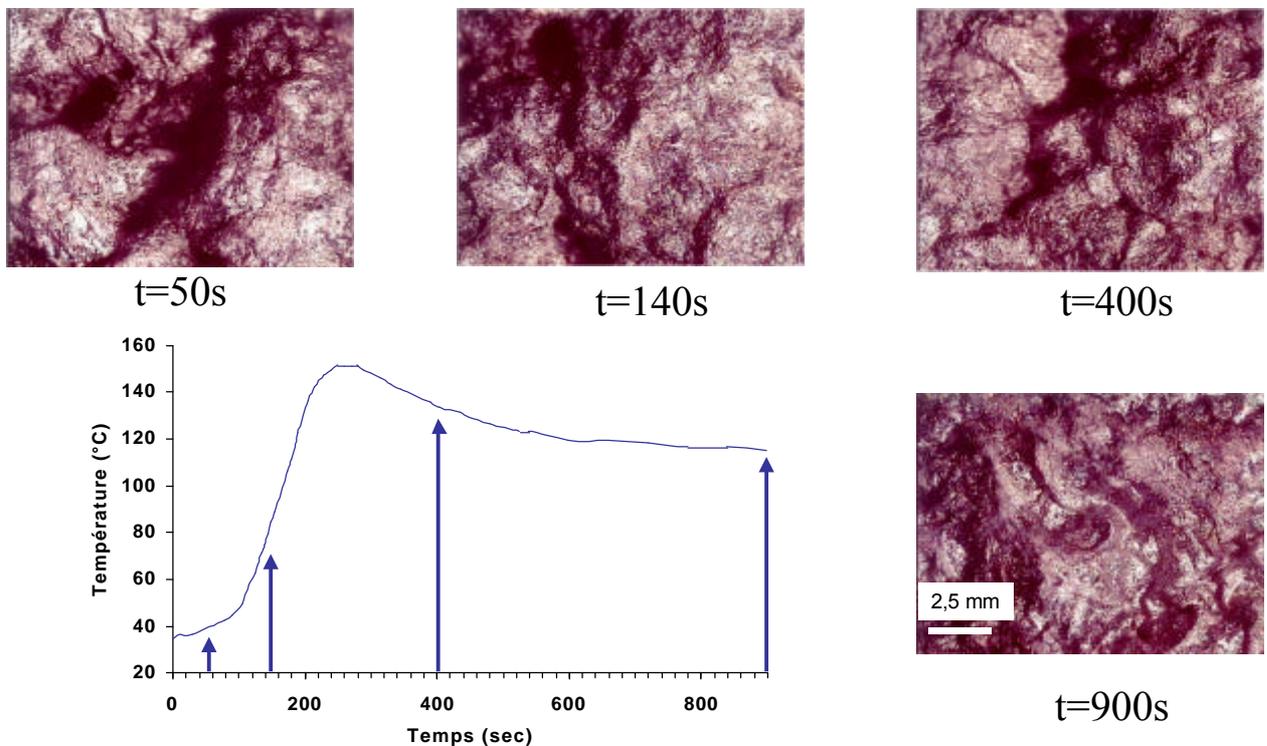


Figure IV - 16. Images au microscope optique de la surface des échantillons de mousse revêtue PU/APP en fonction du temps d'exposition à 800°C.

Dans le cas du revêtement PU/EG, la surface est majoritairement constituée de vermicules de graphite expansés (Figure IV - 17) et ce, quelle que soit la durée pendant laquelle l'échantillon est soumis à la flamme. L'expansion a lieu dès le début de l'essai. La structure est stable et est maintenue pendant toute la durée de l'essai protégeant ainsi la mousse sous le revêtement PU/EG. Ces résultats confirment la représentation schématique

du système PU/EG proposée dans la Figure IV - 14. La surface de l'échantillon est majoritairement constituée de vermicules de graphite expansés.

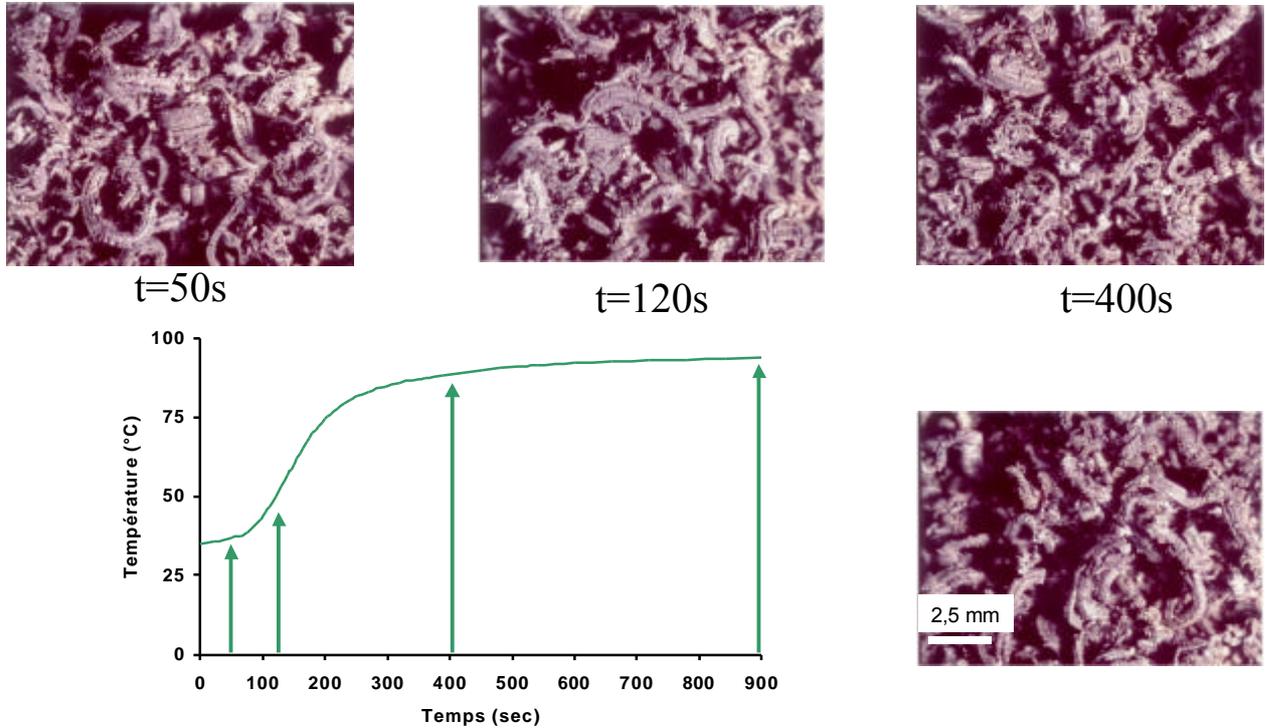


Figure IV - 17. Images au microscope optique de la surface des échantillons de mousse revêtue PU/EG en fonction du temps d'exposition à 800°C.

III - 2. Profilomètre Optique

Les représentations tridimensionnelle de la surface des échantillons sont présentées dans la Figure IV - 18. L'amplitude de déviation est de l'ordre de 40 μm pour le PU et le PU/APP, elle est deux fois plus grande pour le système PU/EG (environ 80 μm). Ce résultat peut être expliqué par la présence de vermicules de graphite en surface entraînant une variation d'épaisseur importante. Les domaines de déformation du système PU sont plus larges que ceux des systèmes ignifugés.

Ces observations confirment le fait que la couche développée par le système PU/EG est suffisamment épaisse pour jouer son rôle protecteur et ainsi préserver la mousse rigide située sous le revêtement.

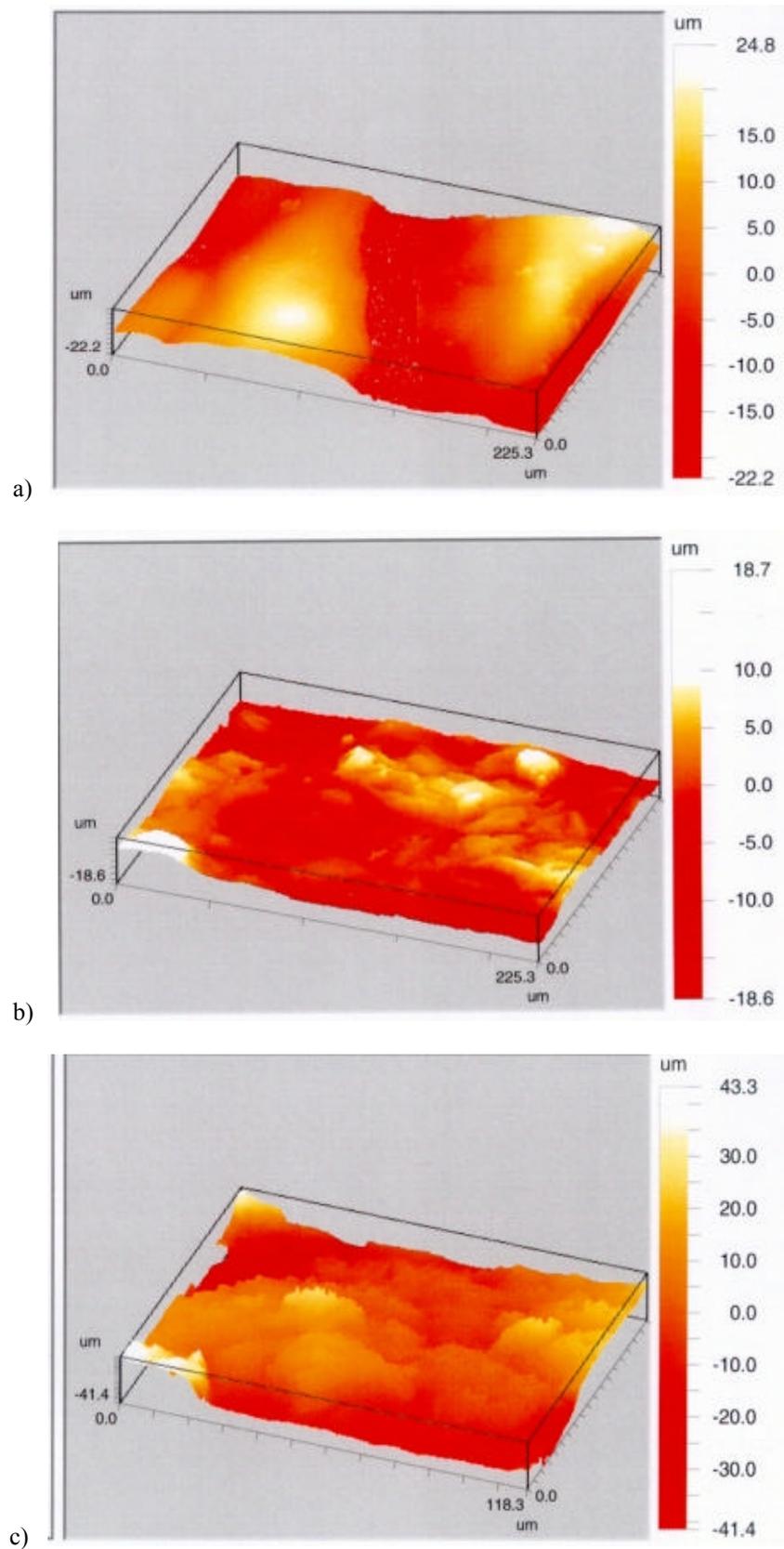


Figure IV - 18. Topographie de la surface des revêtements PU (a), PU/APP (b) et PU/EG (c) après 900 sec d'exposition à 800°C.

III - 3. Microscope électronique à balayage

Des images par microscopie à balayage électronique ont été obtenues en surface de d'un échantillon multicouche soumis à un essai au *torch test* (900 sec d'exposition à 800°C) et également au cœur de celui-ci afin de visualiser les cellules de la mousse. Les mousses rigides de polyuréthane présentent une structure cellulaire constituée d'alvéoles fermées (Figure IV - 19 et IV - 20). Ce type de structure permet de conférer au matériau un caractère d'isolation thermique puisqu'un gaz de faible conductivité thermique (par exemple du pentane) peut être encapsulé dans la structure. Une destruction des parois et/ou de la structure cellulaire traduit la dégradation de la mousse. Ainsi, une observation en coupe des échantillons de matériaux multicouches (mousse + revêtement) va permettre de mettre en évidence la dégradation de la mousse.

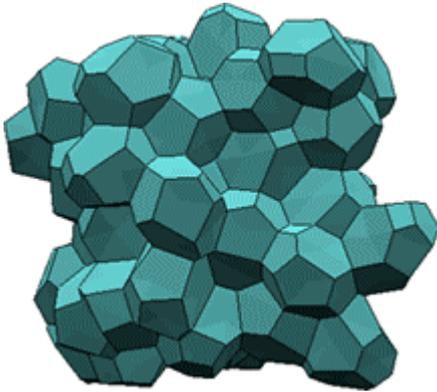


Figure IV - 19 : Représentation schématique de la structure cellulaire d'une mousse rigide de PU.

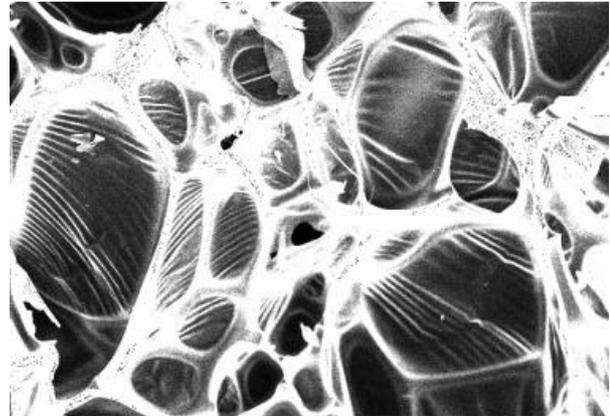


Figure IV - 20 : Images obtenues au MEB (grossissement x 400) de la mousse rigide de PU.

La Figure IV - 21 rassemble l'ensemble des photos des échantillons de mousse revêtue PU après 900 sec d'essai au *torch test*. La photo centrale représente une coupe de l'échantillon. Le revêtement est, initialement situé à $z = 0$ mm. Une destruction progressive de la mousse est mise en évidence. Bien que la structure cellulaire soit maintenue sur toute l'épaisseur de l'échantillon, les parois des cellules sont détruites. La destruction de celles-ci est d'autant plus prononcée que la profondeur est faible.

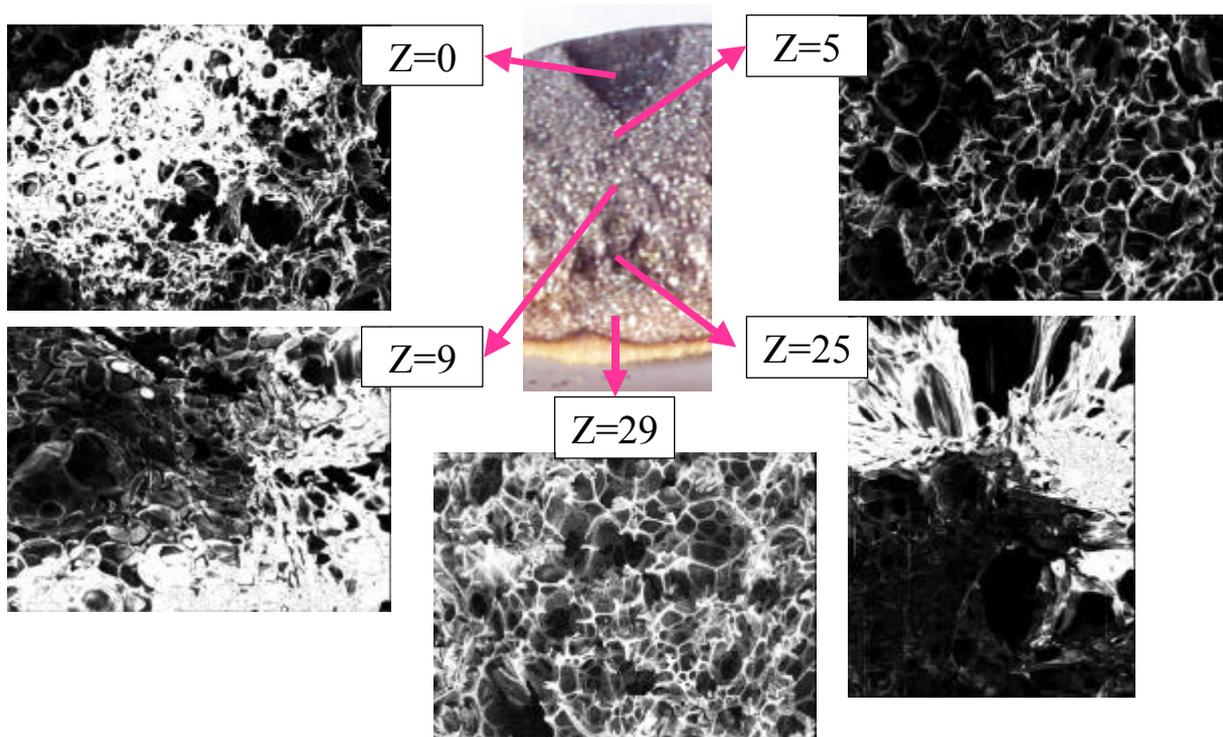


Figure IV - 21 : Images obtenues au MEB (grossissement x 130) de la mousse revêtue PU en fonction de la profondeur (z en mm).

Les résultats obtenus dans le cas du système PU/APP sont présentés dans la Figure IV - 22. Il est intéressant de noter la présence en surface d'une fine couche carbonée présentée à gauche (Z=0) sur la figure sous laquelle se trouve la structure présentée à droite (Z=0). Ainsi, au niveau microscopique, la surface présente des fissures. Cependant, sous cette première couche fissurée, se trouve une structure expansée qui va pouvoir jouer le rôle d'isolation thermique puisqu'elle renferme des bulles de gaz. La structure cellulaire de la mousse située sous le revêtement est également maintenue sur toute la profondeur de l'échantillon. Cependant, la mousse se dégrade puisque l'on observe une destruction partielle des parois des cellules. Comme dans le cas du revêtement PU, cette destruction est d'autant plus visible que la profondeur est faible.

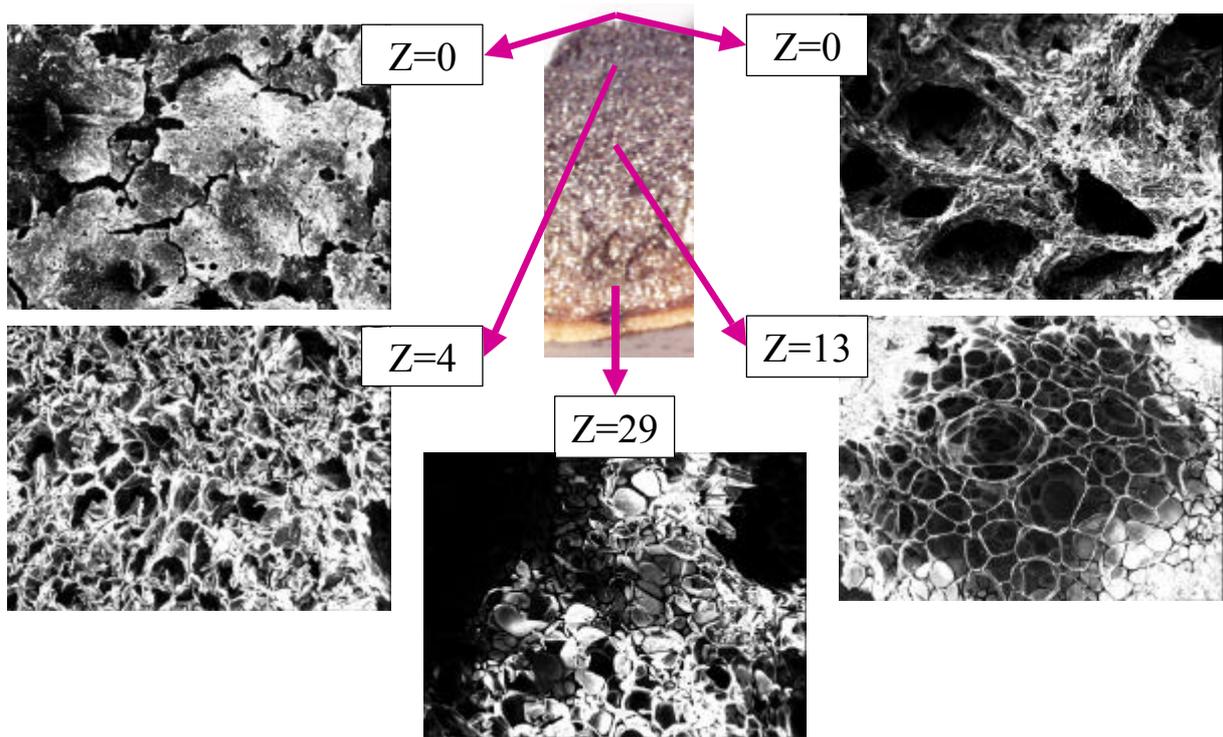


Figure IV - 22 : Images obtenues au MEB (grossissement x 130) de la mousse revêtue PU/APP en fonction de la profondeur (z en mm).

Afin, en ce qui concerne la mousse revêtue PU/EG (Figure IV - 23), des vermicules de graphite sont observés à la surface de l'échantillon. La figure centrale montre un meilleur maintien de la mousse située sous le revêtement comparé aux autres échantillons. Ceci avait été mis en évidence dans le chapitre I par observation du dos d'échantillons soumis à des essais au torch test. L'isolation thermique apportée par le revêtement ignifugé est donc optimale pour le système PU/EG. De plus, comme précédemment observé, la structure cellulaire de la mousse est maintenue sur toute la profondeur de l'échantillon.

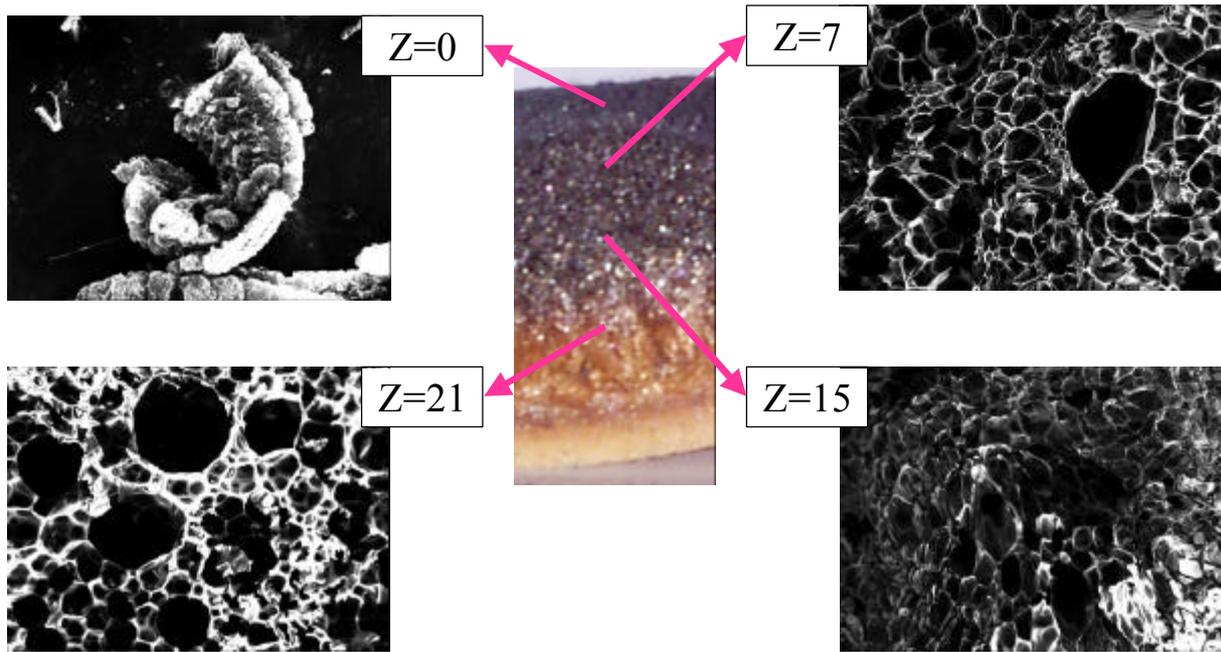


Figure IV - 23 : Images obtenues au MEB (grossissement x 130) de la mousse revêtue PU/EG en fonction de la profondeur (z en mm).

IV – CONCLUSION

Dans ce chapitre, les propriétés physiques du bouclier carboné développé par les revêtements PU, PU/APP et PU/EG ont été étudiées dans le but de les corrélérer à leurs performances « retard au feu ».

La structure carbonée résultant de la dégradation du revêtement PU/APP possède des propriétés viscoélastiques adaptées à une protection feu par un mécanisme de carbonisation superficielle. La présence d'acide phosphorique et/ou la formation d'une structure phosphocarbonée permet de comprendre ce comportement. La structure présente une aptitude à la déformation lui permettant de se déformer plutôt que de se fissurer comme le confirme l'analyse de la surface d'un échantillon placé dans les conditions d'un feu.

Dans le cas du système PU/EG, le mécanisme de protection est différent et peut être corrélé directement aux propriétés physiques du bouclier carboné développé au cours du processus d'intumescence. L'épaisseur, la faible densité et, comme il est possible de le supposer, la faible conductivité thermique de la couche intumescence permettent de comprendre le mode d'action de l'EG. De plus, l'expansion du graphite étant très rapide, l'additif peut, lorsqu'il s'expand, étouffer la flamme par libération d'une quantité importante de gaz ce qui contribue également au mécanisme de protection feu du système PU/EG.

Bibliographie

1. I Reshnetnikov, A Antonov, T Rudakova, G Alesksjuk, N Khalturinkij, *Polym. Deg. Stab.*, 54:137-141 (1996).
2. S Bourbigot, M LeBras, R Delobel, R Decressain, JP Amoureux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92(1):149-158 (1996).
3. IS Reshetnikov, MY Yablokova, NA Khalturinskij, *Appl. Surf. Sci.*, 115:199-201 (1997).
4. DE Cagliostro, SR Riccitiello, KJ Clark, AB Shimizu, *J. Fire & Flam.*, 6:205-221. (1975).
5. CE Anderson, DK Wauters., *Int. J. Eng. Sci.*, 22(7): 881-888 (1984).
6. J Buckmaster, CE Anderson, A Nachman, *Int. J. Eng. Sci.*, 24(3):263-276 (1986).
7. YC Shih, FB Cheung, JH Koo, *J. Fire Sci.*, 16:46 (1998).
8. CE Anderson, J Dziuk, WA Mallow, J Buckmaster, *J. Fire Sci.*, 3:161-194 (1985).
9. VSH Mamleev, KM Gibov, "Modelling Fire Retardant Intumescent Polymeric Materials.", *Fire retardancy of Polymers - The Use of Intumescence*, M Le Bras, G Camino, S Bourbigot, R Delobel, Eds., The Royal Society of Chemistry Pub., Cambridge (UK), pp. 113-128 (1998).
10. IS Reshetnikov, NA Khalturinskij, "The Role of Radiation over Intumescent Systems Burning.", *Fire retardancy of Polymers - The Use of Intumescence*, M Le Bras, G Camino, S Bourbigot, R Delobel, Eds., The Royal Society of Chemistry Pub., Cambridge (UK), pp. 152-158 (1998).
11. S Bourbigot, S Duquesne, JM Leroy, *J. Fire Sci.*, 17:42-56 (1999).
12. EV Gnedin, SN Novikov, NA Khalturinskij, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 74:329 (1993)
13. KM Gibov, LN Shapovalova, BA Zhubanov, *Fire Mat.*, 10:133 (1986).
14. I Reshnetnikov, MY Yablokova, EV Potapova, N Khalturinkij, VY Chernyh, LN Mashlyakovskii, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67:1827-1830 (1998).
15. I Reshnetnikov, AN Garashchenko, VL Strakhov, *Polymers for Advanced Technologies*, 11:392-397 (2000).
16. A Antanov, E Potapova, T Rudojova, I Reshetnikov, N Zubkova, M Tuganova, NA Khalturinskij, "Microencapsulated fire retardants in polymers.", *Fire retardancy of Polymers - The Use of Intumescence*, M Le Bras, G Camino, S Bourbigot, R Delobel, Eds., The Royal Society of Chemistry Pub., Cambridge (UK), pp. 290-303 (1998).
17. AA Berlin, NA Khalturinskij, I Reshetnikov, MY Yablokova, "Some aspects of mechanical stability of intumescent chars", *Fire retardancy of Polymers - The Use of Intumescence*, M Le Bras, G Camino, S Bourbigot, R Delobel, Eds., The Royal Society of Chemistry Pub., Cambridge (UK), pp. 104-112 (1998).
18. C Carrot, J Guillet "Viscoélasticité linéaire des polymères fondus" *Techniques de l'Ingénieur*, Paris, Vol AM3, AM 3 620 p1-19 (1995).
19. M Le Bras, M Bugajny, JM Lefebvre, S Bourbigot, *Polym. Int.*, 49:1115-1124 (2000).
20. M Bugajny, M Le Bras, S Bourbigot, *Fire Mater.*, 23:49-51 (1999).
21. F Carpentier, S Bourbigot, M Le Bras, R Delobel, *Polym. Int.*, 49:1216-1221 (2000).

22. G Marosi, G Bertalan, P Anna, I Ravadits, S Bourbigot, M Le Bras, R Delobel. "Polyphosphate flame retardants in polyolefins." *Recent Advances in Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Lewin M, Ed. BCC Inc Pub., Norwalk, 2001.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les objectifs de cette étude étaient :

- le développement de formulations « retard au feu » de revêtements à base de polyuréthane en vue d'une application sur une mousse rigide de PU,
- la compréhension du mécanisme d'action « retard au feu » des systèmes présentant des performances intéressantes.

Cette dernière partie a nécessité l'utilisation des techniques de base de caractérisation des polymères telles que les analyses thermiques (ATG, DSC...) et spectroscopiques (RMN, IR, XPS, RPE, MEB...) ainsi que des techniques plus spécifiques comme la rhéométrie haute température.

La première partie de l'étude a consisté au développement de nouvelles formulations « retard au feu » sur la base du concept d'intumescence. Ce concept est basé sur la création à la surface du matériau, lorsque celui-ci est soumis à un flux de chaleur, d'une couche carbonée qui s'expand sous l'action d'agents gonflants. Cette couche va permettre de protéger le polymère à la fois des échanges thermiques et aussi du transfert de matière en empêchant le transport de fuel vers la flamme ou d'oxygène vers le polymère. Les formulations intumescents présentent de nombreux avantages : elles sont peu toxiques (si on les compare aux additifs halogénés classiquement utilisés) et peuvent être utilisées à des taux de charge relativement faibles (si on les compare aux hydroxydes métalliques couramment utilisés à des taux de charge de 60 kg.-%).

Les formulations intumescents qui ont été jusqu'à présent développées associent le plus souvent un phosphate d'ammonium à un composé polyhydrique. Sur la base de ces connaissances et des activités de recherche du laboratoire concernant les composés du phosphore (V), une formulation associant le polyuréthane au polyphosphate d'ammonium (APP) a été développée.

Parallèlement, l'attention a été portée sur un additif intumescent particulier : le graphite expansible (EG). Il s'agit d'un composé d'intercalation; l'acide sulfurique étant inséré entre les couches du graphite. Lorsqu'il est soumis à une source de chaleur, il se produit une exfoliation irréversible des couches de carbone. Ainsi, un matériau de faible densité et présentant des propriétés d'isolation intéressantes est développé. Ce composé a déjà présenté des résultats très satisfaisants dans des mousses de PU mais son mode d'action reste peu étudié à ce jour. De bonnes performances feu ont été obtenues pour la

formulation PU/EG que ce soit en terme d'inflammabilité, de résistance à la flamme ou de risque de propagation d'incendie.

Une étude des effluents gazeux a été menée sur les formulations PU/APP et PU/EG sous différentes conditions de dégradation. Une diminution de la quantité des gaz toxiques (en particulier de CO et de HCN) par ajout de retardateur de flamme est observée pour les deux formulations étudiées.

Dans un deuxième chapitre, nous avons étudié le mécanisme de dégradation des systèmes PU, PU/APP et PU/EG.

Dans le cas du système PU/APP, nous avons mis en évidence des interactions importantes entre le polymère et l'additif ; en résulte la formation d'un résidu stable à haute température. Or la protection d'un polymère par un mécanisme d'intumescence est attribuée à la formation du bouclier carboné thermiquement stable. Par conséquent, cette modification du mécanisme de dégradation du PU en présence d'APP peut être corrélée aux performances feu obtenues pour ce système.

Nous avons également clairement identifié le processus d'exfoliation du graphite expansible. Lorsque le graphite est soumis à une élévation de température, il se produit une réaction d'oxydo-réduction entre l'acide intercalé et les couches de graphite qui conduit à la libération de gaz. Ces gaz vont s'échapper de façon très rapide en exerçant une pression sur les couches de carbone composant le graphite. En résulte une expansion des couches de graphite suivant l'axe c de la structure cristalline.

Lorsque l'EG est ajouté au PU, il existe peu d'interaction entre l'additif et la matrice. Dans les conditions de la pyrolyse, une diminution de la stabilité du revêtement par ajout de graphite est cependant observée. Ce phénomène peut être attribué à la présence d'acide sulfurique (provenant de l'EG) qui va induire une oxydation et une fragmentation de la chaîne du polymère.

Dans un troisième chapitre, les phénomènes chimiques intervenant dans le processus de carbonisation des revêtements ont été étudiés. L'association de diverses techniques d'analyses thermiques et spectroscopiques a permis de démontrer l'existence d'une interaction chimique entre le polymère et l'additif dans le cas de l'APP alors que ce n'est pas le cas pour le EG.

L'APP joue un rôle important dans le mécanisme de dégradation du PU. L'acide libéré au cours de la dégradation de l'APP va, dans un premier temps, catalyser la

dépolymérisation. Puis, à plus haute température, une structure phosphocarbonée thermiquement stable est produite. La formation de ce bouclier carboné cohérent semble être favorable aux propriétés feu. En effet, il est généralement proposé que la présence de ponts P-O-C dans la structure aromatique formée au cours de la dégradation donne une flexibilité au *char* permettant de retarder la création de fissures en surface, fissures dans lesquelles l'air peut diffuser jusqu'au polymère et ainsi entretenir sa dégradation.

Le processus de carbonisation est peu modifié par l'ajout de graphite expansible dans le polyuréthane. Il se forme une structure carbonée de type aromatique, comme dans le cas du polyuréthane. L'additif et le polymère se décomposent de façon indépendante. Par conséquent, il semble que les propriétés feu du système PU/EG résultent plutôt de phénomènes physiques que chimiques.

Enfin, dans un quatrième chapitre, nous avons cherché à corréler les caractéristiques physiques et dynamiques des structures carbonées et les propriétés retard au feu. Le principal mode d'action d'une structure intumescence est de limiter les transferts de chaleur et de matière entre la flamme et le polymère. En conséquence, les performances des formulations intumescences vont dépendre des caractéristiques telles que l'organisation structurale, la viscosité, la densité, la vitesse d'expansion, la conductivité thermique... Une technique récemment développée au Laboratoire consiste à caractériser le char d'un point de vue rhéologique en fonction de la température. Cette méthode permet de caractériser simultanément le processus de carbonisation et la force du char. Nous avons ainsi pu corréler les propriétés feu des revêtements ignifugés et leurs caractéristiques dynamiques.

Dans le cas du système PU/APP, nous avons mis en évidence que la structure carbonée résultant de la dégradation du revêtement possède des propriétés viscoélastiques adaptées à la protection feu par un mécanisme de carbonisation. La présence d'acide phosphorique et/ou la formation d'une structure phosphocarbonée permet de comprendre ce comportement. La structure carbonée est susceptible d'admettre une déformation sur une large gamme de température ce qui lui permet de se déformer plutôt que de se fissurer. Les hypothèses avancées précédemment sont donc vérifiées.

Dans le cas du système PU/EG, le mécanisme de protection est différent. C'est l'épaisseur ainsi que la faible densité et, comme il est possible de le supposer, la faible conductivité thermique de la couche intumescence qui permettent de comprendre le mode d'action de l'EG. D'autre part, l'expansion du graphite est très rapide. La libération des gaz de dégradation (CO₂, H₂O et SO₂) se fait quasi-instantanément. L'additif peut donc également contribuer au mécanisme de protection au feu en étouffant la flamme.

Ces travaux de recherche laissent place à de larges perspectives tant dans le domaine des procédés que dans le domaine des matériaux.

Il serait particulièrement intéressant par exemple de développer un modèle qui établirait une relation entre les transferts de chaleur et les paramètres physico-chimiques qui caractérisent la structure intumescence et dépendent des additifs utilisés. Ainsi, il serait possible à partir des différents paramètres physico-chimiques d'un système additif/polymère de prévoir son efficacité.

Il serait également intéressant d'étudier l'adhésion mousse rigide / revêtement à température ambiante et lorsque le matériau multicouche se dégrade. En effet, dans l'objectif d'une application industrielle, ce paramètre doit être maîtrisé. D'autre part, pour que le revêtement protecteur formé dans les conditions d'un incendie puisse jouer son rôle, il est nécessaire que celui-ci adhère à la mousse.

Enfin, une utilisation des revêtements développés dans cette étude sur d'autres types de substrats pourrait être envisagée. Suite aux récents événements qui ont eu lieu le 11 septembre dernier aux USA, la nécessité de développer des revêtements protecteurs pour structure métallique s'est fait ressentir. La législation en vigueur dans ce domaine déjà très sévère va donc avoir tendance à se durcir. Ainsi, une adaptation de nos formulations pour cette application pourrait s'avérer intéressante.

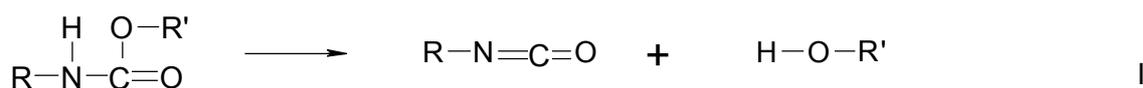
ANNEXE

ANNEXE : LA DEGRADATION THERMIQUE DES POLYURETHANES

La dégradation d'un polymère est un processus complexe mettant en jeu différentes réactions. Cependant, il est généralement admis que celles-ci peuvent être regroupées en deux classes : la dépolymérisation et la réaction des groupements pendants à la chaîne polymérique^{1,2}. La dépolymérisation est caractérisée par la scission de la chaîne du polymère conduisant à la libération du monomère lui ayant donné naissance. Ce type de réaction se rencontre notamment dans le cas du polyméthacrylate de méthyle³. Les réactions des groupements pendants peuvent être multiples. Par exemple, dans le cas du polychlorure de vinyl⁴, il se produit une scission des groupements pendants conduisant à la libération d'acide chlorhydrique. Le polyacrylonitrile⁵ va, quant à lui, engendrer au cours de sa dégradation, une réaction de cyclisation.

Dans le cas du polyuréthane, les réactions de décomposition pouvant être engendrées varient selon la nature du polyol et de l'isocyanate. Grassie et al.⁶⁻⁸ ont été les pionniers dans l'étude de la dégradation thermique des polyuréthanes simples. Il est généralement admis que la décomposition thermique des PUs peut se faire suivant deux modes⁹:

- la dépolymérisation¹⁰⁻¹³ (I) conduisant à la libération du polyol et de l'isocyanate ayant servis à la synthèse du PU. Une cascade de réactions secondaires complexes peut alors avoir lieu et conduire à la formation de CO₂, de butadiène, de tétrahydrofurane...



- la scission de la liaison C-O de la fonction uréthane via un mécanisme cyclique conduisant à la libération d'amine, d'oléfine et de dioxyde de carbone(II).



Il a été montré que la prédominance d'une réaction par rapport à l'autre était liée à la substitution de l'azote par un groupement alky¹⁴. Ballisteri et al.¹⁵ ont montré que la dégradation de polyuréthanes non substitués consiste exclusivement en une réaction de dépolymérisation alors qu'un polyuréthane substitué N-méthyle se décompose uniquement via un mécanisme cyclique.

Certains auteurs ont également proposé un mécanisme de dégradations radicalaires¹⁶.

La stœchiométrie polyol / isocyanate joue un rôle important sur la stabilité thermique des polyuréthanes¹⁷. Une caractéristique importante est la teneur en isocyanate utilisé puisque ce paramètre va déterminer les quantités relatives des fonctions isocyanurates et uréthanes dans le matériau. La stabilité thermique d'une mousse rigide est d'autant plus importante que la quantité de liaisons isocyanurates qu'elle inclut est grande. Les liaisons isocyanurates ont en effet une stabilité thermique supérieure à celle des liaisons uréthanes^{18,19}. Gao et al.²⁰ ont montré que lorsque l'index en isocyanate augmente, la quantité de polyol libéré au cours de la dégradation d'une mousse rigide diminue et inversement la libération de CO₂ est accrue. Ceci est important en terme de résistance au feu puisque le polyol joue le rôle de fuel dans la flamme. Ainsi, il est possible de corrélérer l'augmentation du LOI d'une mousse à son index en isocyanate.

Les mousses flexibles, quant à elles, contiennent généralement des liaisons de type allophanates et biurets qui sont thermiquement moins stables que les liaisons uréthanes²¹. Leur dissociation débute vers 110°C et est totale à 170°C. Au cours de leur dégradation, ces matériaux vont libérer les précurseurs qui leur ont donné naissance c'est-à-dire l'isocyanate et l'urée dans le cas des biurets et l'isocyanate et l'uréthane dans le cas des allophanates²².

Les produits libérés au cours de la dégradation dépendent également des conditions de l'expérience²¹. Par exemple, dans le cas d'une mousse à base de toluène diisocyanate (TDI), si les produits volatiles sont extraits de façon très rapide du système, alors ils vont contenir du TDI. Par contre, dans des conditions d'extraction plus faible alors le TDI sera remplacé par du toluène diamine.

Bibliographie

1. N Grassie, G Scott, *Polymer Degradation and Stabilisation*, N Grassie, G Scott Eds. Cambridge University Press Pub., Cambridge, pp.17-67 (1985).
2. IC McNeill, "Thermal degradation.", *Comprehensive Polymer Science*, Vol 6, G Allen, JC Berington, GC Eastmon Eds., Pergamon Press Pub., pp. 451-500 (1996).
3. X Coquillaud, "Ignifugation du polyméthacrylate de méthyle par des dérivés phosphorés. Synthèse et propriétés des polymères modifiés." Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, N°1634 (1995).
4. V Pacakova, PA Leclercq, S Holotik, I Beroun, *Analytical Letters*, 18(A14):1759-1775 (1985).
5. M Suzuki, CA Wilkie, *Polym. Deg. Stab.*, 47:217-221 (1995).
6. N Grassie, M Zulfiqar, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 16:1563-1574 (1978).
7. N Grassie, GA Perdomo Mendoza, *Polym. Deg. Stab.*, 10:267-286 (1985).
8. N Grassie, M Zulfiqar, MI Guy, *J. Polym. Sc. : Polym. Chem. Ed.*, 18:265-274 (1980).
9. YT Shieh, HT Chen, KH Liu, YK Twu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37(22):4126-4134 (1999).
10. JH Saunders, *Rubb. Chem. Technol.*, 32:337-345 (1959).
11. JD Ingham, NS Rapp, *J. Polym. Sci. A*, 2:4941-4964 (1964).
12. JH Saunders, JK Backus, *Rubb. Chem. Technol.*, 39:461-480 (1966).
13. WP Yang, CW Macosko, ST Wellinghoff, *Polymer*, 27:1235 (1986).
14. MP Thorne, *Can. J. Chem.*, 45:2537-2546 (1967).
15. A Ballistreri, S Foti, P Maravigna, G Montaudo, EJ Scamporino, *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 18:1923 (1980).
16. VA Orlov, OG Tarakanov, *Plasticheskie Massy*, 5:12-15 (1965); CA 63, 4463f (1965).
17. C Dick, E Dominguez-Rosado, B Eling, JJ Liggat, CI Lindsay, SC Martin, MH Mohammed, G Seeley, CE Snape, *Polymer*, 42(3):913-923 (2001).
18. DW Duff, GE Marciel, *Macromolecules*, 24:651 (1991).
19. HJ Fabris, *Adv. Urethane Sci. Technol.*, 4:89-111 (1976).
20. F Gao, D Price, G J Milnes, B Eling, CI Lindsay, PT McGrail, *J. Ana. Appl. Pyrolysis*, 40-41:217-231 (1997).
21. M Ravey, EM Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63:47-74 (1997).
22. N Yoshitake, M Furukawa, *J. Ana. Appl. Pyrolysis*, 33:269-281 (1995).

PUBLICATIONS
ET
COMMUNICATIONS

- 1) S. Bourbigot, S. Duquesne et J.M. Leroy
MODELING OF HEAT TRANSFER OF A POLYPROPYLENE-BASED INTUMESCENT SYSTEM DURING COMBUSTION
J. Fire Sciences, Vol. 17 (1998), N°1, pp.42-56.
- 2) S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. delobel
USE OF INORGANIC PHOSPHATES IN FIRE RETARDED THERMOPLASTICS - A REVIEW
Phosphorus Research Bulletin, Vol 10 (1999) pp. 88-93.
- 3) V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, J. Sestak
MODELLING OF NONISOTHERMAL KINETICS IN THERMOGRAVIMETRY
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol 2 (2000) pp.4708-4716.
- 4) V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, J. Sestak
THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF MULTISTAGE DECOMPOSITION OF MATERIALS
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol 2 (2000) pp.4796-4803.
- 5) V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, J. Sestak
THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF NONISOTHERMAL DECOMPOSITION KINETICS OF SUBSTANCES
Eurasian ChemTech Journal, Vol. 2 (2000) pp 201-222.
- 6) S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, F. Poutch, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels
ANALYSIS OF FIRE GASES RELEASED FROM POLYURETHANE AND FIRE-RETARDED POLYURETHANE COATINGS
J. Fire Sciences, Vol 19 (2001) pp. 456-482.
- 7) S. Bourbigot, X. Flambart, S. Duquesne
THERMAL DEGRADATION OF POLY-P-PHENYLENEBENZOBISOXAZOLE AND POLY-P-PHENYLENEDIAMINE-TEREPHTHALAMIDE FIBRES
Polymer Int., Vol 50:1 (2001), pp. 157-164.
- 8) G. Camino, S. Duquesne, R. Delobel, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels
MECHANISM OF EXPANDABLE GRAPHITE FIRE RETARDANT ACTION IN POLYURETHANE
«Fire and Polymers», ACS Symposium Series 797, C.A. Wilkie et G.L. Nelson eds., ACS pub., Chap. 8, (2001).
- 9) X. Flambard, S. Bourbigot, S. Duquesne, F. Poutch.
COMPREHENSIVE STUDY OF THERMAL AND FIRE BEHAVIOR OF PARA-ARAMID AND POLYBENZAZOLE FIBERS
«Fire and Polymers», ACS Symposium Series 797, C.A. Wilkie et G.L. Nelson eds., ACS pub., Chap. 6, (2001).
- 10) S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels, H. Vezin
MECHANISM OF FIRE RETARDANCY OF POLYURETHANES USING AMMONIUM POLYPHOSPHATE
Journal of Applied Polymer Science, Vol 82(13) (2001) pp. 3262-3274.

- 11) S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels
THERMAL DEGRADATION OF POLYURETHANE AND POLYURETHANE /EXPANDABLE GRAPHITE COATINGS
Polymer Degradation and Stability, sous presse.
- 12) S. Bourbigot, X. Flambard, F. Poutch, S. Duquesne.
CONE CALORIMETER STUDY OF HIGH PERFORMANCE FIBRES – APPLICATION TO POLYBENZAZOLE AND P- ARAMIDE FIBRES
Polymer Degradation and Stability, sous presse.
- 13) S. Duquesne, R. Delobel, M. Le Bras, G. Camino
A COMPARATIVE STUDY OF THE MECHANISM OF ACTION OF AMMONIUM POLYPHOSPHATE AND EXPANDABLE GRAPHITE IN POLYURETHANE
Polymer Degradation and Stability, sous presse.
- 14) S. Duquesne, M. Le Bras, C. Jama, E.D. Weil and L. Gengembre
X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF FIRE RETARDED POLYMERIC MATERIALS.APPLICATION TO INTUMESCENT EVA8/APP/PA-6 SYSTEM
Polymer Degradation and Stability, sous presse.
- 15) S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel
USE OF INORGANIC PHOSPHATES IN FIRE RETARDED THERMOPLASTICS - A REVIEW
Troisième Symposium International sur les Matériaux Phosphates Inorganiques, Villeneuve d'Ascq, France, 14-16 Septembre 1999.
- 16) S. Duquesne, S. Bourbigot, J.M. Leroy
MODELLING OF HEAT TRANSFER IN INTUMESCENT MATERIAL DURING COMBUSTION
2ième Congrès Européen de Génie des Procédés, Montpellier, France, 5-7 octobre 1999.
- 17) S. Bourbigot, X. Flambard, F. Poutch, S. Duquesne
COMPARATIVE STUDY OF THE THERMAL AND FIRE BEHAVIOUR OF POLY-P-PHENYLENEBENZOBISOXAZOLE AND POLY-P-PHENYLENEDIAMINE-TEREPHTALAMIDE FIBRES
The Fiber Society - Spring 2000, University of Minho, Minho, Portugal, 17-19 Mai 2000.
- 18) X. Flambard, S. Bourbigot, F. Poutch, S. Duquesne
THERMAL AND FIRE BEHAVIOR OF POLYBENZAZOLE FIBERS
Fire and Polymers Symposium American Chemical Society National Meeting, Washington, D.C. F, USA, 20-24 Août 2000.
- 19) G. Camino, S. Duquesne, R. Delobel, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels
MECHANISM OF EXPANDABLE GRAPHITE FIRE RETARDANT ACTION IN POLYURETHANES
Fire and Polymers Symposium American Chemical Society National Meeting Washington, D.C. F, USA, 20-24 Août 2000.

- 20) S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, G. Camino, R. Delobel, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels
 USE OF EXPANDABLE GRAPHITE AS FIRE RETARDANT FOR POLYURETHANE COATING
1st International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation, MoDeSt 2000, Palermo, Italie, 3-7 Septembre 2000.
- 21) S. Bourbigot, X. Flambart, S. Duquesne, F. Poutch
 STUDY OF THERMAL AND FIRE BEHAVIOUR OF HIGH PERFORMANCE FIBRES - APPLICATION TO POLYBENZAZOLE AND P-ARAMIDE FIBRES
1st International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation, MoDeSt 2000, Palermo, Italie, 3-7 Septembre 2000.
- 22) S. Duquesne, R. Delobel, M. Le Bras, G. Camino
 A COMPARATIVE STUDY OF THE MECHANISM OF ACTION OF AMMONIUM POLYPHOSPHATE AND EXPANDABLE GRAPHITE IN POLYURETHANE
8th European Conference on Fire Retardant Polymers, Politecnico di Torino, Alessandria, Italie, 24-27 Juin 2001.
- 23) S. Duquesne, R. Delobel, G. Camino
 LE GRAPHITE EXPANDABLE : UN ADDITIF RETARD AU FEU POUR REVETEMENT POLYURETHANE
5^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq, France, 30 Novembre 2000.
- 24) S. Duquesne, S. Bourbigot, J.M. Leroy
 MODELING OF HEAT AND MASS TRANSFER IN INTUMESCENT MATERIALS DURING COMBUSTION
 « *Fire Chemistry Discussion Group* », *University of Nottingham (Grande-Bretagne), Novembre 1998.*
- 25) S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel
 COUPLAGE REACTEURS FEU / IRTF POUR L'ÉTUDE DES PRODUITS DE COMBUSTION DE POLYMERES.
 « *7^{èmes} Journées du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle* », *Villeneuve d'Ascq, France, 10-12 Octobre 2000.*
- 26) S. Duquesne, M. Le Bras, C. Jama, E.D. Weil and L. Gengembre
 X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF FIRE RETARDED POLYMERIC MATERIALS. APPLICATION TO INTUMESCENT EVA8/APP/PA-6 SYSTEM
8th European Conference on Fire Retardant Polymers, Politecnico di Torino, June 24-27, 2001, Alessandria, Italy.

Résumé - Cette étude s'intéresse aux procédés d'ignifugation de substrats polymères par application de revêtements intumescents. Elle porte plus particulièrement sur l'ignifugation d'une mousse rigide de polyuréthane (PU) obtenue par application d'un revêtement constitué d'un liant PU et d'un additif "retard au feu" (RF). L'évaluation des propriétés RF de la mousse revêtue prouve l'intérêt de l'ajout de polyphosphate d'ammonium (APP) ou de graphite expansible (EG) dans le revêtement. Une approche de la toxicité des effluents gazeux émis sous différentes conditions de dégradation montre une réduction de l'émission de gaz toxiques (en particulier CO et HCN) dans le cas des revêtements ignifugés. L'étude du mécanisme de la dégradation et de la carbonisation des différents revêtements permet de mieux comprendre le mode de protection au feu des deux additifs étudiés. Pour le système PU/APP, des interactions additif / polymère conduisant à la formation d'un résidu stable à haute température sont mises en évidence. Ce phénomène n'est pas observé pour la formulation PU/EG. Une approche chimique du processus de carbonisation des revêtements PU, PU/APP et PU/EG montre qu'en présence d'APP, une structure phosphocarbonée stable se forme et que le processus de carbonisation inclut des mécanismes radicalaires. Concernant le système PU/EG, une faible modification du processus de carbonisation naturelle du PU est observée. La caractérisation du processus de carbonisation, menée selon une approche physique met en évidence une aptitude à la déformation de la structure carbonée formée par dégradation du revêtement PU/APP. Au cours d'un incendie, cette structure va donc se déformer plutôt que de se fissurer et ainsi va permettre un maintien des performances RF. Dans le cas du système PU/EG, l'épaisseur importante, la faible densité et, comme il est possible de le supposer la faible conductivité thermique du bouclier intumescent permettent de comprendre le mode d'action de l'EG.

Intumescent coatings as a route to flame retard polyurethane.

Abstract - This study concerns the improvement of the fire behaviour of a rigid polyurethane (PU) foam. The flame-retarded behaviour of the foam is obtained applying on it an intumescent coating, which consists of an intumescent flame retardant dispersed in a PU resin. According to several fire testing, the efficiency of ammonium polyphosphate (APP) and of expandable graphite (EG) is shown. Analysis of gases generated under various thermal decomposition conditions of PU and fire retarded (FR) PU coatings shows that the addition of APP or EG enables to decrease the emission of toxic compounds such as CO or HCN. The effects of EG or APP on the mechanism of degradation of PU are investigated. Interactions between PU and APP occur during the decomposition of the system leading to the formation of a high temperature stable residue. At the contrary, the thermo-oxidative degradation and the pyrolysis of PU are not affected by the presence of EG. The carbonisation process is analysed considering the chemistry of the coatings. In presence of APP, a stable phosphocarbonaceous structure is formed at high temperature and the char is strongly paramagnetic. Spectroscopic analysis of the residues of PU/EG resulting from each steps of the development of the intumescence shows that the structure of the char is similar for PU and PU/EG and consists in a carbonaceous polyaromatic structure. Finally, physical characterisation of the charred structure resulting from the degradation of PU and FR-PU coatings is carried out. For PU/APP, the carbonaceous layer presents a visco-elastic behaviour, which ensures the fire protection. Indeed, in fire conditions, deformation of the shield occurs rather than cracks formation. By this way, the heat and mass transfers between the flame and the polymer are limited. In the case of PU/EG, a very thick layer is obtained. This layer combines low density and presumed heat insulative properties, which enables to impart fire performance of interest to the coating.

Discipline : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

Mots-Clés

Polyuréthane	<i>Polyurethane</i>	Intumescence	<i>Intumescence</i>
Graphite Expansible	<i>Expandable graphite</i>	Comportement au feu	<i>Fire behaviour</i>
Polyphosphate d'Ammonium	<i>Ammonium Polyphosphate</i>	Toxicité	<i>Toxicity</i>
Carbonisation	<i>Carbonisation</i>	Dégradation thermique	<i>Thermal degradation</i>

Intitulé et adresse du laboratoire

Laboratoire de Génie des Procédés d'Interactions Fluides Réactifs Matériaux

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

BP 108 - 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex - Tél : +33.(0)3.20.43.49.25 - Fax : +33.(0)3.20.43.65.84

Sophie Duquesne

Intumescent coatings as a route to flame retard polymers



Application to Polyurethane

.....

Introduction

Polyurethanes (PU) have been developed into many types and classes of products with a large variety of properties [1]. Due to the large variety of isocyanates and polyols which can react together, polyurethane products cover a broad range of properties and applications, including foams, elastomers, adhesives, coatings.... Rigid foam is one of the most effective insulation materials used in applications such as building, pipes or domestic refrigerators.

Like the vast majority of organic materials, polyurethanes are combustible [2] which limits their use in building because, in case of fire, it acts as a generator of fuel with a consequent propagation of the fire to the surrounding combustible and finally the destruction of property and the loss of human lives by direct burns or by inhalation of toxic smoke. Indeed, the flammability of synthetic polymers is a problem not only because heat from fire destroy the properties of the material but also because the smoke is directly linked with the loss of human life [3]. Relatively old statistic studies of fires have shown that eighty percent of the fatalities in the United States and Canada [4] and that over fifty percent of these in the United Kingdom [5] may be attributed to the inhalation of toxic compounds of smoke and not to direct burns.

In order to reduce the flammability of PU, flame retardants are added to the polymer. The most widely used FR additives in rigid foam systems are chlorinated phosphate esters [1]. However, in case of fire, halogenated fire retarded polymers evolve more toxic combustion products than the untreated polymer. Moreover, generation of hydrogen halides, which are highly corrosive, occurs. Therefore, legislation tends to limit the use of halogenated fire retardant systems for environmental and safety reasons [6-7]. These are the reasons why research focuses on the development of halogen-free, non-toxic and environmentally friendly fire retardants and in particular on intumescent systems.

Intumescence [8-9] describes a material which forms a blown cellular charred layer on heating (Fig. 1). This layer limits the heat and mass transfer to and from the underlying material thus insulating the substrate from the heat source. Generally, intumescent formulations contain three active additives :

- an acid source (precursor for catalytic acidic species)
- a carbonific (or polyhydric) compound
- a blowing agent.

In a first stage, the reaction of the acidic species with the carbonisation agent takes place with formation of esters mixture, followed by the carbonisation process. In a second step, the blowing agent decomposes to yield gaseous products which cause the char to swell .The proposed mechanism is based on the charred layer acting as a physical barrier, which slows down heat and mass transfer between the gas and the condensed phases [10].



Fig. 1 : Intumescent char

This study concerns the improvement of the fire behaviour of a rigid PU foam. The flame retarded behaviour of the foam is obtained applying on it an intumescent coating which consists of an intumescent flame retardant (FR) dispersed in a polyester-based PU resin. The use of a coating, instead of putting the FR additives in the foam, allows first to concentrate the fire performance at the surface of the material. Moreover, it also limits problems of processing involved by the addition of fillers in foam. It is important to take care that fillers have no action on the reaction of polymerisation (for example moisture of the additives), no wetting effect and no bad influence on the ageing of polyurethane.

This report is divided into four parts :

- Fire performance of intumescent polyurethane coatings,
- Thermal degradation of the coatings,
- Chemical approach of the carbonisation process,
- Physical approach of the carbonisation process

Fire performance of intumescent polyurethane coatings

First, two kinds of additives have been tested in order to select the most efficient. One kind of additives corresponds to graphite intercalation compounds (GICs), whereas the other is phosphorus-based compounds.

Phosphorus containing compounds have been used for many years as flame retardants in textiles, coatings and are employed increasingly in polymers. In particular, ammonium polyphosphate (APP) is an effective intumescent fire retardant for several kinds of polymer-based materials [12-**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**] and in particular for PU [2]. It is a high molecular weight chain phosphate. Its efficiency is generally attributed to the increase of the char formation through condensed phase reaction. We have tested several kinds of phosphates including ammonium polyphosphate coated or not, melamine pyrophosphate, melamine polyphosphate and an organic phosphorus compound recently developed for flame retarding flexible polyurethane foams.

Expandable Graphite (EG) is a radically different intumescent additive that has found use in a number of flame retardant applications [14-17]. In particular, its efficiency in PU foam is largely reported in the patent literature [18-21].

The fire performance have been evaluated according to the limiting oxygen test (LOI), the cone calorimeter and the torch test. The LOI is widely used for the determination of the relative flammability of polymeric materials. It measures the minimum concentration of oxygen in a nitrogen/oxygen mixture required to just support combustion of a test sample under specified test conditions. The cone calorimeter is a powerful fire test which gives information on the capacity of a material to propagate a fire. Finally, the torch test consist to apply a flame on the surface of the sample located in vertical position and to measure the temperature at the backside of the sample.

It has been shown that non coated APP and EG present the best performance.

Second, a study of the fire proofing performances versus loading has shown that, for a same loading, EG has better flame retardant properties than APP. Pictures of the back of sample after torch test experiments are presented in Fig 2. In the case of PU/APP, a browning of the backside of the sample corresponding to degradation is observed whereas no degradation of the foam is observed for PU/EG. This demonstrates the superiority in term of fire retardant performances of EG compare to APP.

Expandable graphite presents very good flame retardant properties for low loading. In particular, very good fire performances can be attained according to the burn-through time test. Very good fire performances for the formulation containing 40wt.-% APP.

Consequently, further studies will be focused on the materials :

- PU coating,
- PU/EG 15wt.-% coating,
- PU/APP 40wt.-% coating.

Third, analysis of the gases evolved during the degradation of PU and fire retarded PU coatings has been carried out. Conditions of gases analysis vary from constant temperature to high heating rate. Two type of fire reactor have been used to analyse polymer degradation gases including tubular furnace and cone calorimeter. In a first step, gases have been analysed and quantified according to the standard NFX 70-100. Then, because gases from burning polymer is a complex mixture of many gases, the Fourier Transform Infrared Analysis (FTIR) seems to be one of the most adapted methods to obtain a comprehensive analysis of evolving gases in the case of degradation or fire. It enables to determine simultaneously a large number of the gas phase components from a continuous flow sampled directly from reactor. These gases include the most important products of degradation of PU such as hydrogen cyanide, nitrogen oxides as well as carbon monoxide and carbon dioxide which are produced from all fires.

The presence of flame retardant in PU decreases significantly the emission of toxic smoke during the degradation of the polymer. This have to be pointed out because statistics clearly demonstrate that the smoke and toxic gases rather than fire itself are the prime killers in fires. In particular, the addition of APP limits the emission of toxic gases such as HCN or CO and the optical density of smoke is particularly decreased. The presence of APP also increases the amount of residual char. EG limits the emission of toxic gases but in lower proportion than APP. However, smoke and soot are sharply decreased and the char is increasing. We have also observed that the nature of the toxic gases is similar for PU and PU/EG coatings while PU/APP leads to a more complex mixture of gases

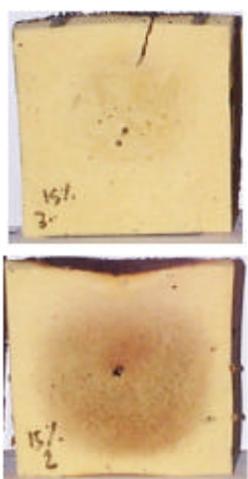


Fig. 2 : Picture of the backside for the formulation a) PU/EG 15wt.-% and b) PU/APP 15wt.-%

Thermal degradation of the polyurethane coatings

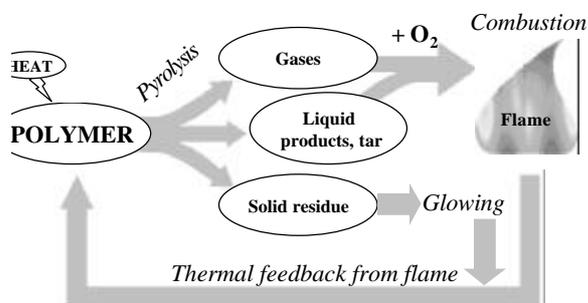


Fig 3. Schematic representation of flaming combustion

The fire performance of materials is directly linked with their mechanism of decomposition while it is not the polymer itself which burns but it is the gaseous products of degradation. So, the mechanism of degradation of polymers is an important task of investigation. As illustrated in Fig. 3, pyrolysis and thermo-oxidative degradation are common combustion processes. Consequently, a comparison of thermal degradation products from a flame with those from an inert atmosphere can provide an improved understanding of combustion processes.

This part investigates the decomposition of the PU coating and of the fire retarded PU coatings using several techniques and in particular the thermal volatilisation analysis (TVA) and the thermogravimetric analysis (TGA). Moreover, a pyrolysis unit has been used in order to study step by step the mechanism of degradation of the coatings. Products of degradation have been analysed by infra-red analysis.

First, the mechanism of degradation of pure PU is investigated. The results show that the first step of the degradation of PU consists of the reverse of the reaction of polycondensation in which it is formed leading to the formation of alcohol and isocyanate groups in agreement with the literature data [24]. The isocyanate from depolymerization and the unreacted original isocyanate which are very reactive at degradation temperature dimerize with evolution of carbodiimide and CO_2 . Carbodiimide should further react, similarly to what proposed in the literature for water [24], with alcohol to give substituted urea by the reaction. Since polyols freed by depolymerisation are bifunctional, they lead to crosslinking, and consequently to a decrease of the degradation rate for $T > 400^\circ\text{C}$. Then, during the second step of the degradation the total decomposition of the carbonyl containing structure apart from urea bonds (i.e. residual urethanes, esters...) occurs. In the last step of degradation, when the material degrades slowly, the urea bonds decompose leading to the formation of a charred carbonaceous structure in which urea groups have disappeared possibly by decomposition to nitriles.

In presence of APP, the degradation of the PU begins at lower temperature than the degradations of PU and APP. It suggests that PU and APP react first. An acceleration of the depolycondensation reaction has already been proposed due to acid catalysis by the phosphoric acid [24]. On the other hand, the interactions between the polymeric matrix and the additives reveals the formation of a larger quantity of high temperature residue in presence of APP mainly attributed to cross-linking reactions. This aspect seems very interesting in terms of fire retardancy. In fact, a reaction in the condensed phase occurs which stabilises the residue in the high temperatures range. Consequently, the degradation of the material is lower and the flame resistance of the material increases.

The mechanism of degradation of expandable graphite (EG) has been first investigated. Indeed, either if a lot of patent relating the great potential of expandable graphite exists, very few studies on the mechanism of degradation of this additive have been published. The graphite structure consists of layers of hexagonal carbon structures within which a chemical compound (e.g. H_2SO_4) can be intercalated (Fig. 4). It is shown the thermal expansion is due to gases evolved in the redox reaction between H_2SO_4 and the graphite leading to CO_2 and SO_2 .

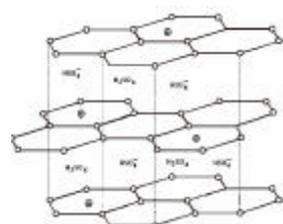
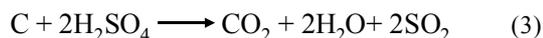


Fig 4. Structure of H_2SO_4 graphite acid salt.

The addition of EG in the PU does not lead to an important modification of the thermal stability under oxidative atmosphere. However, the pyrolysis is slightly modified. In particular, a limited weight loss takes place between 380 and 470°C due to oxidation and fragmentation of the polymer by H_2SO_4 of EG. This leads to a modification of the components of the condensable fraction. However, the resulting charred residue is not modified by the presence of graphite and its amount at 800°C is comparable.

Chemical approach of the carbonisation process

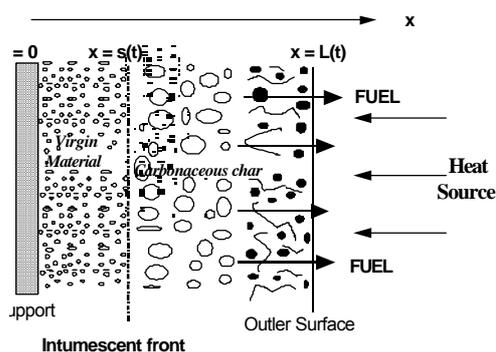


Fig 5. Intumescence model

Intumescent systems provide flame retardancy properties by developing a carbonaceous shield (Fig. 5) which provides a protection to the material. The shield limits the heat transfer to the substrate. The solid formed is a multi-cellular foam which depends on the kind of additives used and the part played by the polymeric matrix in the intumescence process [23]. The efficiency of the intumescent system is directly linked with the chemical structure of the char developed during the degradation. Its aromatic behavior is particularly important.

In this part, the carbonisation process is analysed considering the chemistry of the coatings. Thermal treatment at characteristic temperatures have been carried out and the resulting residues are analysed using several spectroscopic tools and in particular the nuclear magnetic resonance (RMN), infra-red (IR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photo-electron spectroscopy (XPS), electron spin resonance (ESR).

Polyurethane is a char forming polymer. In fact, when degrading, a carbonaceous layer is formed at the surface of the material. We demonstrated that this layer is formed by condensed polyaromatic species. At higher temperature, oxydation and condensation of the structure occurs. The amount of nitrogen which is trapped in the carbonaceous structure is relatively large. This may be explained by the formation, during the carbonisation process of hetero-cycles which condense at higher temperature.

Regarding the results concerning the PU/APP, we may explain why the carbonaceous layer forms from PU/APP has fire retardant properties of interest. The role of APP is clearly demonstrated by the spectroscopic study of the residues obtained by isothermal treatment at characteristic temperatures. The formation of a phospho-carbonaceous structure via reaction between the polymer and the additive stabilises the material and therefore favours the fire-proofing properties. It has been demonstrated that this structure is sensitive to hydrolysis. Moreover, we have demonstrated that the nitrogen from APP participates to the formation of the carbonaceous layer. Stable nitrogenated structure, such as pyridine, are formed during the carbonisation process. Finally, the intumescent material containing APP is strongly paramagnetic, particularly at 450°C , compared with the virgin polymer. This aspect seems very interesting because it suggests that if the intumescent shields become paramagnetic on treatment with a flame, the free radical formed in the structure may react with the degradation gases evolved and/or the radical species arising from the scission of the polymer chains and so, may via radical reactions, trap polymer links into the carbonaceous structure.

In a third part, spectroscopic analyses of the carbonaceous shield versus heat treatment temperature confirms that EG and the matrix seem to degrade independently. As a consequence, the carbonisation process for PU/EG is close to the one of pure PU. When the temperature increases, a low paramagnetic and aromatic structure is formed. On the other hand, it has been shown that only part of the intercalation acid participate to the expansion phenomenon. So, expansion does not occur layer by layer, but occurs at random in the material and the cristallinity of the material is partially preserved at high temperature. It seems, therefore that the fire retardant mode of action of EG results more from a physical phenomenon than from a chemical one.

Physical approach of the carbonization process

Since the intumescent shield consists in a mixture of a solid (char) and a liquid phase (tar), the importance of the visco-elastic properties of this layer is an evidence [24-27]. Investigation of the rheological parameters versus temperature or strain gives important information on the fire performance particularly on the intumescence process of various materials. When the temperature increases and under a strain effect, the material may either deform or split. In the case of cracks formation, the material rapidly degrades via oxygen diffusion and mass/heat transfer between the virgin material and the flame in degradation conditions. Consequently, when formed the charred layer to be effective, has to get out of shape without cracks formation in order

to preserve the protective character of the carbonaceous shield. Moreover, the mechanical destruction of the intumescent char is also an important task of investigation. If a char has good structural, morphological and heat insulative properties but is easily destroyed under a mechanical action, its efficiency is totally lost [27]. On the other hand, analysis of the surface of the sample is an interesting task of investigation while it enables to characterise the degradation of the intumescent protective layer.

This study investigates the rheological and mechanical destruction properties of the protective charred layer resulting from PU/APP and PU/EG thermoset coatings. Because these layers are chemically different, it is of interest to investigate and to compare the rheological behaviour of the carbonaceous shields formed from PU/APP and PU/EG and to correlate this behaviour with the fire retardant performance of the coatings.

In addition with the spectroscopic study, this study enables to better understand the fire retardant action of APP and EG in PU coating. As it was previously assumed, the modes of action of both additives are different. In the case of PU/APP, the carbonaceous layer is not expanded but presents a visco-elastic behaviour which ensures the fire protection in a large range of temperature. Indeed, in fire conditions, the deformation of the shield occurs rather than cracks formation this limits heat and mass (oxygen as well as fuel) transfer between the virgin polymer and the flame. It results in fire performance of interest. In the case of PU/EG, the carbonaceous shield is very thick and composed of degraded matrix and worms of graphite. This layer is a low density material trapping large amount of gases. It results in a layer of low thermal conductivity which is consequently efficient in terms of fire retardancy. Moreover, the expansion occurs very rapidly and may consequently suffocate the flame. Consequently, a smothering action can also be proposed in the mechanism of FR action of EG.

Surface analyses of the surface of the coatings after heat treatment are in good agreement with previous results. Indeed, cracks are presented on the surface in the case of PU whereas large domains of deformation are observed for PU/APP coating. In that case, "hills and valleys" topography is observed. So, it confirms that the rheological properties of the char enable deformation rather than cracking of the surface which favours the fire retardant performance. In the case of PU/EG coating, the structure of the surface is mainly composed of expanded graphite flakes (Fig. 6) embedded in degraded matrix of PU.



Fig. 6 : Expanded worm of graphite



Conclusion

The objectives of this study were:

- the improvement of the fire behaviour of a rigid polyurethane (PU) foam applying on it an intumescent coating, which consists of an intumescent flame retardant dispersed in a PU resin,
- the understanding of the mechanism of fire retardancy of the efficient systems previously developed.

In a first part, the efficiency of ammonium polyphosphate (APP) and of expandable graphite (EG) is shown according to several fire testing. Analysis of gases generated under various thermal decomposition conditions of PU and fire retarded (FR) PU coatings shows that the addition of APP or EG enables to decrease the emission of toxic compounds such as CO or HCN.

In a second part, the effects of EG or APP on the mechanism of degradation of PU have been investigated. Interactions between PU and APP occur during the decomposition of the system leading to the formation of a high temperature stable residue. At the contrary, the thermo-oxidative degradation and the pyrolysis of PU are not affected by the presence of EG.

In a third part, the carbonisation process has been analysed considering the chemistry of the coatings. In presence of APP, a stable phosphocarbonaceous structure is formed at high temperature and the char is strongly paramagnetic. Spectroscopic analysis of the residues of PU/EG resulting from each steps of the development of the intumescence shows that the structure of the char is similar for PU and PU/EG and consists in a carbonaceous polyaromatic structure.

In a last part, physical characterisation of the charred structure resulting from the degradation of PU and FR-PU coatings is carried out. For PU/APP, the carbonaceous layer presents a visco-elastic behaviour, which ensures the fire protection. Indeed, in fire conditions, deformation of the shield occurs rather than cracks formation. By this way, the heat and mass transfers between the flame and the polymer are limited. In the case of PU/EG, a very thick layer is obtained. This layer combines low density and presumed heat insulative properties, which enables to impart fire performance of interest to the coating.

According to these results, several way of investigation may be considered.

In particular, while thermal protection is the main purpose of intumescent materials, a model could be developed to study the effects of intumescence on heat transfer to the underlying surface. This model should enable to anticipate the fire performance of a system according to its physical and chemical parameters.

On the other hand, the investigation of the adhesion between the coating and the substrate could be interesting. In fact, to be effective, the intumescent shield has to be linked to the polymer.

Finally, following to the recent event of the 11st of September which occur in the United State, the interest of fire protective coatings have been demonstrated. Application of the coatings developed in this study for other substrate such as steel could be envisaged.

Bibliographie

1. *The ICI Polyurethanes Book - 2nd Ed*, G Woods Ed., Wiley Pub., Chichester (1990).
2. AJ Papa, *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, WC Kuryla et AJ Papa Eds., Marcel Dekker Inc. Pub, New York, pp. 1-133 (1975).
3. P Bulman, J Reynolds, *NIST will lead study on dangers of fire smoke*, NIST 99-11 Gaithersburg (1999).
4. MM Birky, BM Halpin, YH Caplan, RS Fisher, JM McAllister, *Fire Mater.*, 3:211-217 (1979).
5. WD Woolley, *J. Macromol. Sci., Chem. A*, 17(1):1-33 (1982).
6. SM Lomakim, GE Zaikov, *New Concepts in Polymer Science*, Ecological Aspects of Polymer Flame Retardancy (1999).
7. G Camino, MP Luda, L Costa, *Chemical Industry and Environment*, Vol. I, General Aspects – Risk Analysis, J Casal, Ed., 221-227 (1993).
8. HL Vandersall, *J Fire and Flammability*, 2:97-140 (1971).
9. G Camino, Actes du 1^{er} colloque francophone sur l'ignifugation des polymères, Saint Denis (France), 17-18 Septembre 1985.
10. R Delobel, N Ouassou, M LeBras, JM Leroy, *Polym Deg and Stab*, 23:349-357 (1989).
11. S Bourbigot, M Le Bras, R Delobel, R Decressain, JP Amoureux, *J Chem Soc, Faraday Tran.*, 92(1):149-158 (1996).
12. C Siat, S Bourbigot, M Le Bras, *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, M. Lewin Ed., BCC Co. Pub., Norwalk, , Vol. 7, pp. 318-xxx (1997).
13. G Camino, MP Luda, *Fire Retardancy of Polymers - The Use of Intumescence*, M Le Bras, G Camino, S Bourbigot, R Delobel, Ed., The Royal Society of Chemistry Pub., Cambridge, pp. 48-63 (1998).
14. P Penszek, R Ostrysz, D Krassowski, *Flame Retardants 2000*, London, England, 8-9th Feb., pp. 105-111 (1999).
15. DW Krassowski, DA Hutchings, SP Quershi, *Fire Retardant Chemicals Association*, Fall Meeting, Naples, Florida, pp. 137-146 (1996).
16. DW Krassowski, BM Ford, *Fire and Materials Conference*, San Antonio, Texas (1997).
17. F Okisaki, *Fire Retardant Chemicals Association*, Spring Meeting, San Francisco, California, 11-24 (1997).
18. M Goto, Y Tanaka, F Koyama, *European patent EP 0 824 134 A1* (1997).
19. R William, H Bell, *US patent 2 168 706 A* (25/06/1986).
20. U Heitmann, *European Patent EP 0 450 403 A3* (1992).
21. RWH Bell, *GB patent 2 168 706A* (1986).
22. N Grassie, M Zulfiqar, *J of Polymer Sc Polymer Chemistry Edition*, 16:1563-1574 (1978).
23. S Bourbigot, M Le Bras, R Delobel, P Bréant, JM Trémillon, *Polym Deg & Stab*, 54:275-287 (1996).
24. A Antanov, E Potapova, T Rudojova, I Reshetnikov, N Zubkova, M Tuganova, NA Khalturinskij, *Fire Retardancy of Polymers - The Use of Intumescence*, M Le Bras, G Camino, S Bourbigot, R Delobel, Ed., The Royal Society of Chemistry Pub., Cambridge, pp. 290-303 (1998).
25. AA Berlin, NA Khalturinskij, I Reshetnikov, MY Yablokova, *Fire Retardancy of Polymers - The Use of Intumescence*, M Le Bras, G Camino, S Bourbigot, R Delobel, Ed., The Royal Society of Chemistry Pub., Cambridge, pp. 104-112 (1998).
26. IS Reshetnikov, MY Yablokova, EV Potapova, NA Khalturinskij, VY Chernyh, LN Mashlyakoskii, *J. Applied Polymer Sc.* 67:1827-1830 (1998).
27. IS Reshetnikov, AN Garashchenko, VL Strakhov, *Adv Technol*, 11:392-397 (2000).
28. M Le Bras, M Bugajny, JM Lefebvre, S Bourbigot, *Polym Int*, 49:1115-1124 (2000).
29. M Bugajny, M Le Bras, S Bourbigot, *Fire and Materials*, 23:49-51 (1999).
30. F Carpentier, S Bourbigot, M Le Bras, R Delobel, *Polym Int*, 49:1216-1221 (2000).
31. G Marosi, G Bertalan, P Anna, I Ravadits, S Bourbigot, M Le Bras, R Delobel, *Recent Advances in Fire Retardancy of Polymeric Materials Vol. 12*, M Lewin, Ed., BCC Inc. Pub., Norwalk, pp. xxx-xxx (2001).