

neAlep 156118

Thèse

Présentée à

l'université des sciences et technologies de Lille

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : chimie organique et macromoléculaire

par

Edwige LECOEUR

Ingénieur ENSAIT

**Etude de nouveaux retardateurs de flamme
pour étoffes cellulosiques : formulations,
procédés, caractérisation et durabilité**



Soutenu le 19 décembre 2002

jury :

René DELOBEL	président et codirecteur de thèse
Lan TIGHZERT	rapporteur
Alain CRESPIY	rapporteur
Serge BOURBIGOT	examineur et directeur de thèse
Isabelle VROMAN	examineur
Bernard THULLIER	examineur industriel

Ce travail a été mené au sein de la société **FEUTRIE S.A.** à Sailly sur la Lys (Pas-de-Calais) en collaboration avec l'ENSAIT à Roubaix, l'ENSCL à Villeneuve d'Ascq et le CREPIM à Bruay la Buissonnière. Il a entièrement été soutenu et financé par la société FEUTRIE. Ce projet a démarré sous contrat Cifre, subvention qui a couvert les coûts de recherches des organismes collaborateurs.

Je vous remercie Monsieur Thullier, directeur de Feutrie SA. pour la générosité accordée à ce travail au niveau des possibilités de recherches et du financement. Il est peu commun qu'une entreprise de la taille de Feutrie accepte de financer un tel projet sur une durée relativement longue (4 ans). Ce projet a démarré à ma demande sous votre impulsion. Je me souviendrai de la liberté d'action que vous m'avez octroyée, de votre confiance, de votre tolérance lors de la rédaction de ce manuscrit. C'était pour moi aussi un dilemme entre les responsabilités de Feutrie et ce travail que je souhaitais mener à bien.

Je remercie aussi Prof. S. Bourbigot pour son implication dans ce travail, suite à la reprise de la direction de cette thèse après le départ en retraite du Prof. T.M. Lam qui en collaboration avec Prof. R. Delobel ont initié tous deux de manière active cette étude. J'ai apprécié, M. Bourbigot, votre lecture critique et constructive de ce manuscrit. Je pense aussi aux rapporteurs Prof. A. Crespy et Prof. L. Tighzert pour leur lecture approfondie de ce manuscrit.

Je remercie aussi tous les autres participants, à la hauteur de leurs travaux, de leur enthousiasme et de leur sérieux à mener les études et à suivre le projet, de leur disponibilité ou tout simplement de leur aide, qu'elle soit technique ou morale :

Sabine Chlebicki (ENSAIT, analyse thermique), René Delobel (ENSCL, codirecteur de thèse), Vincent Decorte (VD Laboratoire, Liévin, dosage chimique du phosphore), Noël Dubusse (CREPIM, cône calorimètre), Manuela Ferreira (ENSAIT, test Kawabata), les techniciennes du laboratoire de FEUTRIE (test à l'eau, test M, D.P.), TM Lam, Maryline Lewandowski (ENSAIT, test Kawabata), Emmanuel Maes (USTLille 1, RMN ²⁹Si liquide), Bernard Mouchel (USTLille1), M. Maguerre (soutien informatique), M. Mazingarbe, Vincent Noyon (CREPIM, test LOI), Laurent Pankewitch (CREPIM, four tubulaire), Franck Poutch, (CREPIM), Bertrand Revel (USTLille 1, RMN ³¹P, ²⁹Si solide), Isabelle Vroman (ENSAIT), Pierre Watkins (USTLille 1, RMN ¹³C, ³¹P, ¹H liquide).

Et tous ceux qui ont contribué à l'enrichissement de cette étude ou de ma personne, mes parents, et ceux qui m'ont aidée à avancer dans le respect du travail et des personnes.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	1
Nomenclature	5
1.1. Abréviations.....	5
1.2. Définitions.....	6
1.3. Lexique chimique.....	10
Introduction générale	11
1ère partie Etat de l'art sur les procédés d'ignifugation du coton	16
Introduction	17
1. La combustion	18
2. Le coton	19
2.1. Présentation du coton.....	19
2.2. Dégradation thermique et combustion du coton	22
3. L'ignifugation	26
3.1. Définition / généralités.....	26
3.2. Les principes d'ignifugation	27
3.2.1. <i>Phase condensée</i>	27
3.2.2. <i>Phase gaz</i>	30
3.3. Principe d'action appliquée au coton /Ref. 62/, /Ref. 23/, /Ref. 63/.....	31
4. Durabilité	33
5. Les retardateurs de flamme	34
2^{ème} Partie Les retardateurs de flamme du marché textile	36
Introduction	37
1. Présentation des retardateurs de flamme	38
2. Performance au feu	40
2.1. LOI.....	40
2.2. Test au brûleur électrique.....	41
3. Réaction au feu	42
4. Analyses thermiques	52
5. Influence sur les propriétés mécaniques	54
6. Tenue à l'eau	55

6.1.	Performance au brûleur électrique	55
6.2.	Etude du mécanisme de réaction de l'ignilys /Ref. 72/	55
6.3.	Application de résines /Ref. 72/	56
6.3.1.	<i>Résine acrylate de vinyl</i>	57
6.3.2.	<i>Résine PU</i>	57
6.3.3.	<i>Résine mélamine, mélamine formol et DMDHEU</i>	58
6.3.4.	<i>Produit hydrofuge</i>	59
	Discussion et conclusions	60

3^{ème} Partie Etude et développement de formulations à base de guanidine**62**

	Introduction	63
1.	Formulation et caractérisation de la formulation	65
2.	Performance au feu	68
3.	Réaction au feu	68
4.	Stabilité thermique	74
5.	Propriété mécanique du tissu ignifugé	76
6.	Tenue à l'eau	78
6.1.	Performances.....	78
6.2.	Application de résines.....	79
6.2.1.	<i>Formulations et performances au feu</i>	79
6.2.2.	<i>Stabilité thermique</i>	82
6.2.3.	<i>Caractérisation chimique du coton ignifugé par la guanidine phosphatée</i>	84
	Conclusions	88

4^{ème} Partie Etude et développement de formulations à base de alcoxyde de silicone**89**

	Introduction	90
1.	Intérêt des composés contenant du silicium	91
2.	Formulations et caractérisation du bain d'apprêt	95
2.1.	Préparation du bain d'apprêt.....	95
2.2.	Stabilité du bain	96
2.3.	Caractérisation du bain d'apprêt	98
3.	Performance au feu	106

3.1.	APS seul.....	106
3.2.	Influence de l'agent d'acidification	106
3.3.	Influence de la concentration en APS.....	107
3.4.	Influence de la température de traitement de séchage	108
3.5.	Influence du pH d'acidification	111
4.	Réaction au feu.....	117
4.1.	Influence de la température de séchage	117
4.2.	Influence du pH d'acidification de la solution aqueuse 15% (vol) APS + H ₃ PO ₄	117
5.	Stabilité thermique.....	124
5.1.	Influence du pH de la solution aqueuse 15% (vol) APS.....	124
5.2.	Influence de la température de séchage du coton	127
6.	Caractérisation chimique du tissu ignifugé.....	128
7.	Caractérisation physique du tissu ignifugé.....	131
	Conclusions.....	134

5^{ème} Partie Etude des synergies entre la guanidine et les alcoxydes de silicone 136

	Introduction.....	137
1.	Formulations	138
2.	Performance et réaction au feu.....	139
3.	Stabilité thermique.....	145
4.	Résistance à l'eau	146
5.	Caractérisation chimique.....	148
	Conclusions.....	150

Conclusion générale..... 151

Bibliographie 156

	Références normatives.....	169
--	-----------------------------------	------------

Annexe : Partie expérimentale 171

1.	Ressources.....	172
1.1.	Tissus d'analyse.....	172
1.2.	Appareillage.....	172

1.3.	Réactifs	173
2.	Méthodes expérimentales	174
2.1.	Traitement ignifuge du coton.....	174
2.2.	Extraction au permanence.....	174
2.3.	Test de trempage à l'eau	174
2.4.	Test de lavage	175
2.5.	Dosage du phosphore	175
2.6.	Viscosimétrie	175
2.7.	Evaluation Kawabata	175
2.7.1.	<i>Principe</i>	175
2.7.2.	<i>Cisaillement</i>	176
2.7.3.	<i>Etat de surface</i>	176
2.7.4.	<i>Préparation des échantillons</i>	177
2.8.	Analyses spectrométriques.....	177
2.8.1.	<i>Infrarouge à transformée de Fourier</i>	177
2.8.2.	<i>RMN</i>	177
2.9.	Analyses thermiques	178
2.9.1.	<i>Analyse enthalpique différentielle</i>	179
2.9.2.	<i>Analyse thermogravimétrique</i>	179
2.9.3.	<i>Analyse simultanée ATG/DSC</i>	180
2.10.	Test au brûleur électrique.....	180
2.10.1.	<i>Descriptif de l'appareil</i>	180
2.10.2.	<i>Conditions de l'essai</i>	181
2.10.3.	<i>Appréciation de l'aptitude de la tenue au feu</i>	181
2.11.	Détermination du classement M /Ref. 124/	182
2.12.	Indice Limite d'Oxygène	183
2.12.1.	<i>Descriptif de l'appareil</i>	183
2.12.2.	<i>Conduite de l'essai</i>	184
2.13.	Essai au cône calorimètre.....	185
2.13.1.	<i>Principe</i>	185
2.13.2.	<i>Calcul des grandeurs mesurées</i>	185
2.13.3.	<i>Descriptif de l'appareil</i>	189
2.13.4.	<i>Conduite de l'essai</i>	190
2.14.	Four tubulaire	191

Nomenclature

1.1. Abréviations

Les composés chimiques sont identifiés par leur nom courant ou UIPAC

Nous nous référons à la norme NF X 02-006 pour les abréviations courantes.

Abréviations textiles

Nm	numéro métrique (unité de masse linéique des fils la plus couramment utilisée en industrie)
DPn	degré de polymérisation moyen en nombre
TE	taux d'emport
RdB	rapport de bain

Abréviations chimiques

APS	3-aminopropyltriéthoxysilane
diGuaHP	diguandine hydrogène phosphate
GuadiHP	guanidine dihydrogène phosphate
PU	polyuréthane
PAC	polyacrylique
Cell-OH	cellulose
DMDHEU	diméthyloldihydroxyéthylène urée

Abréviations analytiques

TGA	analyse thermogravimétrique
DSC	microcalorimétrie différentielle à balayage
FTIR-ATR	infrarouge à transformée de Fourier, technique de réflexion totale atténuée
DTG	dérivée des données thermogravimétriques
v	vibration de valence d'élongation
pH	potentiel hydrogène

Divers

qsp	quantité suffisante pour
σ_{n-1}	écart-type

Feu

FR	Flame Retardant
rhr	rate of heat release (kW/m ²)
FIGRA	Fire Growth Rate (W/sec)
SMOGRA	Smoke Growth Rate (cm ² /sec ²)
vsp	volume smoke production (m ³ /sec)

Kawabata

G	rigidité de cisaillement (cN/cm.degré)
2HG	moyenne de l'hystérésis de cisaillement à -0.5° et 0.5° (cN/cm)
2HG5	moyenne de l'hystérésis de cisaillement à -5° et 5° (cN/cm)
MIU	valeur moyenne du coefficient de friction
MMD	déviations moyennes du coefficient de friction
SMD	déviations moyennes de la rugosité de surface (mm)

1.2. Définitions

Nous nous référerons à la norme NF G 00-001.

aptitude à l'inflammation

inflammabilité, avec ou sans rayonnement. C'est le temps minimal de contact avec une flamme nécessaire pour entraîner l'inflammation du matériau. Il s'exprime en secondes. Cette inflammation, pour être effective, doit persister au moins 5 secondes. /Ref. 1/

auto-extinguible l'éprouvette représentative prend feu mais s'éteint par la suite.

armure mode d'entrecroisement des fils de chaîne et des fils de trame utilisés pour la réalisation d'un tissu défini dans la norme NF G 00-012 et la norme NF G 00-001.

combustion réaction exothermique d'un combustible avec un comburant, phénomène généralement accompagné d'une émission de flammes et/ou d'incandescence et/ou d'une émission de fumée.

contexture compte de fils en chaîne et compte de fils en trame définie dans la norme NF G 00-001.

débit calorifique quantité d'énergie calorifique dégagée par unité de temps par un matériau lors de sa combustion, dans des conditions d'essai spécifiées.

effet éclair	propagation rapide d'une flamme à la surface d'un matériau sans combustion de la structure de base à ce moment précis.
ignifuge	substance utilisée pour améliorer la résistance à la flamme d'un matériau.
ignifugation non-permanente	présente une permanence dans le temps mais aucune à l'eau ou aux solvants.
ignifugation semi-permanente	est solide à l'eau, aux intempéries et aux nettoyages à sec.
ignifugation permanente	est solide aux lavages.
ignition	état d'un corps en combustion, combustion sans flamme de la partie calcinée pas d'ignition ultérieure c'est-à-dire le tissu ne se consomme pas sans flamme
incandescence	combustion d'un matériau, à l'état solide, sans flamme mais avec émission de lumière émanant de la zone de combustion
incandescence résiduelle	combustion avec incandescence d'un matériau, dans des conditions d'essai spécifiées, persistant après la disparition des flammes ou s'il n'y a pas de flamme, après retrait de la source d'allumage.
inflammabilité	aptitude d'un matériau ou d'un produit à brûler avec production de flammes, dans des conditions d'essai spécifiées
inflammation effective	inflammation persistant pendant au moins 5 sec. après retrait de la flamme d'allumage.
limiteur de flamme	chaleur émise < chaleur du polymère vierge en fin de combustion
Indice limite d'oxygène LOI	concentration minimale en oxygène dans un mélange en oxygène et azote pour permettre une combustion d'un matériau dans des conditions d'essai spécifiées.
numéro métrique	représente le nombre de mètres contenus dans 1 gramme défini dans la norme NF G 00-001.

post-ignition ou post-incandescence

phénomène caractérisé par un rougeoiement ;

il est dû à une oxydation directe du carbone * en oxyde de carbone ou en dioxyde de carbone.

* carbone, formé lors de la décomposition pyrolytique

pouvoir calorifique appelé aussi : **pouvoir calorifique supérieur** (kJ/kg)

énergie calorifique par unité de masse dégagée par la combustion complète du matériau ; l'eau produite est entièrement condensée.

pouvoir calorifique inférieur PCI

appelé aussi "chaleur de combustion"

énergie calorifique par unité de masse dégagée par la combustion complète du matériau ; l'eau produite demeure à l'état de vapeur.

RdB

rapport de la masse de tissu sur le volume de bain.

réaction au feu

- aptitude d'un matériau à alimenter le feu (Centre Scientifique et Technique du bâtiment CSTB).

- comportement d'un matériau qui, dans des conditions d'essai spécifiées, par sa propre décomposition, alimente un feu auquel il est exposé (source GTFI Groupement Technique Français contre l'Incendie).

- s'évalue par la détermination des caractéristiques de comportement au feu d'un matériau : facilité d'inflammation, effet de propagation, fusion, ... (source IFTH Institut Français des Textiles et de l'Habillement).

- critère de détermination du comportement au feu défini comme l'aliment que les matériaux peuvent apporter au développement d'un incendie /**Ref. 2/**.

résistance au feu

- aptitude d'un matériau à assurer sa fonction malgré la présence d'un feu (source CSTB).

- aptitude d'un matériau à conserver pendant une durée déterminée la stabilité, l'étanchéité, l'isolation thermique spécifiées dans un essai normalisé de résistance au feu (source GTFI).

- temps pendant lequel un matériau peut dans un incendie déclaré, continuer à jouer le rôle pour lequel il a été conçu (les textiles ne sont pas concernés) (source IFTH).

- critère de détermination du comportement au feu défini par le temps

pendant lequel les matériaux peuvent jouer leur rôle en toute sécurité dans une construction sous l'action d'un incendie. /Ref. 2/

retardateur de flamme

appellation des ignifuges présentant les caractères suivants :

- temps d'ignition du matériau ignifugé est supérieur à celui du matériau non ignifugé.
- chaleur émise = celle du polymère vierge.

rémanence de flamme, de l'incandescence

flamme, incandescence subsiste après extinction de la cause.

résine thermodurcissable

polycondensation à l'intérieur du domaine amorphe de produits chimiques à bas poids moléculaire ; peu de liaisons entre le polycondensat et la cellulose.

résine réactive

réticulation de la cellulose par réaction entre les groupements –OH de la cellulose et les groupements réactifs du réticulant avec formation de liaisons atomiques stables entre les différentes molécules de cellulose.

résistance à la flamme

propriété d'un matériau par laquelle la combustion avec flammes est ralentie arrêtée ou empêchée, avec ou sans retrait de la source d'ignition /ASTMD-123/.

taux d'emport

rapport de (masse de tissu foulardé – masse de tissu sec) sur la masse de tissu sec.

temps d'ignition

temps nécessaire pour déclencher une combustion entretenue avec ou sans flamme.

textile inflammable

textile combustible qui brûle avec une flamme /ASTMD-123/.
textile qui brûle après l'exposition à une source de chaleur et qui continue à brûler sous des conditions normales jusqu'à ce qu'il soit consumé /Ref. 3/.

textile retardateur de flamme

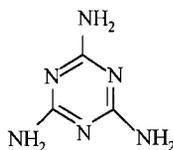
textile qui s'enflamme ou non après exposition à une source de chaleur. S'il s'enflamme, il brûle ou fond pendant un laps de temps court après retrait de la source d'ignition ou s'éteint /Ref. 3/.

vitesse de propagation de flamme

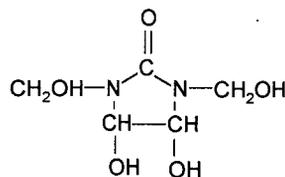
distance parcourue par la flamme par unité de temps, exprimée en mm/sec /Ref. 1/.

1.3. Lexique chimique

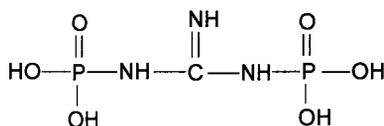
mélamine



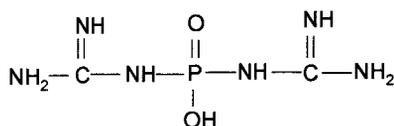
DMDHEU



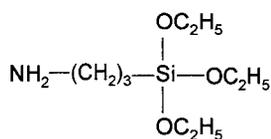
GuaDiHP



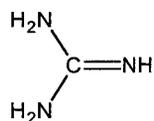
diGuaHP



APS



guanidine



Introduction générale

Le feu représente un des plus graves dangers pour l'homme. 5000 personnes sont tuées par an par le feu en Europe (source : Gary Stevens, Polymer Research Centre, University of Surrey, UK, EFRA General Assembly, Brussels, 28 March 2001). Dans l'histoire de la chimie, le feu a occupé une place particulière. C'est la manifestation tangible d'une réaction chimique. Il y a réaction d'oxydation (combustion) entre l'oxygène de l'air et un matériau. Une partie de l'énergie contenue dans les molécules constitutives de la matière qui brûle apparaît sous forme de chaleur. Jusqu'au 18^{ème} siècle, il manque la découverte de l'oxygène pour expliquer la combustion. Au 18^{ème} siècle, un nouveau vocable naît pour désigner l'élément feu : la phlogistique. Mais ce sont encore les concepts des alchimistes qui prédominent dans l'interprétation des phénomènes de feu.

La théorie de la combustion se dégage dès la découverte de l'oxygène au 19^{ème} siècle /**Ref. 4**/. Le processus de la naissance et du développement d'un feu a pu être établi de manière formelle. Le feu survient lorsqu'une source d'ignition (une allumette, une cigarette, un réchaud ou un calorifère par exemple) est mise en présence d'un produit inflammable tel un siège, un mur ou une feuille de papier. La chaleur fournie par la source est alors susceptible de briser des liaisons chimiques dans le matériau, générant (via un processus généralement endothermique) de petits fragments qui se vaporisent. Si la température est suffisamment élevée, ces fragments réagissent avec l'oxygène de l'air pour produire plus de chaleur. Une partie de cette chaleur est rétrocedée par des processus radiatifs ou convectifs à la source de combustible, y maintenant le processus de fragmentation de chaînes et contribuant ainsi à alimenter la flamme. Ce processus d'inflammation est une menace à la vie et aux biens. La maîtrise scientifique de ce phénomène amène les découvertes de nouveaux procédés d'ignifugation.

Les premiers procédés d'ignifugation relevaient de l'empirisme. Les égyptiens utilisaient des produits minéraux tels que des argiles pour rendre certains tissus de coton résistant au feu. Durant le siège du Pyrhée, des solutions d'alun (sulfate double d'aluminium et de potassium) furent utilisées pour rendre le bois des tours résistant au feu. La compréhension du mécanisme de combustion de la cellulose a permis d'élaborer les procédés actuels. En 1735, l'anglais Obadjah Wyld prit un brevet relatif à l'apprêt ignifuge de tissus cellulosiques ; son procédé consistait à traiter les étoffes avec des solutions aqueuses d'alun, de sulfate de fer et de borate

de sodium. Presque un siècle plus tard, en 1820, Gay-Lussac recommanda d'imprégner le lin et le jute de solutions de sulfate d'ammonium, de chlorure d'ammonium et de borate de sodium. Ces deux systèmes fournissent un bon effet en réduisant l'inflammabilité et la combustibilité, mais ils s'éliminent à l'eau. D'autre part, ils présentent l'inconvénient de nécessiter de grandes quantités de produits pour une action efficace si bien que les propriétés textiles s'en trouvent modifier (toucher).

Entre 1930 et 1940, un nouveau pas était franchi dans l'apprêt ignifuge solide aux intempéries de tissus cellulosiques lourds, par l'emploi d'oxydes de métaux - avant tout de l'oxyde d'antimoine - que l'on fixait uniformément sur la surface du tissu au moyen de paraffines chlorées ou de polymères riches en chlore. Pendant la deuxième guerre mondiale, ces apprêts prirent une grande importance dans la fabrication de tentes et de bâches. Ce procédé présente cependant l'inconvénient d'alourdir le tissu d'environ 50 %, d'abaisser la perméabilité à l'air, de voiler les tons corsés, de présenter un risque de dégagement de dioxine chlorée. Des apprêts lourds de ce genre sont évidemment incompatibles avec les tissus destinés au vêtement, à la décoration et à l'usage ménager. Puis vinrent des procédés d'ignifugation permanente applicables à des divers supports : l'habillement, l'ameublement, ... /Ref. 5/, /Ref. 6/.

Sur le plan commercial, l'ignifugation présente un intérêt certain. Sur le plan de la sécurité des usagers, les textes imposent des normes. En France, le classement M est exigé pour les ERP Etablissements Recevant du Public. Dans les pays anglo-saxons, les vêtements de nuit ou d'intérieur ont des exigences propres /Ref. 7/, /Ref. 8/. Les performances de l'ignifugation sont estimées différemment suivant le marché concerné ou le pays. Il suffit de se référer au nombre effréné de méthodes de contrôle pour imaginer l'étendue du problème /Ref. 9/, /Ref. 10/, /Ref. 11/ – qu'il s'agisse de normes nationales différentes pour chaque pays, de normes propres aux constructeurs (Renault, SNCF), aux marchés (ERP, vêtement de protection). Une harmonisation de tests au niveau européen est actuellement en cours.

En France, le secteur textile est sollicité dans le domaine des tissus retardateurs de flamme en ameublement dans le secteur ERP : tentures de salles d'exposition, revêtement de siège par exemple.

L'ignifugation des textiles s'inscrit dans le domaine de la protection passive contre l'incendie. Elle a pour objet de retarder le départ de l'inflammation des textiles exposés à une source thermique ou directement à une flamme, d'en retarder ou d'en éviter le développement et la

propagation puis d'éviter la post combustion. Ce comportement au feu du textile est caractérisé grâce à des essais de réaction au feu normalisés qui dépendent de l'utilisation finale du tissu. [Pour les tissus en application dans les ERP, il s'agit du test au brûleur électrique, associé ou non à l'épiradiateur et à la mesure de la vitesse de propagation].

Le retardateur de flamme est soit inclus dans la fibre (c'est-à-dire réagit sur lui-même pour former un polymère qui se loge dans les interstices de la fibre), soit lié chimiquement à la fibre. /Ref. 9/, /Ref. 10/

Quatre stratégies sont possibles :

- conception de la molécule, intrinsèquement retardatrice de flamme (fibre de verre, fibre aramide, PVC, PBO, M5 /Ref. 12/) /Ref. 13/ ;
PVC : polychlorure de vinyl ; M5 : poly[2,6-diimidazo[4,5-b:4',5'-e]pyridinylene - 1,4 (2,5-dihydroxy)phenylene ou PIPD ; PBO Zylon® : poly(p-phenylene-2,6-benzobisoxazole
- modification chimique ou physique de la molécule (trévira CS, viscose modifiée /Ref. 14/, viscose Visil /Ref. 15/, /Ref. 16/) ;
- ajout d'additifs fixés par substantivité (pour les fibres cellulosiques), les possibilités peuvent être les dérivés alkylphosphonamidé (Pyrovatex, Ciba; Aflammit KWB, Thor; Flacavon WP, Schill & Seilacher); Les sels condensés tetrakis (hydroxy méthyle) phosphonium (Proban, Rhodia (Albright and Wilson); Aflammit P, Thor) ;
- création d'un composite (enduction /Ref. 17/, nanocomposite /Ref. 18/, /Ref. 19/, /Ref. 20/, /Ref. 21/, /Ref. 22/).

La question de la durabilité à l'entretien peut se poser pour les deux dernières stratégies citées, sauf pour les nanocomposites.

Dans le secteur textile, le coton est très largement employé car il présente de nombreux atouts d'esthétique et d'utilisation pour le consommateur. C'est une fibre naturelle présente dans de nombreuses applications textiles : habillement, linge de maison et ameublement. Son utilisation très diversifiée est due à sa facilité de production, son faible coût, son confort, son tomber. Mais le coton présente l'inconvénient d'être facilement inflammable. Des traitements d'ennoblissement peuvent rendre le coton retardateur de flamme. L'effet FR peut être demandé solide ou non aux lavages ménagers et/ou aux trempages à l'eau en fonction du marché. Deux procédés sont envisageables pour la rendre retardatrice de flamme : par enduction ou par apprêtage chimique. Ce travail se place dans cette seconde stratégie appliquée à une fibre naturelle : le coton.

Les qualités qu'on peut attendre d'un apprêt retardateur de flamme sont :

- conserver les propriétés retardatrices de flamme lors des épreuves de solidités (lavage, eau, ...)
- ne pas altérer les propriétés mécaniques de la cellulose (résistance à la traction, à la déchirure, à l'abrasion)
- ne pas affecter le coloris, ni ses solidités
- ne pas être toxique pour l'homme, pour l'environnement
- conserver le toucher du tissu
- être économiquement rentable
- être transposable aisément industriellement

Ce mémoire se propose d'étudier de nouvelles molécules à propriétés retardatrices de flamme pour fibres cellulosiques. Elles devront en outre, permettre de conserver à l'étoffe ses propriétés de résistance aux lavages ménagers et/ou industriels. Le procédé d'apprêtage choisi est l'application par foulardage/séchage. Les retardateurs de flamme mis en jeu dans ce travail sont à base de phosphore et d'azote. L'efficacité des composés phosphorés est due à sa capacité de déshydratation et de formation de carbone /**Ref. 23**/. Ceci explique que l'activité diminue si la teneur en oxygène du polymère diminue. Avec environ 2 % de phosphore, les fibres cellulosiques sont rendues retardatrices de flamme, contre 5 à 15% pour les polyoléfines /**Ref. 24**/. Les composés azotés seuls n'apportent pas de propriétés retardatrices au feu. Ils contribuent à améliorer la réactivité du phosphore envers les hydroxyles de la cellulose /**Ref. 23**/.

La première partie du mémoire est consacrée à une étude de l'état de l'art des procédés d'ignifugation des matériaux cellulosiques, et en particulier du coton. Après avoir rappelé les différents mécanismes d'ignifugation, nous étudierons et discuterons les stratégies proposées dans la littérature et les brevets.

De nombreuses formulations ont été publiées dans la littérature scientifique et sont proposées sur le marché. L'objectif de la seconde partie du mémoire sera de se positionner par rapport aux retardateurs de flamme du marché textile. Les propriétés « retard au feu » de ces derniers ainsi que leur résistance à l'eau sur une étoffe de coton seront évaluées à l'aide de tests normalisés. Les performances seront comparées et discutées par rapport à une formulation originale commercialisée sous le nom d'ignilys. Finalement, différentes approches pour apporter une résistance au lavage du retardateur de flamme ignilys seront tentées.

De nouvelles molécules organiques seront testées comme retardateurs de flamme pour concurrencer les FR commerciaux au niveau de leur performance au feu, de leur permanence et de leur développement de fumées : la guanidine phosphatée et l'aminopropyltriéthoxysilane. Les troisième, quatrième et cinquième parties du mémoire concernent le développement de formulations à base de guanidine et d'alcoxydes de silicones. Ces produits présentent l'avantage d'inclure dans leur formule chimique des éléments favorables aux propriétés retardatrices de flamme (l'azote et le phosphore pour la guanidine, la silice pour l'APS). La réaction au feu des formulations sera étudiée à l'aide d'un modèle feu (la calorimétrie par consommation d'oxygène) simulant les conditions d'un incendie. Elle sera complétée par une étude de la dégradation thermique des formulations. La résistance au lavage des étoffes de coton FR sera ensuite évaluée par des tests normalisés. La caractérisation des formulations FR et leur aptitude à la résistance au lavage sur des étoffes de coton seront finalement menées en utilisant différentes techniques spectroscopiques.

1ère partie

Etat de l’art sur les procédés d’ignifugation du coton

Introduction

Historiquement la synthèse de matériaux retardateurs de flamme a précédé la compréhension du mécanisme du feu. Elle date du 17^è siècle en Europe avec le traitement des tentures des théâtres parisiens en 1638 et le tissage des matériaux textiles pour vêtements incombustibles à Oxford en 1684. Les travaux de Gay Lussac réalisés au début du 19^è siècle sur la carbonisation non naturelle de la cellulose en présence d’acide orthophosphorique relèvent de cette approche /**Ref. 25**/.

Cette partie présente les principes de l’ignifugation des matériaux et un état de l’art de l’ignifugation dans le marché textile. Dans un premier temps, nous expliquerons le mécanisme général de la combustion et son application au coton. Puis la structure physique et chimique du coton sera présentée, ainsi que ses propriétés et en particulier ses propriétés au feu. Le mécanisme d’inflammation du coton étant alors compris, nous pourrons enfin analyser les moyens d’action pour enrayer sa combustion ainsi que les produits et procédés mis à la disposition de l’industrie textile en essayant de dégager dans chaque cas leurs avantages et leurs inconvénients. L’influence des produits chimiques d’une poudre à laver commerciale et des ions de l’eau, sur la permanence du FR sera présentée et discutée.

1. La combustion

Les 3 éléments en présence dans une combustion sont

- le combustible = le polymère
- le comburant = oxygène de l'air
- l'énergie = flamme, étincelle ou flux thermique

La combustion se déroule en quatre étapes.

L'échauffement correspond à l'élévation de la température du matériau par une source d'énergie externe (flamme, flux thermique, étincelle). Cette élévation est fonction de l'intensité de la source de chaleur et des caractéristiques physico-chimiques du matériau et en particulier ses caractéristiques thermiques (conductivité thermique et chaleur spécifique)

La dégradation : rupture des liaisons au-delà d'une température critique avec dégagement des produits gazeux. Il y a dépolymérisation et formation de radicaux pouvant conduire par réaction chimique à des molécules organiques de bas poids moléculaires inflammables.

L'inflammation : les produits gazeux s'enflamment avec O₂ et la source de chaleur ; elle dépend de la composition des produits gazeux qui se forment au cours de la dégradation et aussi de la vitesse de formation de ces gaz.

La propagation est due à une auto alimentation de la combustion. La combustion continue tant qu'il y a suffisamment d'énergie pour maintenir la décomposition du matériau qui génère la production de gaz combustibles.

Edel explique le mécanisme de combustion de la cellulose ainsi : /**Ref. 26**/

Lorsqu'une source intense de chaleur est approchée d'un échantillon de cellulose, il y a dégradation brutale de la cellulose. Cette **pyrolyse** de la cellulose entraîne la formation de matières organiques volatiles qui se trouvent à haute température au voisinage de la cellulose décomposée et en présence de l'oxygène de l'air. **L'oxydation** se déclenche alors spontanément et sa manifestation visible est la flamme. La combustion est démarrée. Cette flamme communique à la cellulose non encore détruite d'importantes quantités de **chaleur**. Le processus de décomposition pyrolytique de la cellulose peut alors se continuer ce qui fournit un nouvel aliment à la flamme, contribuant ainsi en l'absence même de la flamme d'allumage, au maintien autonome de l'ensemble des phénomènes qui s'enchaînent (Figure 1-1).

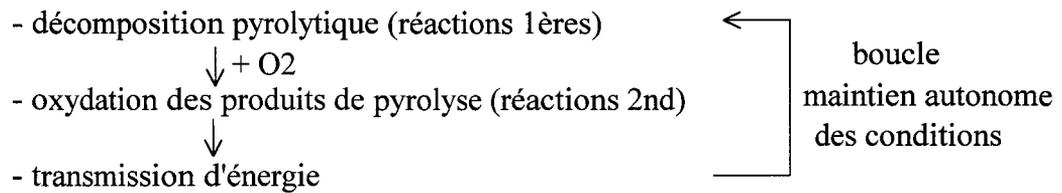


Figure 1-1 Le cycle de la pyrolyse /Ref. 9/

Dans le cas d'un matériau polymère tel que la cellulose, les mécanismes de combustion peuvent donc être décrits comme suit /Ref. 27/, /Ref. 18/:

- L'augmentation de température entraîne la coupure des chaînes macromoléculaires et la déshydratation du polymère. L'apport d'énergie vient de la flamme qui est elle-même alimentée par les gaz inflammables produits par la dégradation thermique. (Modèle de Féimore).
- Les réactions d'oxydation ont lieu en phase condensée (au niveau du polymère) et en phase gazeuse (au niveau de la flamme).

Donc le polymère subit à la fois une dégradation thermique (endothermique) et des réactions de thermooxydation (exothermique). La phase gazeuse subit, elle, des réactions d'oxydation. Les substances issues de la pyrolyse et qui se trouvent en présence de l'oxygène de l'air, s'oxydent selon des réactions radicalaires. Les radicaux responsables de la propagation de la flamme sont OH·, H·, O·

2. Le coton

2.1. Présentation du coton

Le coton est une fibre d'origine végétale, dont la principale est issue des graines de Gossypium /Ref. 28/. Une vue de la section transversale du coton est présentée sur la figure 2-1/Ref. 29/.

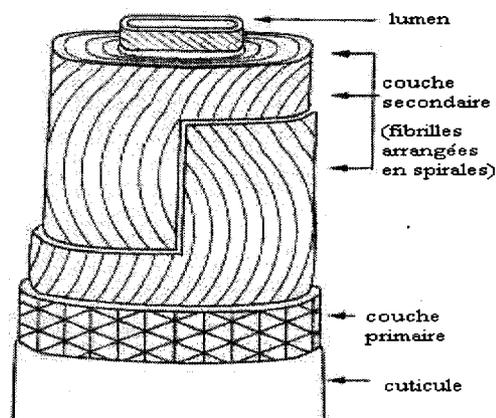


figure 2-1 Structure d'une fibre de coton

On distingue :

- la cuticule qui contient les pectines et les matières protéiniques, épaisseur 0,25 μm
- la couche primaire : 50% de la cellulose + pectines + matières protéiniques + cires, épaisseur : 0,50 μm
- la couche secondaire : composée d'une couche externe S1 et d'une couche interne S2. S2 représente 95% en masse de la fibre ; épaisseur : 4 à 5 μm ; structure fibrillaire en lamelles, le nombre de lamelles est relié au nombre de jours de croissance ; S2 est responsable des propriétés mécaniques et du gonflement.
- le lumen ou couche S3 : canal dans le centre de la fibre.

Le coton est caractérisé par sa longueur, sa résistance, sa finesse, sa maturité, son indice micronaire, sa couleur, son taux de reprise. /Ref. 28/, /Ref. 30/

La section du coton a une forme en haricot, avec des densités fibrillaires plus ou moins grandes. Il en résulte une accessibilité des réactifs différente. L'influence de la structure de la fibre de coton sur l'accessibilité des réactifs aux groupes fonctionnels de la cellulose est présentée sur la Figure 2-2.

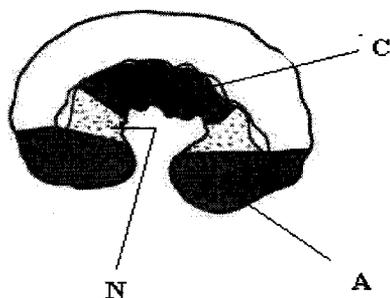


Figure 2-2 L'effet de la structure de la fibre de coton sur l'accessibilité de la teinture /Ref. 28/, /Ref. 31/

La structure fibrillaire dans la zone A est plus forte que dans la zone C. Ainsi, les réactifs pénétreront plus facilement en C qu'en A. La zone N est plus accessible que C /Ref. 29/.

Le coton se compose à 83 % - 92 % de cellulose, donc à ce titre, selon la norme NF G 00-20, fait partie des fibres cellulosiques.

La cellulose est composée de 45 % C + 6 % H + 49 % O.

La cellulose est une condensation linéaire syndiotactique d'unités D-anhydroglucopyranose – encore appelées en abrégé unités D-anhydroglucose - reliées par des liaisons β -1,4-glycosidique (carbone 1 de chaque groupe et 4 du suivant) ; la cellulose peut aussi être considérée comme un polymère isotactique de cellobiose /Ref. 32/. Les groupements -CH₂OH, -OH et les ponts glucosidiques sont en position équatoriale /Ref. 29/, /Ref. 34/.

La cellulose est présentée sur la Figure 2-3.

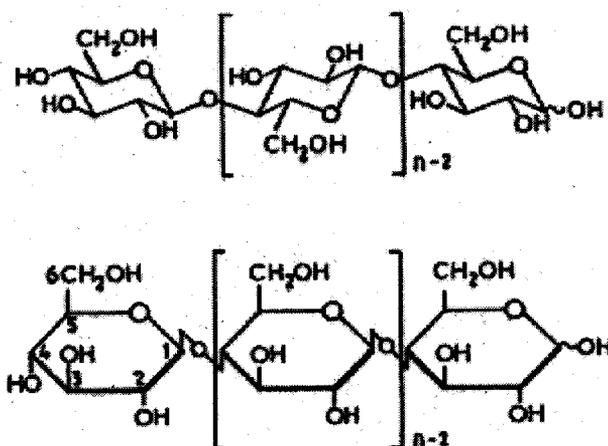


Figure 2-3 Représentation chimique de la cellulose.

La cellulose est caractérisée par son degré de polymérisation moyen en nombre DPn. Il représente la longueur de la chaîne macromoléculaire et donne donc une indication sur la résistance mécanique. Plus le DPn est faible, plus la résistance mécanique de la cellulose est faible.

Les propriétés chimiques de la cellulose sont dues aux groupements alcools primaires et secondaires dans chaque unité monomère et aux ponts glucosiques. L'alcool primaire réagit beaucoup plus rapidement que l'alcool secondaire. L'ordre de réactivité est en général :

$\text{OH du C}_6 \gg \text{OH du C}_2 > \text{OH du C}_3$ /Ref. 29/.

Ses ponts glucosiques ne sont pas facilement rompus. Ils peuvent être hydrolysés ou alcoolysés /Ref. 29/.

Les groupements alcools primaires et secondaires de la cellulose réagissent de la même façon que ces mêmes fonctions des molécules simples à savoir, ils peuvent être oxydés, estérifiés et étherifiés. Excepté la dégradation de la longueur de chaîne, les transformations chimiques de la cellulose peuvent être comprises sur la base de la chimie organique traditionnelle /Ref. 29/, /Ref. 33/.

Une fonctionnalisation complète des groupes hydroxyles de la cellulose est exceptionnelle. /Ref. 33/ Des modifications de propriétés de la cellulose sont observées par modification chimique de seulement une petite fraction du nombre total de groupes hydroxyles /Ref. 33/.

2.2. Dégradation thermique et combustion du coton

La cellulose est un polymère à stabilité thermique moyenne /Ref. 35/. Le coton s'enflamme et brûle facilement. Il ne fond pas quand il brûle et continue à brûler après retrait de la flamme /6/. Sa chaleur de combustion est faible (17 kJ/g) /Ref. 27/, /Ref. 35/. L'ignition spontanée autour de 350-420°C /Ref. 27/ peut être qualifiée d'ignition facile. Sa température de décomposition entre 250°C et 300°C selon les auteurs et les conditions d'expérimentation, indique le début de la production de gaz de pyrolyse généralement combustibles /Ref. 36/, /Ref. 37/, /Ref. 23/, /Ref. 38/, /Ref. 35/, /Ref. 39/.

U. Einsele présente l'évolution de la dégradation de la cellulose en fonction de la température (Figure 2-4) /Ref. 39/ :

860°C	température maximale de flamme
450°C	pyrolyse par combustion
400°C	auto-inflammation
350°C	pyrolyse rapide, carbonisation formation d'un mélange gazeux inflammable
300°C	pyrolyse lente ; scission en produits volatils
200°C	perte de masse
180°C	rupture de chaîne sans perte de masse

Figure 2-4 Dégradation de la cellulose en fonction de la température

G. Michallet discute de l'influence de la géométrie du tissu (contexture, armure) sur la dégradation thermique. Cette géométrie engendre une occlusion plus ou moins importante d'air donc d'oxygène et ainsi favorise plus ou moins la combustion /Ref. 40/. Des tissus à contexture aérée facilitent l'accès de l'oxygène et donc l'inflammabilité du tissu /Ref. 41/, /Ref. 42/, /Ref. 43/.

Lorsqu'on enflamme un tissu cellulosique, on observe deux phénomènes :

1. Décomposition thermique et pyrolyse du coton :

La nature et la quantité de produits de décomposition lors de la pyrolyse de la cellulose dépendent de la température de pyrolyse /Ref. 39/. La pyrolyse de la cellulose est très complexe, plusieurs réactions de compétition entrent en jeu (Figure 2-5). Il y a déshydratation puis dépolymérisation par coupure des liaisons glucosidiques avec formation de glucopyranose. La déshydratation et la transposition du glucopyranose conduit au lévoglucosane. Le lévoglucosane conduit par élévation de température à un résidu charbonneux et des produits volatils combustibles.

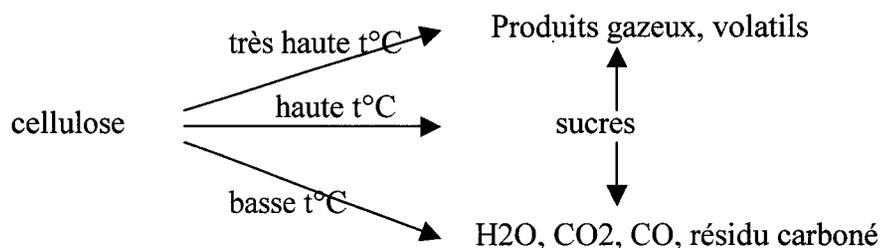


Figure 2-5 Réactions de décomposition de la cellulose

La dégradation thermique s'opère principalement selon 2 procédés chimiques /**Ref. 35**/ :

- Soit, déshydratation le long de la chaîne en formant la déshydrocellulose et conduisant occasionnellement à des scissions de chaîne mais en maintenant le squelette polysaccharide β -1,4.
- Soit, fragmentation pyrolytique conduisant à des entités aromatiques.

La pyrolyse de la cellulose peut être schématisée par la Figure 2-6 : /**Ref. 23**/, /**Ref. 11**/

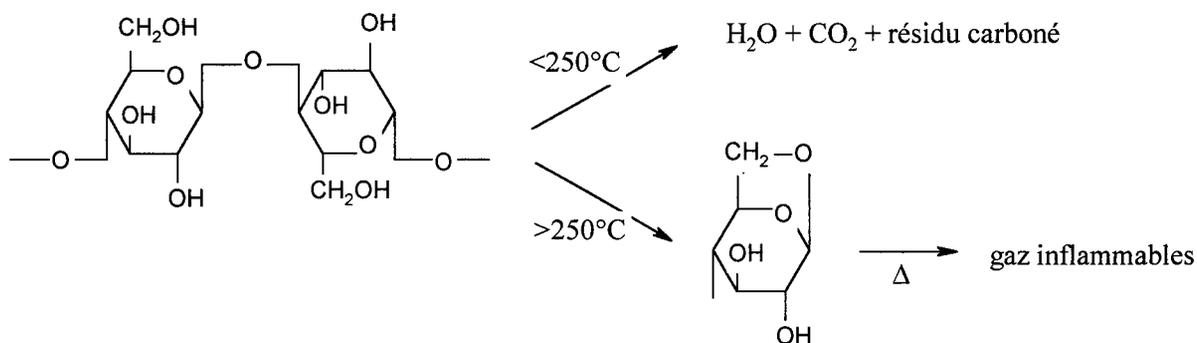


Figure 2-6 Pyrolyse de la cellulose

La rupture de la cellulose est expliquée en fonction de la température /**Ref. 37**/ :

- Jusque 300°C, il y a diminution du DP_n, formation de radicaux libres, élimination d'eau, formation de carbonyle, de carboxyle, de hydroperoxyde, formation de CO, de CO₂ et de résidu carboné.
- Au-delà de 300°C, la décomposition est rapide.

Différents schémas réactionnels sont proposés dans la littérature /**Ref. 37**/, /**Ref. 23**/, /**Ref. 27**/, /**Ref. 39**/.

La stéréochimie des réactions de dépolymérisation en lévoglucosane est présentée en Figure 2-7 /**Ref. 23**/.

La théorie la plus communément admise pour expliquer la dépolymérisation de la cellulose est l'encombrement du C6.

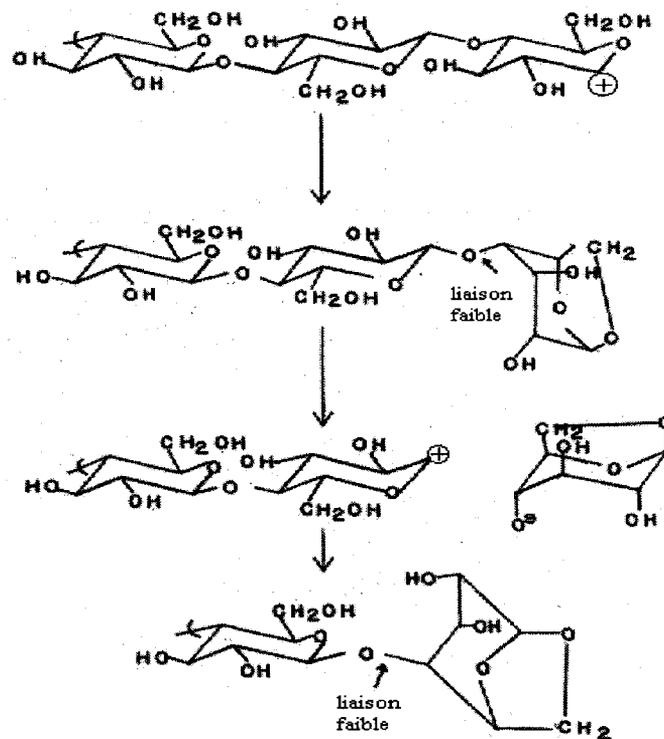


Figure 2-7 Equations possibles de dépolymérisation de la cellulose /Ref. 23/, /Ref. 11/

La stabilisation de l'ion carbonium s'opère par la formation de l'unité lévoglucosane. La formation de cette unité lévoglucosane force le reste de la chaîne cellulosique dans une rotation axiale. Il s'ensuit une déstabilisation du pont glucosique adjacent, provoquant sa rupture et générant un nouvel ion carbonium pour propager la dépolymérisation. /Ref. 23/

Si l'hydroxyle du C6 est lié, alors l'anneau 1-6 ne peut pas se former et la dépolymérisation est stoppée. L'ion carbonium restant participe à la déshydratation ou à des réactions en réseau conduisant à la formation de résidu carboné.

2. Combustion des produits formés au cours de cette décomposition :

Les produits volatils formés en contact avec O₂ conduisent à la formation de flamme (phénomène appelé combustion vive). Les résidus charbonneux solides en contact avec O₂ se consomment avec une émission de lumière sans formation de flamme (phénomène appelé combustion lente). Lors de la décomposition pyrolytique il y a aussi formation de composés très riches en carbone et très peu volatils que l'on retrouve à l'état solide. Ces composés peuvent subir une oxydation directe à l'état solide par transformation du carbone en oxyde de

carbone ou en dioxyde de carbone. C'est ce phénomène qui se traduit par un rougeoiement qui subsiste après le passage de la flamme, la post-ignition ou post-incandescence.

Schématiquement, les réactions physico-chimiques se résument ainsi :

cellulose $\xrightarrow{\text{source de chaleur}}$ dégradation : *matières organiques volatiles* ① **pyrolyse**
+ *composés riches en C peu volatils* ②

① *ces vapeurs organiques* formées se trouvent dans un milieu : haute température + présence d'O₂. **oxydation**

② *composés riches en C* $\xrightarrow{\text{oxydation}}$ oxyde de carbone et dioxyde de carbone
post-ignition ou post-incandescence

La combustion génère l'apparition de fumées. La fumée est composée de produits gazeux contenant des particules solides et liquides en dispersion. Dans la combustion sans flamme, la composition de la fumée est analogue à celle d'une dégradation chimique et d'une gazéification de chaînes de carbone à haute température. La fumée dégagée dans une combustion avec flammes contient uniquement des particules solides. Les deux paramètres suivis dans la mesure du développement des fumées sont leur opacité et leur volume /Ref. 44/.

La pyrolyse est un processus complet qui se développe et se propage tant que le cercle de l'enchaînement des réactions n'est pas brisé. En intervenant sur ces mécanismes, il est possible d'infléchir le cours du processus de propagation de flamme.

3. L'ignifugation

3.1. Définition / généralités

Ignifuger un matériau, c'est lui apporter des propriétés retard au feu.

Le comportement au feu des matériaux est défini d'après deux critères : /Ref. 2/

- Leur contribution au développement d'un incendie : la réaction au feu (cas des textiles)
- le temps pendant lequel le matériau joue son rôle protecteur dans une construction sous l'action d'un incendie : la résistance au feu.

3.2. Les principes d'ignifugation

Un retardateur de flamme pour être efficace doit intervenir au cours d'au moins une des quatre étapes de la combustion.

Les mécanismes d'ignifugation peuvent être classés suivant qu'ils opèrent en phase gaz ou en phase condensée (Figure 3-1) /Ref. 45/, /Ref. 11/. Dans les 2 cas, l'action peut être chimique ou physique.

1° Si le retardateur de flamme s'attaque à la dégradation thermique du polymère, on parle d'action en **phase condensée**. Le retardateur de flamme modifie le processus de dégradation thermique en conduisant à la carbonisation du matériau.

2° Si l'ignifuge agit sur la flamme, on parle d'action en **phase gazeuse**. Le retardateur de flamme ou ses produits de décomposition se mélangent avec les gaz de dégradation thermique du polymère ou inhibent les réactions radicalaires.

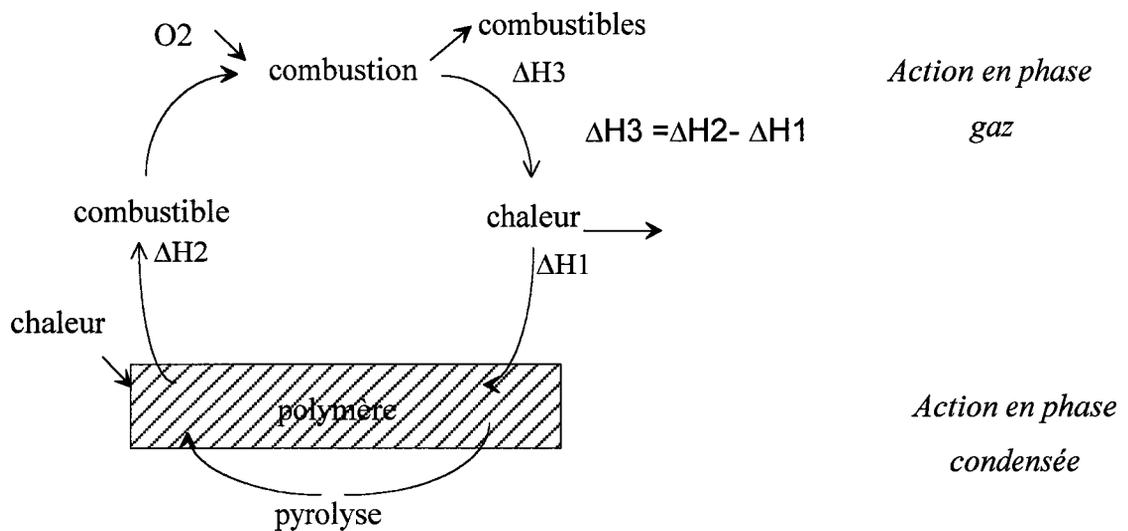


Figure 3-1 Schéma de la combustion d'un polymère selon le modèle thermooxydant

Si le retardateur de flamme agit en phase condensée, $\Delta H2$ diminue, $\Delta H1/\Delta H2$ est quasi constant. Si le retardateur de flamme agit en phase gaz, $\Delta H2$ reste constant, $\Delta H1/\Delta H2$ diminue. La quantité de chaleur retournée au polymère diminue, la pyrolyse est stoppée.

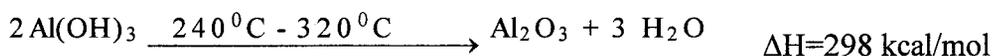
3.2.1. Phase condensée

Plusieurs mécanismes d'action agissant en phase condensée sont recensés dans la littérature. Ils sont obtenus avec une grande variété de composés. On peut citer :

- la combinaison d'effets de type « puits de chaleur » avec une action céramisante,
- la carbonisation non naturelle des polymères,
- les systèmes intumescents (cas particulier du précédent),
- les nanocomposites.

Le principe du « puits de chaleur » consiste à utiliser des composés qui vont développer au cours de l'élévation de température une voire plusieurs réactions endothermiques. Ces systèmes vont absorber l'énergie de la flamme et donc limiter les transferts de chaleur vers le polymère, ce qui va ralentir le processus de dégradation qui conduit à la formation de produits à faible masse moléculaire qui sont des produits souvent inflammables.

Les retardateurs de flamme agissant selon ce principe sont les hydroxydes de magnésium ou d'aluminium /Ref. 46/. L'hydroxyde d'aluminium se décompose endothermiquement entre 240°C et 320°C en dégageant de l'eau, suivant la réaction :



Cette réaction de déshydratation, fortement endothermique ($\Delta H = 298$ kcal/mol), limite l'apport calorifique vers le polymère. Et d'autre part, l'eau formée dilue les gaz inflammables. Une céramique protectrice d'alumine est formée qui limite les transferts de masse du polymère vers la flamme. L'hydroxyde de magnésium se décompose dans un domaine de température plus élevé, entre 330°C et 460°C. Le mécanisme d'action reste similaire. Il pourra être utilisé pour des polymères ayant une stabilité thermique supérieure.

Une autre possibilité consiste à utiliser des retardateurs de flamme à base de dérivés phosphorés entraînant la carbonisation du polymère. Ce type de retardateur de flamme limite la production de gaz combustibles et favorise la déshydratation du polymère (réaction endothermique). Le coton se prête volontiers à cette théorie. Schuyten, Weaver et Reid considèrent la cellulose comme un polyalcool qui se déshydrate par l'action d'un acide de Lewis sous l'effet d'un traitement thermique /Ref. 47/. Un acide de Lewis agit comme un agent déshydratant. Il catalyse la déshydratation de la cellulose et supprime la formation de volatils inflammables en limitant la formation de lévoglucose. Les équations présentées sur la Figure 3-2 mettent en évidence l'importance du C_6 pour inhiber la réaction de dépolymérisation. (L'agent ignifuge est noté MX). D'une manière générale, tout produit qui ne dégrade pas la cellulose à température normale et qui se décompose en donnant un acide de Lewis à haute température joue le rôle de retardateur de flamme.

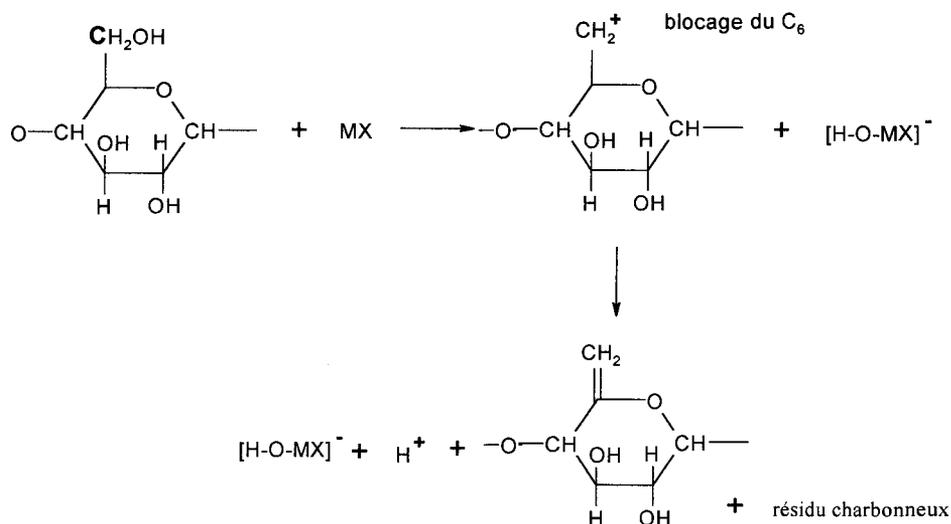
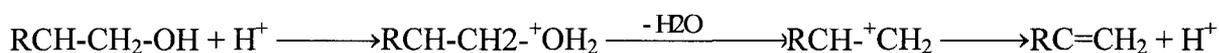


Figure 3-2 Dépolymérisation du coton par un acide de Lewis

Deux mécanismes de déshydratation en phase condensée de la cellulose avec des acides ou des générateurs d'acide sont proposés : /Ref. 36/, /Ref. 24/

1er mécanisme : la fonction alcool se protonise pour former une double liaison



2ème mécanisme : phosphorylation du groupe alcool, puis pyrolyse de l'ester formé



Une nouvelle famille de formulations « retard au feu » consiste en des matériaux intumescents. Dans ce cas, la protection est assurée par un mécanisme en phase condensée qui limite les transferts de matière inflammable vers la flamme et par un mécanisme limitant les transferts de chaleur de la flamme au matériau. Dans les conditions d'un feu, un matériau intumescent montre généralement dans une première étape un comportement ablatif : sa dégradation permet la formation d'un bouclier carboné expansé protecteur dont les propriétés thermophysiques permettent la diminution des transferts de chaleur. Certains de ces matériaux dégagent lors de cette étape des gaz inertes qui jouent le rôle de diluant. Dans une seconde étape, le matériau intumescent participe à la protection en piégeant les « fuels » et limite de ce fait leur transfert vers la flamme /Ref. 48/. Le système intumescent typique comprend les composantes : polyphosphate, amine, polyol /Ref. 14/, /Ref. 49/. Le procédé intumescent dans l'application textile émerge seulement. Des applications ont été brevetées /Ref. 50/, /Ref. 51/. Des travaux ont été présentés en 1998 sur tissu polyester et tissu en fibre de verre /Ref. 52/, /Ref. 53/ et en 2002 sur polyamide, sur polypropylène et sur polyester /Ref. 54/.

L'émergence des polymères à structure nanocomposite a eu lieu au début des années 90 grâce à l'augmentation des propriétés mécaniques du polymère par l'ajout de faibles taux de charge d'additifs (2-5%). On peut distinguer deux grandes classes de composés aptes à former des structures nanocomposites /Ref. 20/, /Ref. 21/, /Ref. 22/ :

- les argiles échangées par des cations organiques (montmorillonite, bentonite, saponite, ...)
- les silsesquioxanes polyhédriques (POSS) /Ref. 55/.

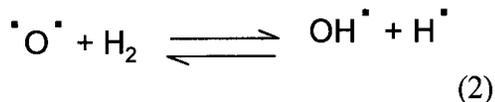
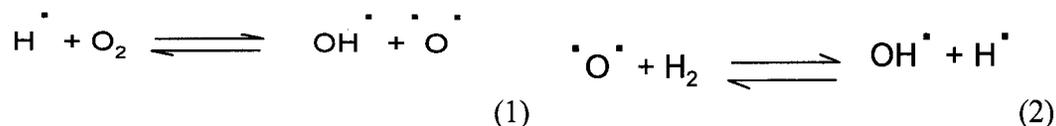
Ce n'est qu'en 1996 que les propriétés « retard au feu » des nanocomposites furent mises en évidence /Ref. 56/, /Ref. 57/. Le mécanisme d'action est la formation d'une barrière physique composée principalement de silice limitant les transferts de matière et la diffusion de l'oxygène vers le substrat (augmentation de la tortuosité). Récemment, ce concept a été appliqué aux textiles /Ref. 58/, /Ref. 59/, /Ref. 55/. Des polymères nanocomposites (PA-6) aptes au filage ont été élaborés /Ref. 18/, /Ref. 19/. Des multi filaments ont été obtenus. Ces derniers en structure maillée ont démontré une résistance au feu significative.

3.2.2. Phase gaz

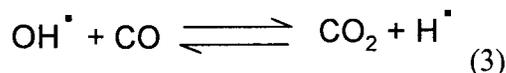
Le mode d'action en phase gaz met en œuvre des processus chimiques qui limitent la cinétique des réactions radicalaires initiées et propagées dans la flamme. Le processus de combustion est interféré, si bien que la chaleur émise par la flamme est réduite jusqu'à une température trop basse pour maintenir la combustion. En phase gaz, les deux actions suivantes sont possibles /Ref. 24/.

- La première consiste à intervenir par dilution au niveau de la flamme en générant des gaz inertes tels que CO₂ et H₂O. La concentration en gaz combustibles dans la flamme diminue et avec elle la quantité de chaleur produite.
- La deuxième action consiste à inhiber les réactions radicalaires par transfert radicalaire ou par recombinaison radicalaire.

Le principe d'action de ces retardateurs de flamme est d'enrayer la libération des radicaux énergétiques propagateurs de la flamme /Ref. 24/. Lors de leur combustion, les polymères produisent en milieu oxydant des radicaux libres capables de réagir avec l'oxygène de l'air et de propager la combustion par les réactions en chaîne. H[•] et OH[•] sont les plus réactifs /Ref. 60/, /Ref. 61/.



La principale réaction exothermique qui fournit l'énergie à la flamme est :



La combustion sera ralentie ou stoppée en dissipant l'énergie des radicaux OH^\bullet , ceci en empêchant les réactions (1) et (2). La première étape consiste à fixer des composés organiques halogénés (chlorés ou bromés en général) sur le tissu. Pendant la décomposition de la cellulose, ils libèrent des acides halogénés qui remplacent les radicaux conducteurs des réactions en chaîne H^\bullet et OH^\bullet par les radicaux X^\bullet moins réactifs. Il y a donc dissipation de l'énergie des radicaux OH^\bullet . Le bilan thermique est modifié, la vitesse de combustion est réduite. L'oxydation dans la flamme est donc perturbée. L'énergie dégagée diminue jusqu'à un seuil ne permettant plus d'entretenir la pyrolyse. Il y a arrêt de la propagation de flamme.

Schématiquement,

RX : ignifuge ; PH : polymère ; HX : acide halogéné

Libération d'acide halogéné : $\text{RX} + \text{PH} \rightarrow \text{HX} + \text{RP}$

Rôle inhibiteur de cet acide : $\text{H}^\bullet + \text{HX} \rightarrow \text{H}_2 + \text{X}^\bullet$

$\text{OH}^\bullet + \text{HX} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{X}^\bullet$

Remarque : les dérivés bromés sont les plus efficaces car la liaison C-Br est de faible énergie donc la libération de HBr est facilitée.

3.3. Principe d'action appliquée au coton /Ref. 62/, /Ref. 23/, /Ref. 63/

Dans le développement de procédés d'ignifugation, il faut favoriser les interactions chimiques entre le coton (ou le polymère en général) et le retardateur de flamme à une température inférieure à celle de décomposition pyrolytique /Ref. 24/. L'action retardatrice de flamme peut être obtenue de plusieurs manières /Ref. 62/, /Ref. 11/ :

- Par *enrobage*, le retardateur de flamme forme autour des fibres un film incombustible jouant le rôle de bouclier protecteur contre le feu. L'air ne pouvant pas se mélanger aux gaz de pyrolyse, il n'y a pas d'inflammation possible (exemple : le borax).

- Un retardateur de flamme peut agir par *asphyxie*. En se décomposant par action de la chaleur, il dégage en abondance un gaz inerte diluant les gaz de pyrolyse en dessous de la concentration critique d'inflammabilité. Cette théorie peut expliquer l'action des ignifugeants riches en halogène ou en sels d'ammonium.
- Certains agents ignifugeants consomment une quantité de calories lors de leur fusion ou de leur évaporation, entraînant ainsi un *refroidissement* des gaz de pyrolyse en dessous du point d'éclair. Cette théorie a été formulée pour expliquer l'efficacité de certains sels minéraux fortement hydratés.
- Des retardateurs de flamme peuvent *déshydrater* la cellulose en engendrant la formation d'eau (inflammable) et de carbone (qui ne se consume que si la température dépasse 700°C). Un produit chimique qui oriente la dégradation de la cellulose en eau et carbone (qui brûle seulement à haute température) agit en temps que retardateur de flamme /Ref. 47/, /Ref. 39/.



Ainsi, la combustion vive (oxydation des produits de craquage du lévoglucosane) est supprimée, seule subsiste l'oxydation du C en CO₂ qui se manifeste par la formation de points incandescents.

Il n'est pas nécessaire d'interdire toute formation de produits inflammables pour obtenir un produit retardateur de flamme /Ref. 39/. Le Tableau 3-1 illustre à titre d'exemple la quantité de gaz volatils inflammables et non inflammables d'un coton ignifugé et d'un coton non ignifugé.

Tableau 3-1 Pourcentage des produits de pyrolyse de la cellulose lors de sa combustion (450°C)
/Ref. 39/

	Produits non inflammables (résidu carboné, H ₂ O, CO ₂)	Produits inflammables
coton non traité	20 %	35 %
coton ignifugé	60 - 70 %	30 - 40 % *

* C'est suffisant pour avoir un comportement ignifugeant, cette quantité de produits inflammables n'étant pas suffisante pour entretenir la flamme.

4. Durabilité

Le terme « non permanent » est accepté par les textes officiels contrairement au terme « permanent » qui est condamné ; mais le terme « durable » qui lui est préféré peut prêter à confusion. En effet la durabilité à l'entretien est à distinguer de la durabilité à l'usage ; un produit retardateur de flamme peut ne pas être résistant à un seul lavage (non permanent) et pourtant présenter une grande résistance (durabilité) à l'usage c'est-à-dire aux frottements notamment.

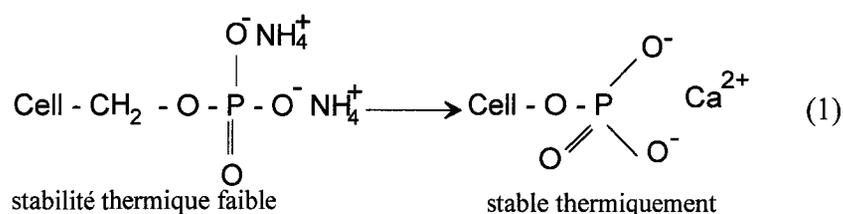
La réticulation du retardateur de flamme avec la cellulose permet d'obtenir un effet permanent aux lavages répétés de l'ignifugation. Des facteurs peuvent agir négativement sur cette durabilité /**Ref. 64**/, /**Ref. 65**/.

Les détergents et adoucissants et les ions alcalino-terreux diminuent le pouvoir ignifuge /**Ref. 66**/.

L'effet ignifuge est inhibé par :

- modification du mécanisme physico-chimique de pyrolyse
- apport de matériaux combustibles sur la fibre

Les ions calcium et magnésium de l'eau dure forment un complexe avec les phosphate, phosphonate et acide phosphorique (Équation 4-1) /**Ref. 27**/.



Équation 4-1 Echange d'ions du complexe formé entre le retardateur de flamme et la cellulose

(1) : ce sel calcique est trop stable pour pouvoir être décomposé. La déshydratation catalytique de la cellulose est alors inhibée.

Les phosphonates sont moins influencés.

La vapeur hydrolyse des liaisons covalentes avec la cellulose (THPC est moins influencé) et diminue alors l'effet retardateur de flamme.

5. Les retardateurs de flamme

Les retardateurs de flamme du coton sont regroupés en trois classes : /Ref. 67/, /Ref. 5/, /Ref. 6/

1° **Les non permanents** regroupent les sels minéraux hydrosolubles. L'effet de ces retardateurs de flamme est détruit par l'eau, à froid. Il se fonde sur l'aptitude des éléments soit à former un film vitreux isolant le support textile de la flamme et de l'oxygène de l'air (borate de sodium, acide borique) ; soit à former de l'acide entraînant la déshydratation du coton avec formation d'eau et de carbone (phosphate d'ammonium, sulfate diammonique, sulfamate d'ammonium). Le phosphate d'ammonium est l'application type. Ce sel est inerte vis-à-vis du coton à température normale. Quand on élève la température, il se décompose en ammoniac (gaz) et acide phosphorique. L'addition de H_3PO_4 favorise la réaction de déshydratation /Ref. 37/, augmente le taux de formation de C et diminue la teneur en lévoglucose. Ces retardateurs de flamme non permanents s'appliquent par fourlardage/séchage, pulvérisation/séchage, imprégnation plein bain/essorage/séchage. Ces produits salins présentent les inconvénients suivants. De part leur hygroscopicité, un risque de tâches blanchâtres dues à une migration des sels et un toucher poisseux peuvent être observés. L'hydrolyse des sels entraîne un virage du coloris et une corrosion possible des métaux en contact avec le tissu. Un encrassement du matériel de production est possible. Et d'autre part, la température de rame étant faible, la productivité est réduite.

2° **Les semi permanents** pour lesquels l'effet retardateur de flamme est solide à l'eau et aux nettoyages à sec, regroupent :

- a) Les sels et oxydes métalliques insolubles (phosphates ou borates d'étain, d'aluminium ou de zinc ; dérivés d'oxyde d'antimoine, de zinc et de bismuth) applicables par imprégnation/neutralisation. Le toucher reste souple, mais cet apprêt présente une faible protection contre les risques d'incandescence.
- b) Les paraffines chlorées + les sels ou oxydes métalliques applicables en milieu solvant ou en émulsion. Ils ont un effet négatif sur le toucher.
- c) Les phosphates d'urée (H_3PO_4 + dérivés azotés = urée, mélamine, dicyandiamide) qui se polycondensent sur eux-mêmes et sur la cellulose par traitement thermique entre 130°C et 175°C. Ils ont peu d'influence sur le toucher des tissus et sur le virage du

coloris. Par contre, ils présentent l'inconvénient de diminuer les solidités mécaniques du tissu.

3° **Les permanents** se lient à la cellulose par estérification ou étherification des groupes hydroxyles de la cellulose en position 6. Il s'agit des retardateurs de flamme à base de phosphore, d'azote ou de brome : THPC, dérivés aziridiniques, dérivés du triallylphosphate, dérivés de chlorures de phosphonitrile. Ils s'appliquent par foulardage/thermofixation. Ils entraînent une raideur du tissu associée à une perte de résistance à la déchirure.

2^{ème} Partie

Les retardateurs de flamme du marché textile

Introduction

Nous nous positionnerons par rapport aux retardateurs de flamme commerciaux sur le marché textile (Pyrovatex CP, Proban, multi filaments IST, Ignilys –tous les quatre à base de P et de N). Leurs performances au feu et la permanence à l'eau seront évaluées sur des tissus de coton par des tests au feu normalisés : indice limite d'oxygène (LOI), brûleur électrique. Le mécanisme de combustion du coton sera analysé par simulation d'un feu dans un réacteur spécifique (calorimètre par consommation d'oxygène). Une analyse comparative des différents retardateurs de flamme commerciaux au cône calorimètre sera envisagée quant au dégagement de chaleur, au dégagement de fumées. L'influence du traitement retardateur de flamme sur les propriétés mécaniques de toucher et de résistance mécanique est présentée. Finalement, nous essaierons d'élucider le mode d'action de l'ignilys. D'une part, l'extraction du tissu ignifugé à l'eau distillée nous renseignera sur l'éventualité d'une liaison chimique entre la cellulose et l'ignilys. D'autre part, le retardateur de flamme ignilys sera caractérisé par des analyses chimiques et spectroscopiques du phosphore (dosage et FTIR) et des analyses thermiques (DSC). Le tissu ignifugé sera analysé par thermogravimétrie. Un effet de permanence par l'addition de résines sera tenté.

Le pyrovatex est foulardé à un TE \approx 80% sur coton, suivant la formulation d'apprêt suivante :

- 450 g/l pyrovatex CP LF
- 70 g/l lyofix MFL nouv.
- 60 g/l ultratex FSA nouv.
- 5 g/l ultravon 9109 nouv.
- 25 g/l H₃PO₄ 25 %
- 10 g/l uvitex 488

séchage : 1 min. à 120 °C

polymérisation : 2 min. à 160 °C

lavage à froid au foulard avec 20 g/l Na₂CO₃

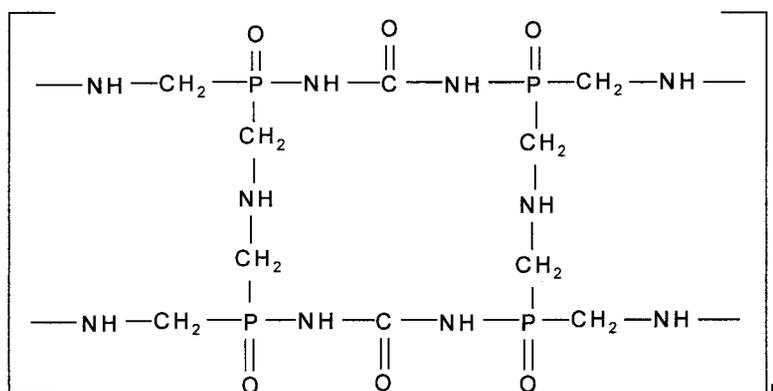
lavage à 70 °C plein bain avec 2 g/l Na₂CO₃

Le tissu est ensuite rincé et séché.

• Le **proban** est commercialisé par Rodhia (Albright et Wilson).

Il confère un apprêt retardateur de flamme solide aux lavages ménagers en eau douce. L'effet retardateur de flamme est maintenu jusque 50 à 70 lavages, quelles que soient l'alcalinité du bain de lavage et la teneur en phosphate du détergent /**Ref. 65**/, /**Ref. 68**/ . Il n'y a pas de liaison chimique avec la cellulose. Le proban est fixé sur la cellulose par piégeage interstitiel. Le principe est similaire à la fixation des résines autoréticulantes. Les monomères pénètrent dans les interstices moléculaires de la cellulose et lors du traitement thermique, ils réticulent au sein de la fibre.

La maille polymérisée du proban s'écrit /**Ref. 27**/, /**Ref. 69**/ :



maille Proban polymérisée

Il agit au niveau de la décomposition thermique avec formation d'acides polyphosphoriques et de composés azotés par captation des atomes H et O de la cellulose. Ces produits solides et gazeux sont ininflammables et brisent le cycle de la combustion (déshydratation de la

cellulose). Le procédé d'application exige une installation industrielle adaptée à la polymérisation par l'ammoniac gazeux.

Le procédé d'application est le suivant :

- imprégnation par foulardage (THPC tetrakis(hydroxyméthyl)phosphonium chloride + urée)
- séchage
- réticulation par ammoniac gazeux : polymérisation du proban dans la fibre de cellulose (blocage physique intra fibrille)
- oxydation par H₂O₂ des groupements pontés THP
- lavage (pour éliminer les impuretés et sous-produits solubles)

Tous les groupements -Cl sont éliminés.

• **aflamman IST** est un produit intumescent à base de phosphore et d'azote, commercialisé par Thor. L'action d'un produit intumescent est basée sur le développement d'une couche carbonée expansée à la surface du tissu qui réduit la diffusion de l'oxygène et le transfert de chaleur vers le tissu et d'autre part, la couche carbonée limite la libération de gaz combustibles vers la flamme /**Ref. 52**/. L'aflamman IST est appliqué sur le coton avec un taux d'emport voisin de 100% puis le tissu est séché 5 min à 150°C.

2. Performance au feu

2.1. LOI

L'indice limite d'oxygène est un paramètre graduant la facilité d'inflammation d'un tissu. Cet indice représente la quantité d'oxygène minimale nécessaire pour enflammer le tissu à l'aide d'une flamme. L'indice limite d'oxygène du coton a été trouvé égal à 19,4. Cet indice est conforme à ce qui est indiqué dans la bibliographie /**Ref. 70**/, /**Ref. 71**/. Cette valeur inférieure à 21 _ pourcentage d'oxygène dans l'atmosphère ambiante _ confirme le caractère facilement inflammable du coton dans une atmosphère normale.

Le coton traité par l'ignilys présente un indice LOI égal à 41 nettement supérieur au coton non ignifugé /**Ref. 72**/. La zone carbonisée est souple. La valeur élevée du LOI du coton traité par l'ignilys dénote une résistance à l'inflammation jusqu'à un milieu à teneur en oxygène élevée.

Lors de l'essai, il est observé une combustion avec *incandescence* et une propagation d'une incandescence très rapide (quelque 1/10 de sec.) dès l'inflammation, sur la face lainée de

l'échantillon. Cette observation est le résultat d'un effet mèche. L'indice limite d'oxygène du coton traité par l'aflamman IST est trouvé égal à 32 pour une concentration du bain d'apprêt égal à 500 g/l et 34 pour une concentration de 800 g/l. D'importantes fumées blanches se dégagent. La zone carbonisée est rigide.

Les valeurs LOI de l'application du proban et du pyrovatex sur coton ont été présentés dans la littérature /Ref. 71/, /Ref. 41/.

Tableau 2-1 Récapitulatif des résultats de LOI

	LOI	Zone carbonisée après inflammation
Coton non traité	19	néant
200 g/l ignilys	41	souple
500 g/l aflamman	32	rigide
800 g/l aflamman	34	rigide

La valeur de LOI confirme le caractère retardateur de flamme de l'ignilys et de l'aflamman IST.

2.2. Test au brûleur électrique

Le brûleur électrique est un test feu, qui dans le cas du coton, donne la classification officielle M. Le tissu est soumis à une chaleur radiante (puissance 500 W). Une flamme pilote est amenée à intervalles réguliers pour essayer d'enflammer les gaz de pyrolyse.

Le coton ignifugé par l'ignilys est classé M1 au brûleur électrique. Il n'y a pas d'inflammation du tissu, pas de chute de particules, pas d'apparition de fumées. Il est noté la présence de points incandescents. La zone détruite est relativement faible : 7 cm × 5 cm.

Le coton ignifugé par le pyrovatex est classé M1 au brûleur électrique. Il n'y a pas d'inflammation persistante, pas de points incandescents. Il y a apparition de fumées. La surface détruite vaut 12 cm × 4 cm. Cette zone carbonisée est souple.

Le coton ignifugé par le proban est classé M2 au brûleur électrique. Il y a persistance de l'inflammation pendant 20 sec., apparition de beaucoup de fumées jaunes à chaque application de la flamme vive et dégagement d'une odeur piquante. La zone carbonisée est dure et est mesurée égale à 25 cm × 12 cm.

A partir de 300 g/l l'aflamman IST, le tissu peut être classé M1 au brûleur électrique. Il n'y a pas d'inflammation persistante. Mais lors des deux premières applications de la flamme pilote, il y a inflammation du coton qui disparaît dès le retrait de la flamme. Il y a apparition de fumées blanches et dégagement d'une odeur piquante. Le tissu garde la chaleur, résultat probablement dû à son caractère intumescent. La zone carbonisée est souple et vaut 11 cm × 4 cm.

Ces tests confirment le caractère retardateur de flamme des différents produits commerciaux et les résultats du LOI.

3. Réaction au feu

Le cône calorimètre permet d'étudier la réaction au feu dans des conditions simulant un incendie. Le débit calorifique (rhr) produit par un matériau est reconnu comme le paramètre majeur pour l'évaluation quantitative du comportement au feu /**Ref. 87**/. Ce flux de chaleur dégagée, exprimée en kW/m², augmente si l'irradiance appliquée à l'échantillon augmente. Le pic de rhr du coton s'élève à 150 kW/m² et environ 200 kW/m² pour une irradiance respective de 35 et 50kW/m² (voir Figure 3-1).

Le coton brûle rapidement et d'autant plus rapidement que le flux d'irradiance est élevé. Le temps d'ignition a été noté à 19 sec et 8 sec pour les irradiances respectives de 35 et 50kW/m².

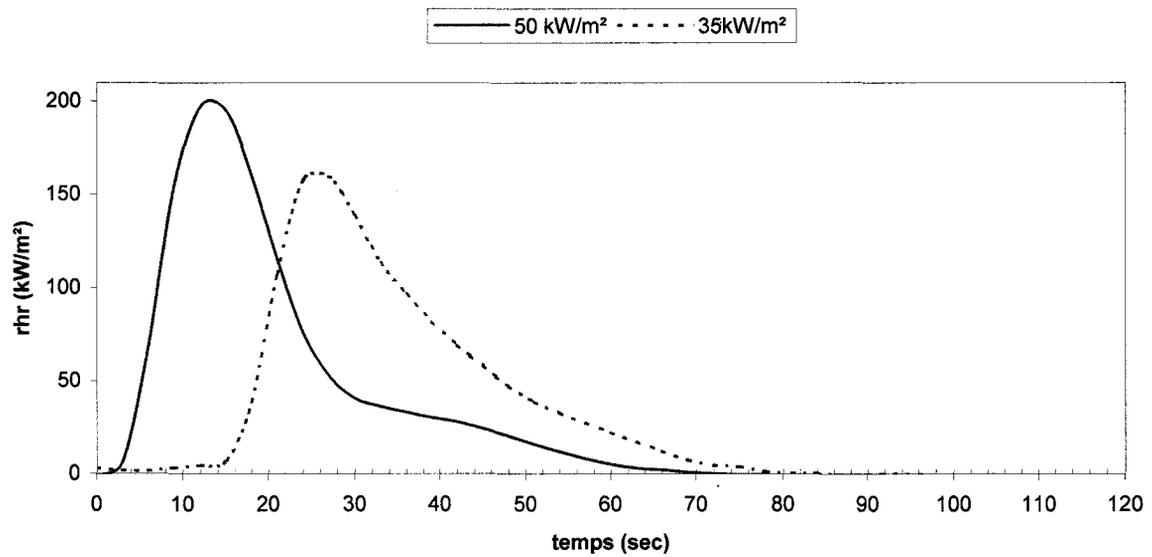


Figure 3-1 Débit calorifique du coton non ignifugé sous une irradiance de 35kW/m² et 50 kW/m²

Les valeurs d'oxyde de carbone et de dioxyde de carbone libérés lors de la combustion sont présentées sur la Figure 3-2 et la Figure 3-3.

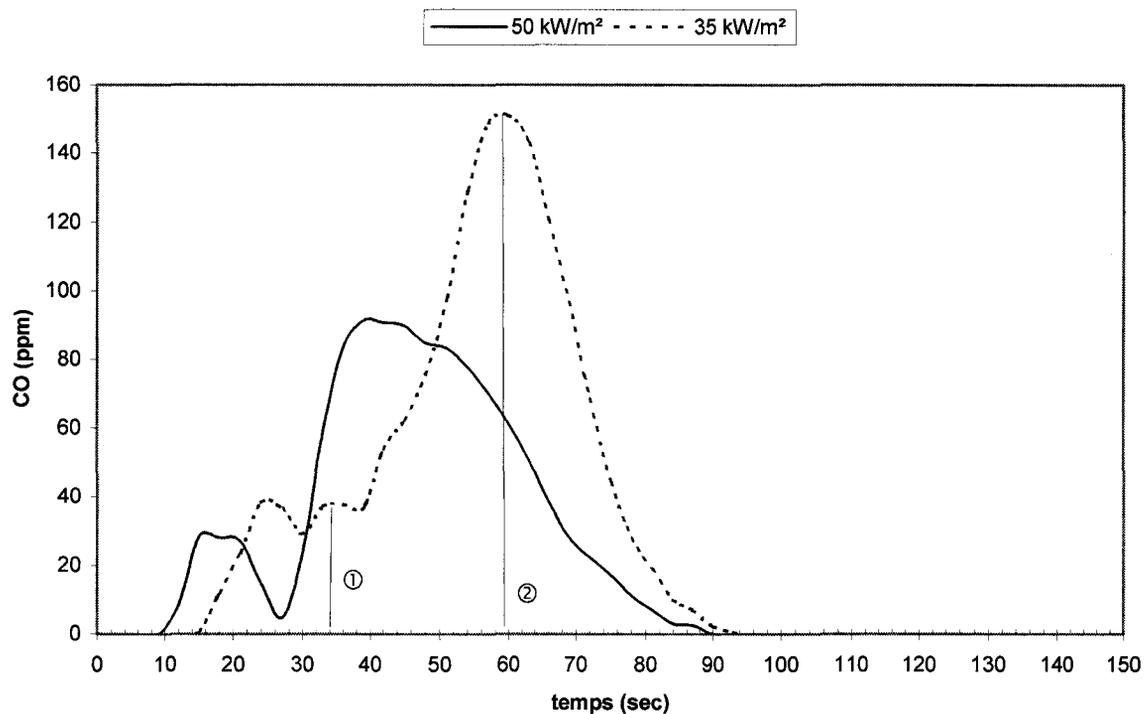


Figure 3-2 Evolution du CO lors de la combustion du coton sous deux radiations différentes.

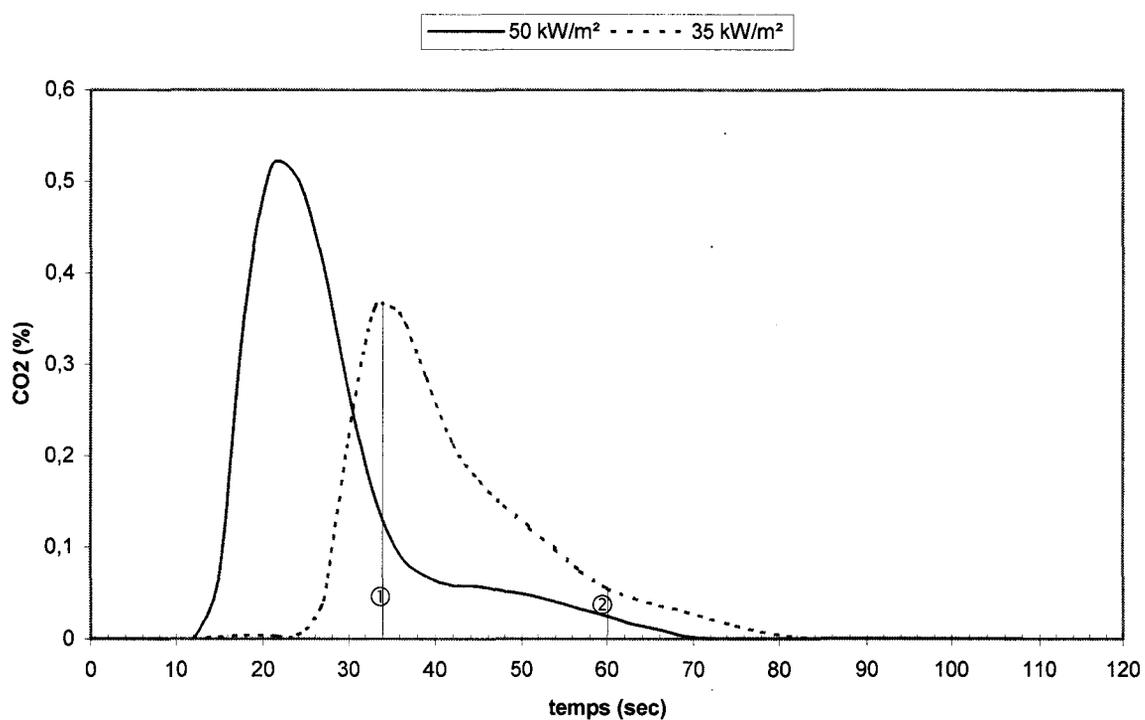


Figure 3-3 Evolution du CO₂ lors de la combustion du coton sous deux radiations différentes

Les courbes de CO₂ sont similaires à celle du rhr (Figure 3-1). La courbe de dégagement de CO présente deux pics d'intensité différente. Le dégagement d'oxyde de carbone et de

dioxyde de carbone démarrent simultanément, et de manière brutale pour le CO₂. Le pic de CO₂ correspond à la fin du premier pic de CO. Quand le pic de CO est atteint, le dégagement de CO₂ est minimal. Lors de sa combustion, le coton se dégrade en CO₂ dès l'inflammation puis progressivement en CO au détriment alors de CO₂. Le dégagement de CO₂ diminue au fur et à mesure que le dégagement de CO augmente, jusqu'à devenir nul. Cela démontre que les réactions de dégradation orientent la dégradation vers une combustion incomplète du matériau.

Comme attendu, plus le flux de chaleur appliquée à la cellulose lors de la combustion est faible, plus la cellulose se dégradera en CO et moins en CO₂. La combustion de la cellulose est d'autant plus complète rapidement que le flux de chaleur appliqué à la cellulose est grand.

La réaction d'oxydation de C en CO est moins énergétique qu'en CO₂. Leur enthalpie standard de formation est respectivement de 111 kJ/mol et 393 kJ/mol. Le coton se dégradant d'autant plus en CO et moins en CO₂ que le flux externe appliqué au coton est faible, l'énergie libérée est d'autant moins grande que le flux externe appliqué est faible, ce qui corrobore bien la Figure 3-1. Moins de chaleur est retournée vers le coton. La combustion est moins complète.

Pour la suite de l'étude comparative des retardateurs de flamme commerciaux, l'irradiance appliquée est choisie égale à 35 kW/m². Cette valeur correspond à un feu en développement comme présenté en partie expérimentale sur la Figure 2-6. Pour une irradiance de 35 kW/m², il n'y a pas eu d'inflammation des tissus ignifugés par les différents produits commerciaux ci-dessus. Le dégagement de chaleur peut être le résultat de l'incandescence du tissu. Le débit calorifique du coton traité par les différents produits commerciaux est nettement diminué comparé au coton brut. Il ne représente que 15 à 20% environ du débit calorifique du coton non ignifugé. (Figure 3-4)

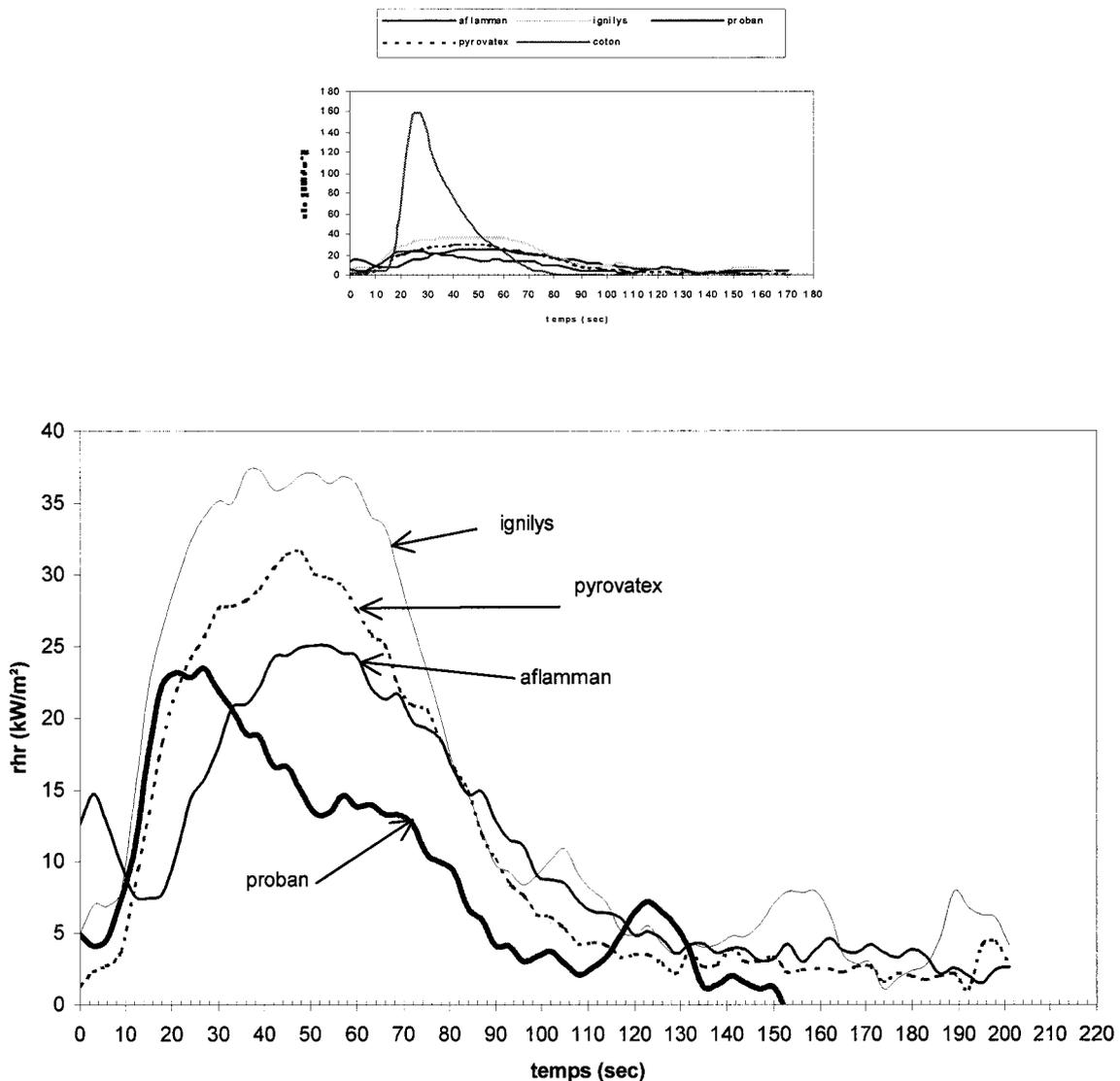


Figure 3-4 Débit calorifique des tissus ignifugés sous une irradiance de 35kW/m²

Le temps d'ignition du coton traité par ces différents retardateurs de flamme est inférieur à celui du coton non traité. Cette Figure 3-4 met en évidence que le tissu ignifugé se dégrade avant le coton non traité. La chaleur dégagée par le coton traité que ce soit par l'ignilys, le pyrovatex ou le proban, a lieu quasiment au même temps d'ignition. Par contre, la courbe de libération de chaleur du coton traité par l'aflamman présente deux pics. Le premier pic de faible intensité peut être le résultat d'une dégradation plus rapide dû au caractère ablatif des matériaux intumescents. Le deuxième pic de chaleur libérée retardée en comparaison des autres retardateurs de flamme et du coton non traité, peut être la conséquence de la formation d'une couche carbonée expansée qui limite les transferts de chaleur. La caractéristique des

systèmes intumescents est de se dégrader très rapidement pour ensuite protéger le matériau /Ref. 74/.

Comparés au coton non ignifugé, les tissus ignifugés présentent une valeur figra bien inférieure (Figure 3-5). Le figra caractérise la propagation du feu /Ref. 75/. Pour le coton non traité, la vitesse de libération de la chaleur augmente brutalement dès l'ignition du tissu et sa courbe suit celle du rhr ; elle démarre et se termine en même temps. Alors que pour les tissus ignifugés, pour lesquels il n'y a pas eu d'ignition sous une irradiance de 35 kW/m², la libération de la chaleur ralentie dès l'application du flux de chaleur externe. Dix secondes après le lancement de l'essai au cône, le FIGRA est minimum alors que la valeur du rhr commence à augmenter vers un maximum. Le proban et l'aflamman IST se distinguent par leur comportement au feu. En effet, bien que leur pic de rhr est sensiblement identique (voir Figure 3-4), la valeur figra du proban est plus faible comparée à celle de l'aflamman IST. Le coton traité par le proban propage moins rapidement le feu que le coton traité par l'aflamman IST. Parmi les retardateurs de flamme commerciaux testés, l'aflamman IST est celui qui dégage le moins de chaleur par contre il diminue moins la vitesse de propagation du feu.

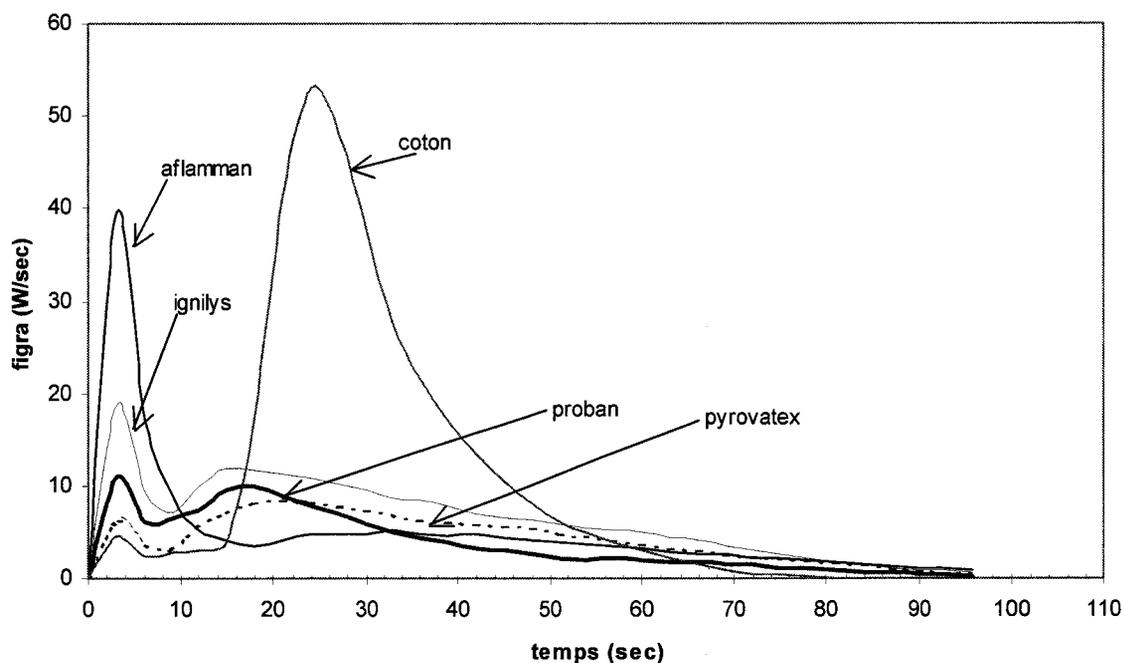


Figure 3-5 Comparaison des valeurs de figra des tissus ignifugés avec le tissu non ignifugé sous une irradiance de 35kW/m².

La Figure 3-6 compare la perte de masse du tissu ignifugé par les retardateurs de flamme commerciaux sous une irradiance de 35 kW/m². Le résidu carboné en fin de combustion est

plus important pour les tissus ignifugés, comparé au coton non traité, à l'exception du coton ignifugé par l'ignilys.

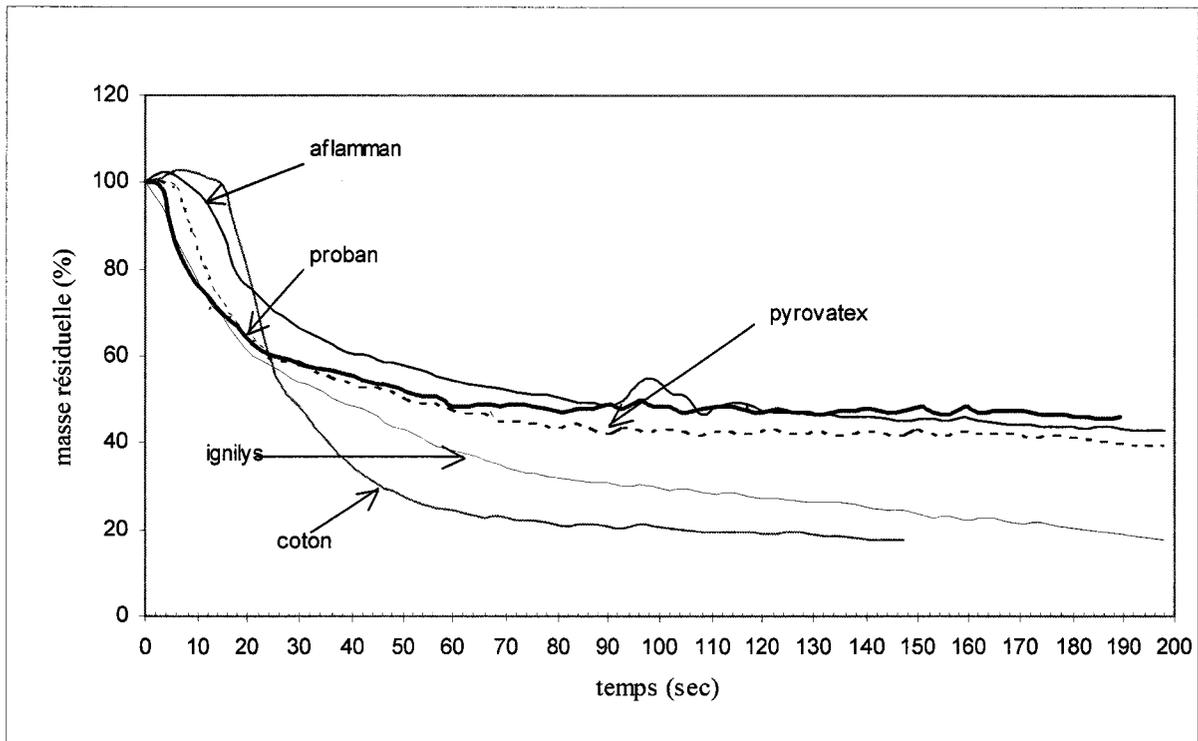


Figure 3-6 Perte de masse du tissu ignifugé par les retardateurs commerciaux comparé au tissu non traité, sous une irradiance de 35 kW/m².

La perte de masse peut être reliée à la quantité de chaleur libérée. Lors de la décomposition du tissu, le flux de fuels augmente, entraînant alors l'augmentation du débit calorifique. Les réactions d'oxydation dans la flamme sont exothermiques. Lorsqu'il n'y a plus de libération de fuels_ état caractérisé par la stabilisation du résidu carboné_ le débit calorifique diminue pour devenir nulle.

La quantité d'oxyde de carbone libérée lors de l'irradiation des tissus ignifugés est supérieure à celle observée lors de l'irradiation du coton brut (Figure 3-7). Par contre, la quantité de dioxyde de carbone libérée lors de l'irradiation des tissus ignifugés est nettement inférieure (10 fois moins) à celle observée pour le coton brut (Figure 3-8).

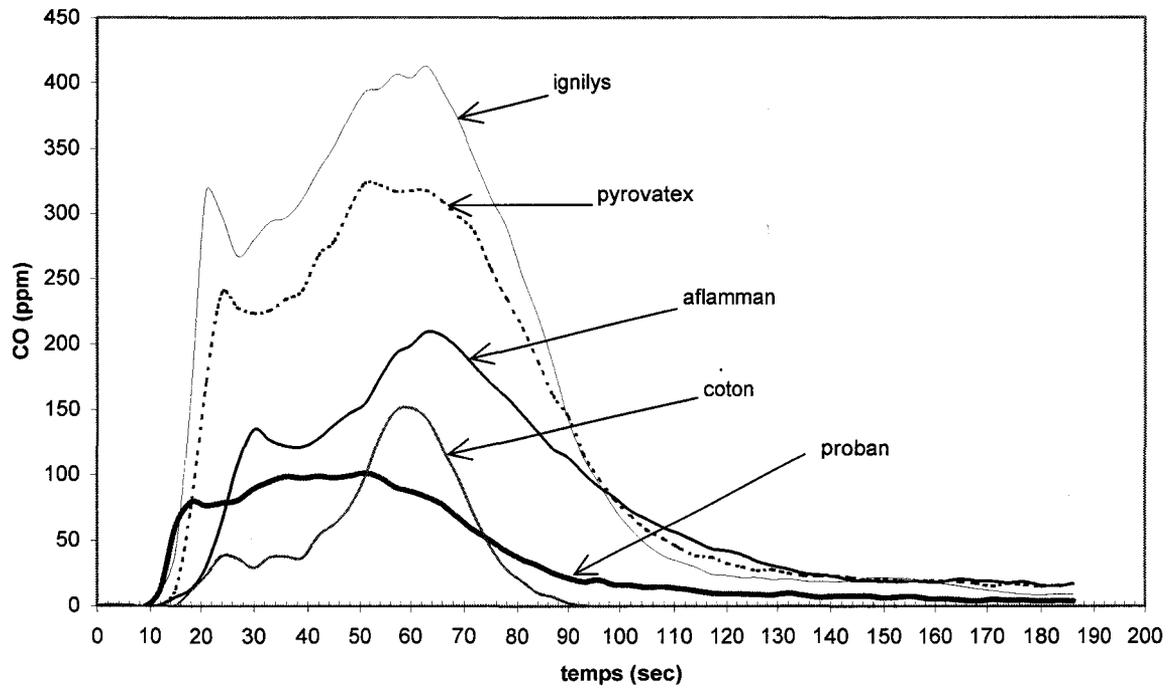


Figure 3-7 Evolution de l'oxyde de carbone sous une irradiation de 35kW/m² des tissus ignifugés et du coton non traité

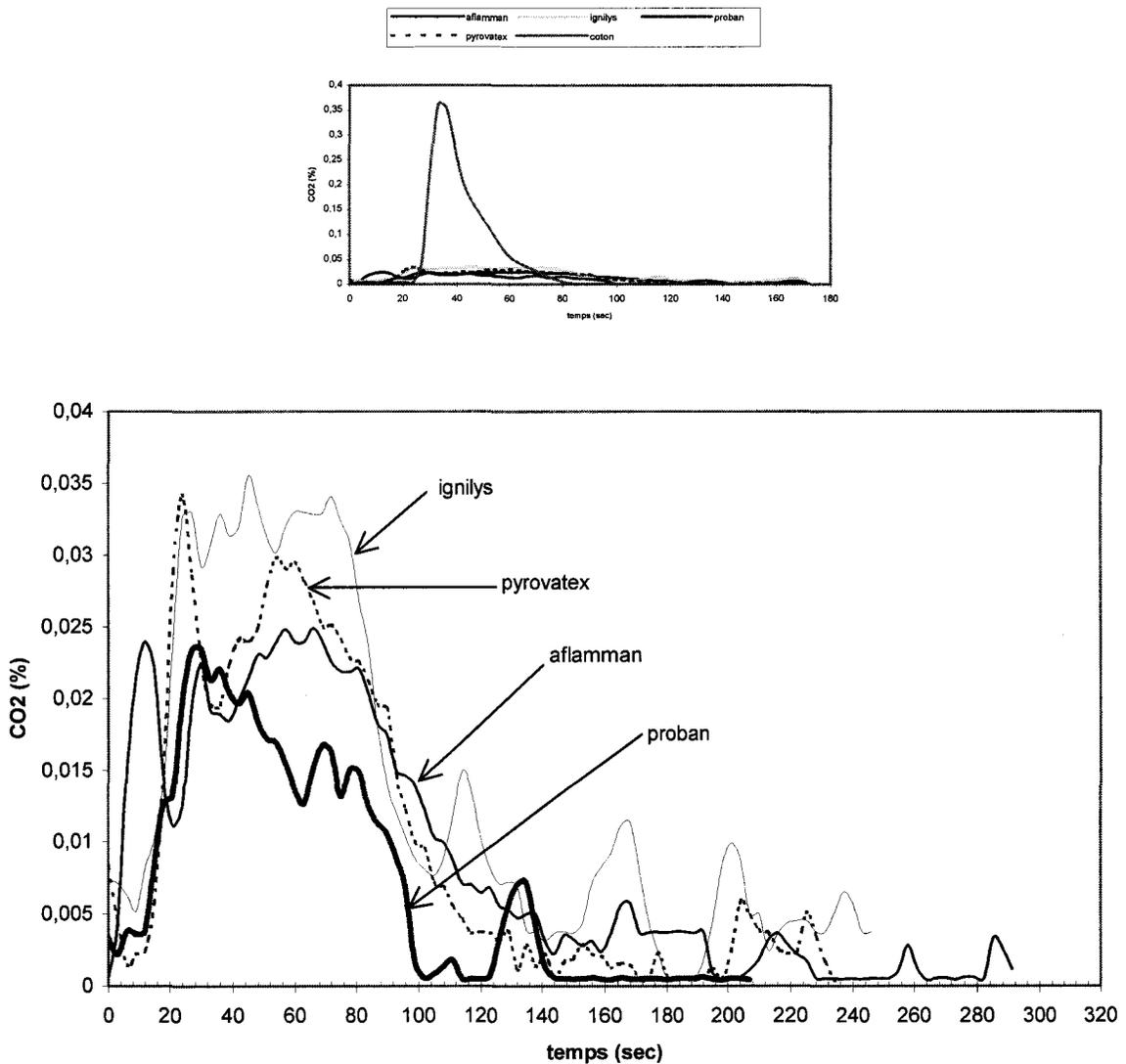


Figure 3-8 Evolution du dioxyde de carbone sous une irradiation de 35 kW/m² des tissus ignifugés.

Le coton ignifugé se dégrade donc davantage en CO et limite la formation de CO₂. L'oxydation de C en CO libère nettement moins d'énergie que l'oxydation de C en CO₂, donc ces résultats sont cohérents avec la diminution du débit calorifique des tissus ignifugés. La combustion est ainsi limitée.

L'opacité des fumées est un paramètre important dans l'évacuation d'une pièce enfumée. Il a été observé dans le cas de l'aflamman IST, du pyrovatex et du proban un dégagement important de fumées lors de la combustion (cf. §2.2). Cette observation est vérifiée par le paramètre vsp mesuré par le cône calorimètre (Figure 3-9). Les tissus ignifugés libèrent davantage de fumées que les tissus non ignifugés (5 à 8 fois plus), à l'exception de l'ignilyls. Les retardateurs de flamme aflamman, proban, pyrovatex dégagent, outre CO et CO₂, des produits de pyrolyse qui augmentent l'opacité des fumées. Le dégagement des fumées est

retardé dans le cas du pyrovatex et davantage encore dans le cas de l'aflamman comparé aux retardateurs de flamme. L'aflamman (retardateur de flamme intumescent) forme un bouclier protecteur lors de la combustion du coton limitant les transferts de masse /Ref. 52/.

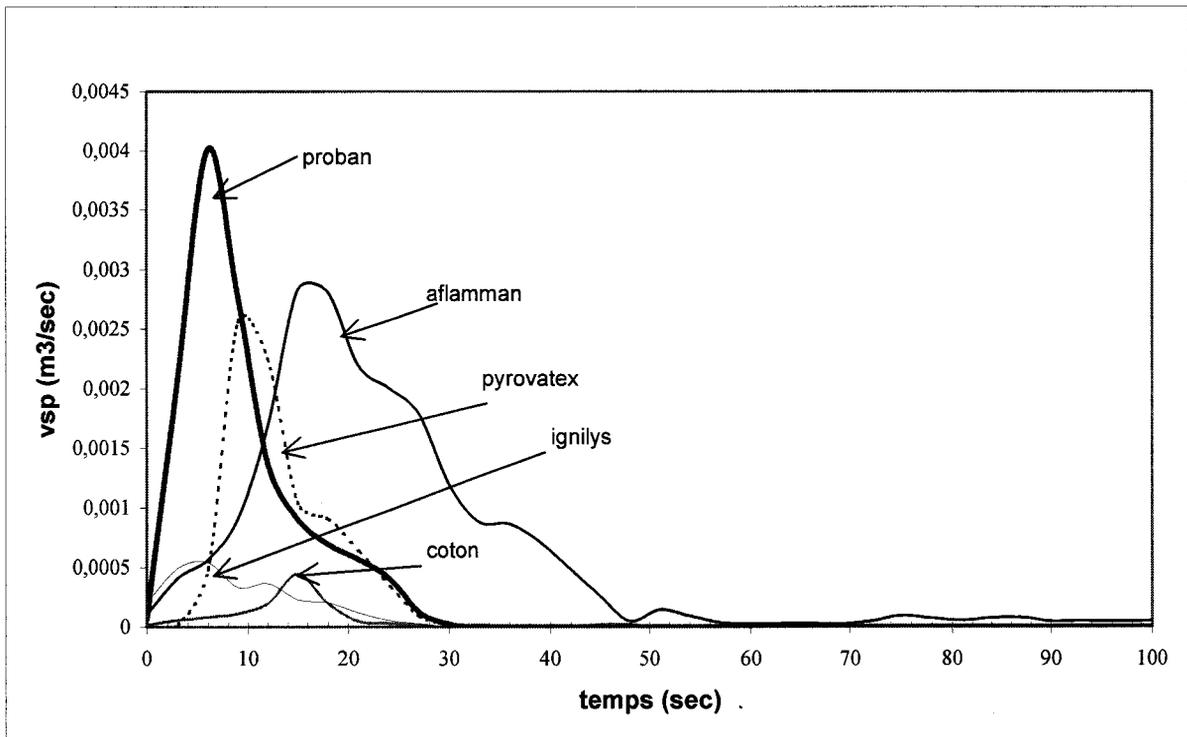


Figure 3-9 Comparaison de l'opacité des fumées exprimée par vsp des tissus ignifugés par les différents retardateurs de flamme commerciaux, sous une irradiance de 35kW/m².

La vitesse de libération des fumées est évaluée par le smogra et est représentée sur la Figure 3-10. Les tissus ignifugés libèrent des fumées beaucoup plus rapidement que le coton non traité. Le développement des fumées est plus retardé dans le cas de l'aflamman. La libération de fumées est nettement accélérée dans le cas de tissu ignifugé par rapport au non ignifugé – à l'exception du retardateur de flamme ignilys.

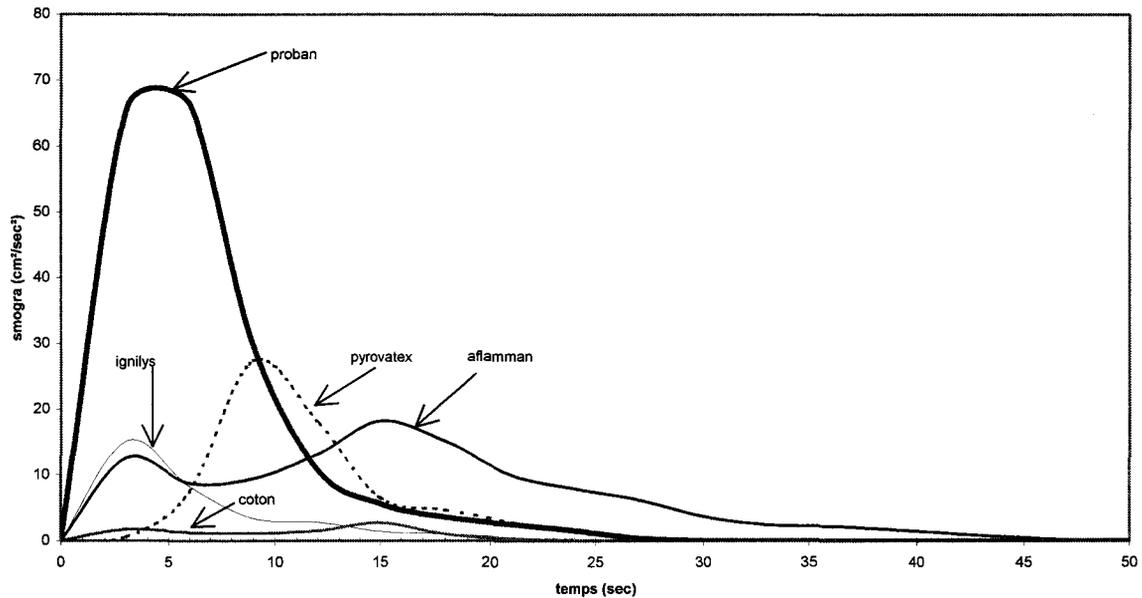


Figure 3-10 Comparaison des valeurs de smogra des tissus ignifugés avec le tissu non ignifugé sous une irradiance de 35kW/m².

4. Analyses thermiques

La Figure 4-1 illustre l'analyse thermogravimétrique du coton non ignifugé.

La décomposition du coton s'effectue en trois étapes /Ref. 76/, /Ref. 77/ :

- En première partie de courbe, la masse résiduelle diminue lentement et faiblement jusque 300°C (10% de perte de masse environ), ce qui est attribuable à la déshydratation de la cellulose.
- Dans la deuxième partie de la courbe, de 300°C à 360°C, la masse résiduelle chute de manière importante et rapide, ce peut être la conséquence de la dépolymérisation de la cellulose en lévoglucosane ou autre molécules à bas poids moléculaire, conduisant à la formation d'un résidu carboné
- La dernière étape caractérisée par une chute lente et faible de la masse résiduelle peut être la conséquence de la formation de C, et de dégagement de CO₂ et d'eau.

La dérivée de la courbe de perte de masse permet de déterminer la température pour laquelle le taux de perte de masse est maximal, correspondant à la température de décomposition du coton. Cette température est voisine de 340°C. Ce résultat est conforme aux données bibliographiques /Ref. 78/, /Ref. 79/.

Un composé chimique n'est efficace comme retardateur de flamme que s'il dégrade la cellulose à une température inférieure à la propre température de dégradation de la cellulose.

La zone d'activité du retardateur de flamme doit se situer *juste avant* la température de dégradation du coton. S'il se dégrade trop tôt, il perdra son efficacité aux abords de 300-350°C. S'il se dégrade après 350°C, le coton se dégradera en produits volatils inflammables avant que le retardateur de flamme n'agisse. Le retardateur de flamme sera efficace sur le coton si sa zone d'activité est inférieure à 350°C.

L'analyse thermogravimétrique du coton ignifugé par l'ignilys est représentée sur la Figure 4-1. La décomposition débute à 244°C. Le coton ignifugé se décompose à une température inférieure à celle du coton non ignifugé. Cette décomposition avancée de la cellulose ignifugée permet d'orienter les réactions de dégradation vers la formation de composés moins inflammables.

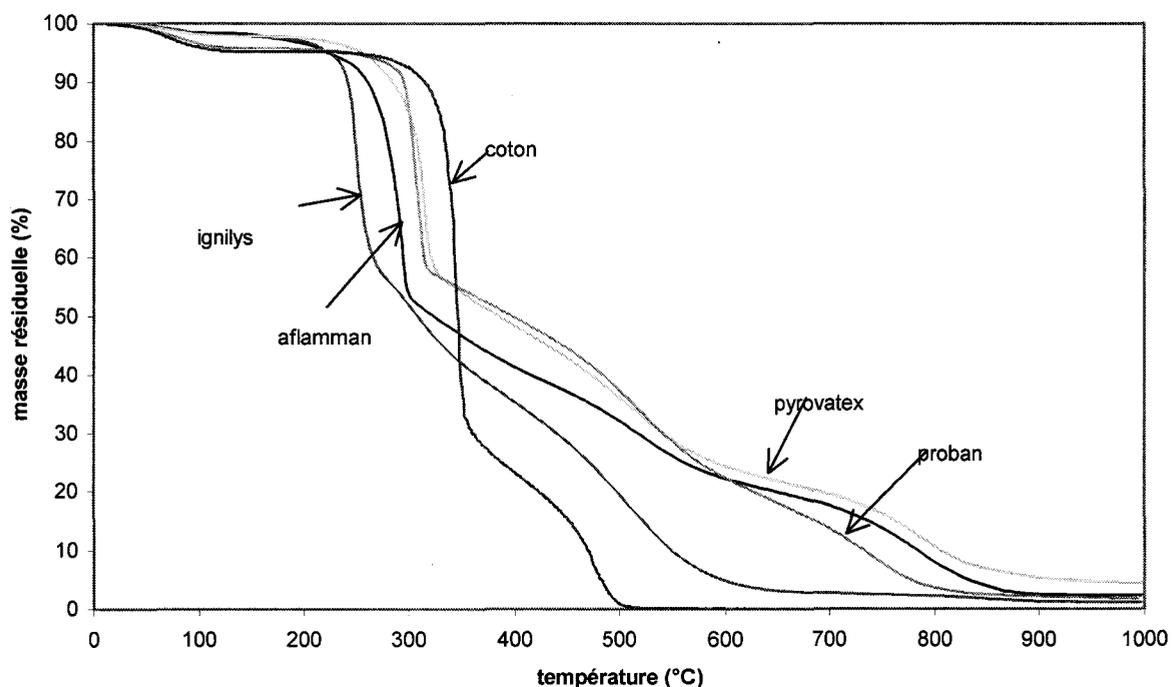


Figure 4-1 Analyse thermogravimétrique du coton ignifugé par les FR commerciaux comparée au celle du coton non ignifugé, gaz : air, 10°C/min.

Le coton ignifugé se dégrade plus tôt que le coton non traité /Ref. 72/. La stabilité thermique du coton ignifugé est améliorée, nettement pour les FR aflamman, proban et pyrovatex (Figure 4-1). La vitesse de perte de masse du coton ignifugé par l'ignilys est maximale de 240°C à 260°C environ, puis diminue progressivement. La masse résiduelle devient quasiment nulle vers 600°C. Pour l'aflamman, la vitesse de perte de masse est maximale entre 260°C et 290°C, la masse résiduelle est proche de 0 vers 900°C. Le proban et le pyrovatex

présentent une vitesse de perte de masse maximale entre 290°C et 320°C et la masse résiduelle est presque nulle vers 800°C et 900°C. Une étude thermogravimétrique comparative entre le pyrovatex et le proban a déjà été présentée dans la littérature /**Ref. 71**/. Il avait été noté que le coton traité par le pyrovatex se décompose plus lentement que celui traité par le proban. Cette affirmation n'est pas vérifiée dans ce travail, comme présenté sur la Figure 4-1. Les courbes de dégradation thermogravimétrique sont quasiment superposables.

L'activité retardatrice au feu des sels (phosphates mono ou diammonique) est attribuée à la facilité avec laquelle ils se décomposent lors d'une élévation de température, en dégageant de l'ammoniaque (produit volatil non inflammable) et en libérant un acide qui attaque et réagit avec la cellulose dès des températures peu élevées /**Ref. 80**/.

5. Influence sur les propriétés mécaniques

Le toucher des tissus traités par les différents retardateurs de flamme cités reste souple.

Le tissu ignifugé par le pyrovatex CP présente une perte de résistance dynamométrique, prévisible du fait de la réaction ayant lieu entre le pyrovatex et la cellulose /**Ref. 5**/. La résistance dynamométrique n'est quasiment pas affectée lors de l'ignifugation d'un tissu par le proban car il n'y a pas de liaison chimique entre le retardateur de flamme et la cellulose. Le retardateur de flamme est ici fixé par piégeage interstitiel /**Ref. 69**/.

Les propriétés mécaniques seront évaluées par mesure du degré de polymérisation moyen en nombre DPn /norme NF G 06-037/. La viscosité est liée à la masse moléculaire de la macromolécule cellulosique. Le DPn est donc déterminé par mesures viscosimétriques de la cellulose dissoute. Il donne une estimation de la longueur de chaîne. Le Tableau 5-1 présente les valeurs du coton ignifugé par l'ignilys et l'aflamman IST comparé au coton brut.

Tableau 5-1 Masse molaire moyenne en nombre Mn du coton ignifugé et non ignifugé

	DPn			Mn (kg/mol)
	valeur	σ_{n-1}	nb. essais	
croisé non ignifugé	1 700	120	9	183.6
croisé ignifugé ignilys FDR	1 640	70	9	177.1
500 g/l aflamman IST	1330	50	9	143.6
800 g/l aflamman IST	1150	50	11	124.2

Le degré dépolymérisation du coton ignifugé par l'ignilys n'est pas modifié de manière significative /**Ref. 72**/. Il n'y a pas rupture des chaînes macromoléculaires. Donc il n'y pas de

perte de résistance mécanique du tissu et probablement pas de liaison chimique entre l'ignilys et la cellulose /Ref. 5/. A contrario, la résistance mécanique du coton ignifugé par l'aflamman IST diminue.

6. Tenue à l'eau

6.1. Performance au brûleur électrique

Après trempage à l'eau dure selon la norme NF EN 71-2 ou après lavage E1S selon la norme NF ISO 105-C06 (RdB=1/20), la résistance au feu testée au brûleur électrique est inchangée pour le coton ignifugé par le pyrovatex CP ou par le proban, à savoir un classement M1 pour le pyrovatex et M2 pour le proban. Par contre, le tissu ignifugé par l'ignilys, l'aflamman ne présente aucune tenue à l'eau.

6.2. Etude du mécanisme de réaction de l'ignilys /Ref. 72/

Une extraction au soxhlet est mise en œuvre pour étudier une éventuelle réaction de l'ignilys et les OH primaires du C₆ du coton. Comme mentionné plus haut, une des méthodes pour apporter des propriétés « retard au feu » à la cellulose est d'éviter la transformation du motif glucose en lévoglucosane. La Figure 6-1 présente les différents chemins possibles pour la décomposition de la cellulose.

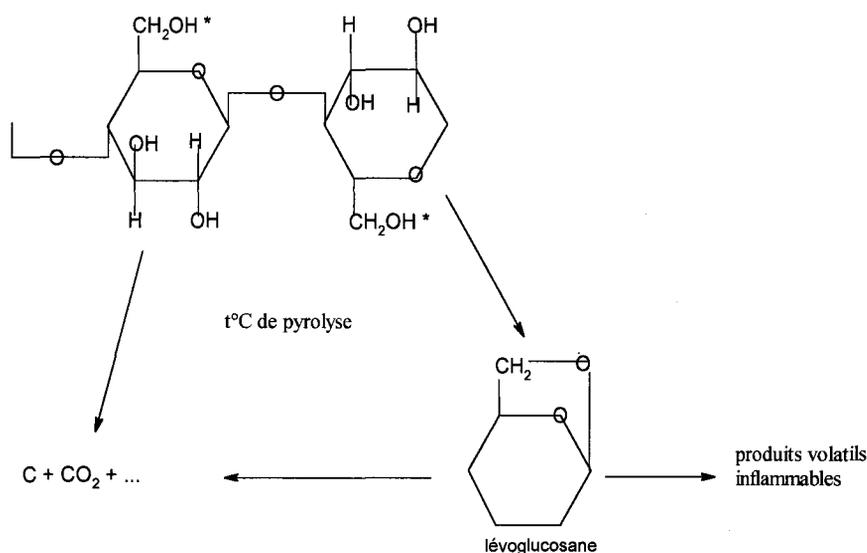


Figure 6-1 Décomposition du coton en lévoglucosane et autres produits de pyrolyse

Pour éviter la dépolymérisation en lévoglucosane, il convient de bloquer les fonctions alcools primaires *. Ainsi il ne pourra pas y avoir de réaction entre le OH du C₆ et l'oxygène entre les

deux motifs glucose pour former le lévoglucosane. Après réaction du retardateur de flamme avec les OH primaires du C₆, il convient d'éviter lors du lavage le déplacement du sel d'ammonium formé par les ions alcalino-terreux de l'eau dure. L'eau distillée prévient le déplacement de NH₄⁺ par Ca²⁺ et Mg²⁺ de l'eau dure (Équation 4-1 de la première partie). /Ref. 27/. S'il y a greffage sur les -OH primaires et formation par l'ignilys d'un complexe phosphonium-ammonium sur les -CH₂OH de la cellulose, après extraction au soxhlet avec de l'eau distillée, les propriétés retardatrices de flamme seront maintenues - le sel d'ammonium n'étant pas déplacé dans ces conditions. Il serait alors envisageable d'obtenir une permanence au lavage en bloquant le site ainsi formé. L'expérience montre que le coton ignifugé par l'ignilys perd ses effets retardateurs de flamme après l'extraction ci-dessus. Soit, il n'y a pas de réaction entre le sel ignilys et les alcools primaires de la cellulose, soit s'il y a réaction, la liaison formée est facilement hydrolysable /Ref. 72/.

Pour confirmer les hypothèses précédentes, la fixation du phosphore est étudiée par une méthode spectrométrique /norme NF T 90-023/. Les résultats sont présentés sur le Tableau 6-1.

Tableau 6-1 Analyse de phosphore avant et après extraction à l'eau distillée au soxhlet du coton ignifugé par l'ignilys

tissu non ignifugé :	< 3 mg P / 15 g tissu
tissu ignilys FDR avant extraction	100 mg P ± 10 / 15 g tissu
tissu ignilys FDR après extraction	9 mg P ± 10 / 15 g tissu
extrait aqueux	95 mg P ± 5 / 400 ml bain

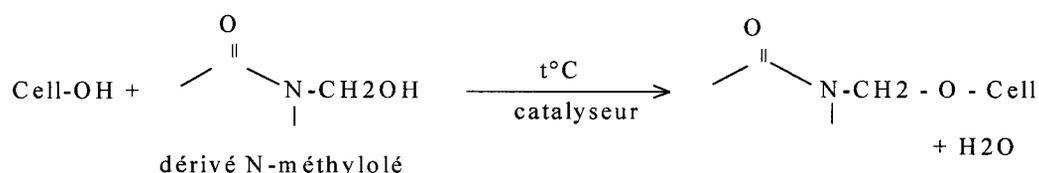
Le bilan matière est respecté (à la précision de l'analyse près).

La teneur en phosphore est donc de 0,70% sur le tissu ignifugé par l'ignilys. Il peut être noté qu'un effet retardateur de flamme n'exige pas une haute teneur en phosphore (0,70% suffisent ici). Après extraction, il reste 0,06 % de P. Cette perte quasi-totale de phosphore explique la non tenue à l'eau du coton ignifugé par l'ignilys.

6.3. Application de résines /Ref. 72/

L'idée est d'apporter une tenue au lavage du retardateur de flamme ignilys par l'addition de résines. La modification chimique du coton par la résine repose sur deux phénomènes différents. On distingue d'une part la polycondensation de la résine, dite autoréticulante, à bas poids moléculaire, avec formation d'une résine synthétique de haut poids moléculaire sur la fibre, et d'autre part une réticulation de la cellulose par des résines, dites réactives, non

polycondensables /Ref. 81/. La permanence à l'eau résulterait ainsi d'une insolubilisation des retardateurs de flamme sur la cellulose, soit par réaction de la résine sur elle-même, soit par réaction avec -OH de la cellulose. Dans le 1^{er} cas, il ne se forme aucune ou peu de liaisons entre le polycondensat et la cellulose. Alors que dans le 2^{ème} cas de figure, les groupements hydroxyles de la cellulose réagissent avec les groupements réactifs de la résine pour former des liaisons stables entre différentes molécules de la cellulose. La réticulation de la cellulose par des composés N- méthylolés s'écrit selon le principe d'une α -uréidoalcoylation (Équation 6-1) /Ref. 82/, /Ref. 83/ :



Équation 6-1 Equation de réticulation de la cellulose par les dérivés N-méthylolés

6.3.1. Résine acrylate de vinyl

La résine est appliquée par foulardage du coton ignifugé par l'ignilys, à une TE=100% et séché dans une armoire ventilée. La performance au feu est testée suivant la norme NF P 92-503. Les résultats sont présentés sur le Tableau 6-2

Tableau 6-2 Performance au brûleur électrique de l'imprégnation du croisé ignifugé par l'ignilys par apprêtan 9414

apprêtan 9414	inflammation	longueur détruite	largeur détruite
100 g/l	brûle 1'10 pdt 40 sec	totalement carbonisé	
50 g/l	0sec/6sec/0/2/0	12 cm	6 cm

L'application par foulardage de la résine apprêtan 9414 diminue le pouvoir retardateur de flamme de l'ignilys et ceci d'autant plus que la concentration de l'apprêtan 9414 est grande. Pour un foulardage à 50 g/l, le tissu conserve une propriété retardatrice de flamme classée M2, qui disparaît après trempage à l'eau, suivant l'essai présenté dans la norme NF EN 71-2.

6.3.2. Résine PU

Le polyuréthane évolue favorablement en résidu carboné. Son application sur le coton ignifugé par l'ignilys pourrait favoriser le développement d'un système intumescent /Ref. 84/,

/Ref. 85/, /Ref. 86/. La résine est appliquée par foulardage d'un coton ignifugé par l'ignilys à un TE=100% et séché dans une armoire ventilée. La performance au feu est testée suivant la norme NF P 92-503. Les résultats sont présentés sur le Tableau 6-3.

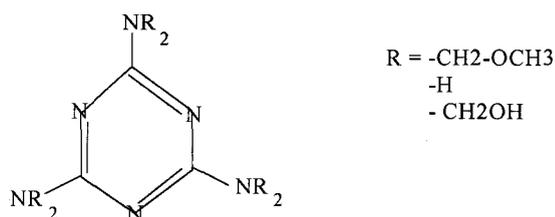
Tableau 6-3 Performance au brûleur de l'imprégnation du coton ignilys par Sandoperm PU

sandoperm PU	inflammation	longueur détruite	largeur détruite
100 g/l	1/11/4/0/0	7 cm	11 cm
150 g/l	12/0/0/0/0	8 cm	14 cm

Les résultats sont équivalents avec l'imprégnation au Rhenapprêt PUM. La résine PU diminue le pouvoir retardateur au feu du coton ignifugé par l'ignilys. Il est classé M2 après l'imprégnation de la résine. Aucune tenue à l'eau n'a été observée après le test de trempage présenté dans la norme NF EN 71-2.

6.3.3. Résine mélamine, mélamine formol et DMDHEU

La mélamine, l'arkofix NM (mélamine - formol) et l'arkofix NG (DMDHEU) sont des produits autoréticulants et réactifs. L'auto condensation est d'autant moins prononcée et la réticulation de la cellulose d'autant plus accentuée que le degré de méthylation est plus élevé. Ainsi la mélamine est plus autoréticulante que les deux autres résines.



Ces résines sont appliquées par foulardage sur tissu croisé ignifugé par l'ignilys avec un TE de 80 % suivant la formulation :

50 g/l résine

10 g/l catalyseur NKB

Le tissu est ensuite séché à 120°C, 150°C, 180°C et 210°C (cette dernière température a été testée uniquement dans le cas de la mélamine) et la performance au feu est testée au brûleur électrique. Les résines diminuent le pouvoir retardateur de flamme, tout en maintenant un classement M1 (pour la mélamine et la mélamine formol) et M2 (pour la DMDHEU) quelle que soit la température de séchage du tissu. Contrairement au tissu ignifugé par l'ignilys, les résines engendrent l'apparition de fumées, fumées blanches plus importantes pour la résine

DMDHEU. L'essai de trempage à l'eau suivant la norme NF EN 71-2 ne conduit à aucune performance retardatrice de flamme dans le cas de la mélamine formol et la DMDHEU, par contre dans le cas de la mélamine le classement M1 est maintenu si la température de séchage est supérieure à 180°C.

6.3.4. **Produit hydrofuge**

Le Scotchgard FC 251 est appliquée par foulardage sur coton ignifugé par l'ignilys avec un TE de 80 % selon la formulation suivante :

50 g/l scotchgard FC251

2 g/l acide acétique

Le tissu est séché à 160°C.

Le pouvoir retardateur de flamme testé au brûleur électrique est maintenu identique et est classé M1 avec l'application du Scotchgard FC 251. Un effet déperlant est observé lors du trempage à l'eau dure selon la norme NF EN 71-2 comme attendu mais l'effet retardateur de flamme est perdu. Le tissu est totalement carbonisé.

Discussion et conclusions

Les retardateurs de flamme testés sur des tissus de coton amènent un classement M au brûleur électrique du coton et une valeur de LOI supérieur à 30, prouvant un caractère retardateur de flamme du coton. Le cône calorimètre amène une comparaison pour des différents retardateurs de flamme, de valeurs caractéristiques du comportement au feu en dynamique. Le débit calorifique du tissu ignifugé diminue par rapport au coton non traité. Et la libération de chaleur est ralentie. Le coton ignifugé libère plus d'oxyde de carbone et moins de dioxyde de carbone, davantage de fumées et ceci beaucoup plus rapidement, que le coton non traité. L'action de ces produits sur le comportement retardateur de flamme du coton est différente. Pour le produit intumescent aflamman IST, les paramètres mesurés au cône dénotent un retard de dégagement de chaleur, de fumées. En comparant les valeurs relevées au cône calorimètre, résumées sur le Tableau 6-4, il peut être avancé que l'ignilys, limitant moins le dégagement de chaleur, libère des produits de pyrolyse engendrant des réactions plus énergétiques, probablement limite moins la formation de lévoglucosane c'est-à-dire qu'il agirait moins que le proban ou le pyrovatex sur la déshydratation du coton mais plutôt par dilution des gaz de pyrolyse.

Tableau 6-4 Comparaison des paramètres mesurés au cône

Rhr (kW/m ²)	Ignilys (37) > pyrovatex (32) > aflamman (25) > proban (24)
Figra (W/sec)	Aflamman (40) > ignilys (19) > proban (11) > pyrovatex (7)
CO (ppm)	Aflamman (200) > ignilys (410) > pyrovatex (310) > proban (100)
CO ₂ (%)	Ignilys (0.035) ~ pyrovatex > aflamman (0.025) ~ proban
Vsp (m ³ /sec)	Proban (0.004) > aflamman (0.0028) > pyrovatex (0.0026) >> ignilys (0.0005)
Smogra (cm ² /sec ²)	Proban (70) >> pyrovatex (28) > aflamman (18) > ignilys (15)

Le proban, l'aflamman et le pyrovatex agissent par réaction endothermique. Leur mécanisme d'action est en phase condensée. Le proban agit davantage encore par réaction endothermique que les autres FR commerciaux. Ceci conforte l'observation faite lors du test au brûleur électrique où il a été noté que la zone carbonisée dans le cas du coton traité par le proban est plus grande, c'est-à-dire il déshydrate davantage le coton que les autres produits commerciaux.

Le retardateur de flamme a une influence négative sur la résistance mécanique dans le cas du pyrovatex et de l'aflamman. La résistance mécanique n'est pas modifiée dans le cas de l'ignifugation par le proban ou l'ignilys, due à l'absence de liaison chimique entre le retardateur de flamme et le polymère. Une bonne tenue à l'eau n'a été observée qu'avec le pyrovatex ou le proban mais le dégagement de fumées est élevé. L'ignilys ne dégage pas plus de fumées que le coton non ignifugé. Il est alors apparu intéressant d'essayer d'apporter une permanence à l'eau de l'ignilys. Les résines réactives n'ont pas été concluantes sur la tenue à l'eau de l'effet retardateur de flamme de l'ignilys. Soit, il n'y a pas de liaisons entre la résine, le retardateur de flamme et le coton, soit la liaison éventuelle formée est facilement hydrolysable. Par contre, la résine mélamine, autoréticulante, amène une tenue à l'eau de l'ignilys. Le mode d'action est vraisemblablement la formation d'une gaine autour de la fibre de coton ignifugé par l'ignilys qui lui maintiendrait ses propriétés retardatrices au feu après trempage à l'eau.

3^{ème} Partie

Etude et développement de formulations à base de guanidine

Introduction

La guanidine associée à l'acide phosphorique sera évaluée comme système retardateur de flamme de fibre de coton pour concurrencer les retardateurs de flamme commerciaux au niveau de leur performance au feu, de leur permanence et de leur développement de fumées.

Le choix de la guanidine phosphatée est basée sur sa formule chimique, molécule à base de phosphore et d'azote et d'autre part sur sa similitude à l'urée, composée déjà utilisée dans des systèmes retardateurs de flamme /**Ref. 23**/.

Sa température de décomposition est de 170 °C. Une source d'azote seule n'apporte pas de propriétés retardatrices à la flamme à la cellulose. Ni l'urée, ni la guanidine ne peuvent engendrer un résidu carboné. Il est nécessaire qu'il y ait interaction avec un phosphate. La guanidine (caractère nucléophile plus marqué) donne un résidu carboné plus important que l'urée et génère moins de combustibles /**Ref. 23**/. L'indice limite d'oxygène d'un coton retardateur de flamme avec la mélamine est meilleur que celui d'un coton ignifugé avec l'urée /**Ref. 23**/.

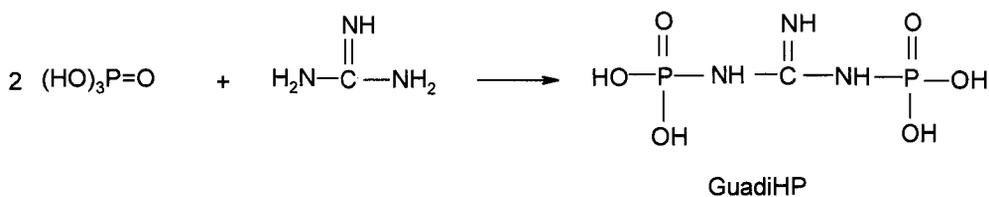
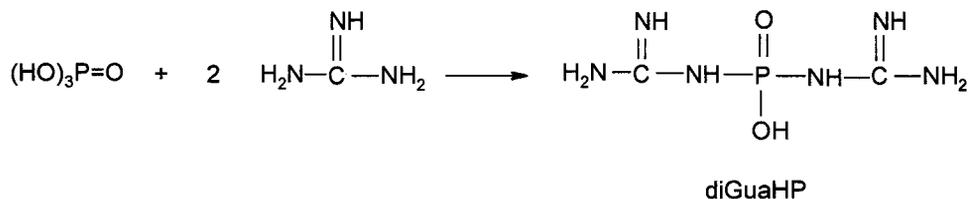
La synergie P/N augmente la réactivité du phosphore envers les hydroxyles de la cellulose, conduisant à une inhibition plus efficace de la formation de gaz et une augmentation de la formation de résidu carboné /**Ref. 23**/, /**Ref. 14**/. L'addition d'amines augmente le pouvoir retard au feu /**Ref. 70**/, /**Ref. 39**/.

Différentes formulations à base de guanidine phosphatée seront développées. La structure chimique proposée de la guanidine phosphatée sera analysée par infrarouge. Ses propriétés thermiques seront évaluées par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les performances au feu de différentes formulations seront testées au brûleur électrique, au LOI et par calorimétrie par consommation d'oxygène. L'analyse thermogravimétrique et l'analyse par calorimétrie par consommation d'oxygène seront aussi utilisées pour obtenir des informations sur le mécanisme d'action possible de la guanidine phosphatée en tant que retardateur de flamme. L'influence du traitement sur la résistance mécanique du coton et sur le toucher sera présentée. La résistance à l'eau du pouvoir retardateur de flamme de la guanidine phosphatée sera vérifiée par le test au brûleur électrique et le LOI. Et il sera envisagé d'améliorer cette résistance par l'ajout de résine dans la formulation retardatrice de flamme. Les résultats seront testés par le brûleur électrique, le LOI et par analyse thermogravimétrique. L'analyse du

phosphore du tissu ignifugé, par dosage chimique et par RMN, tentera d'apporter une connaissance sur les interactions chimiques entre la guanidine phosphatée et la cellulose.

1. Formulation et caractérisation de la formulation

Par similitude avec la réaction ayant lieu entre l'urée et les phosphates, la réaction entre la guanidine et l'acide phosphorique s'écrit :



Équation 1-1 Réactions de la guanidine avec l'acide phosphorique

Dans le cas de la diguanidine hydrogène phosphate, le rapport P/N vaut 1/6 et 2/3 dans le cas de la guanidine dihydrogène phosphate.

Le spectre infra rouge de la diGuaHP, présenté sur la Figure 1-1, confirme la présence du groupe C=N observé vers 1660 cm^{-1} , du groupe -CNH vers 1585 cm^{-1} , et du groupe -NH vers $3100 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ /Ref. 87/.

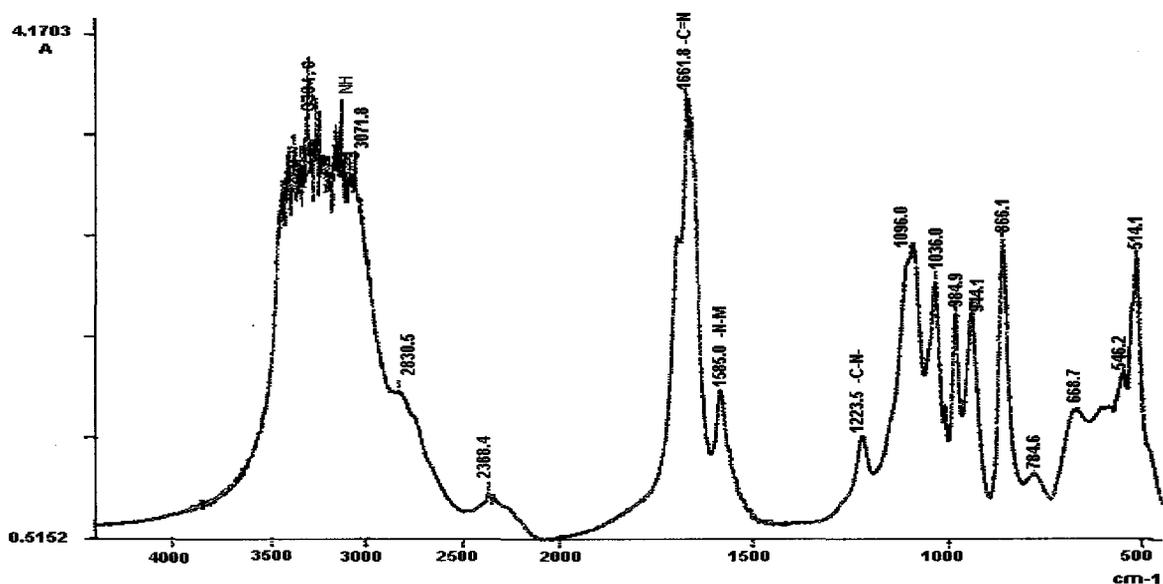


Figure 1-1 Caractérisation de la diGuaHP par FTIR

La structure chimique de la guanidine phosphatée est étudiée par RMN du phosphore. La Figure 1-2 met en évidence des interactions dipolaires P/H pour la diGuaHP et la GuadiHP. En effet, la raie du spectre découplé est plus fine que celle du spectre couplé. La présence de proton au voisinage proche de P est ainsi confirmée. Les spectres de la diGuaHP et de la GuadiHP se distinguent d'une part par l'étalement du pic de la diGuaHP sur le spectre couplé, attestant de nombreuses interactions entre P et H, et d'autre part par un dédoublement du pic sur le spectre découplé. Une différence de structure entre la diGuaHP et la GuadiHP est démontrée.

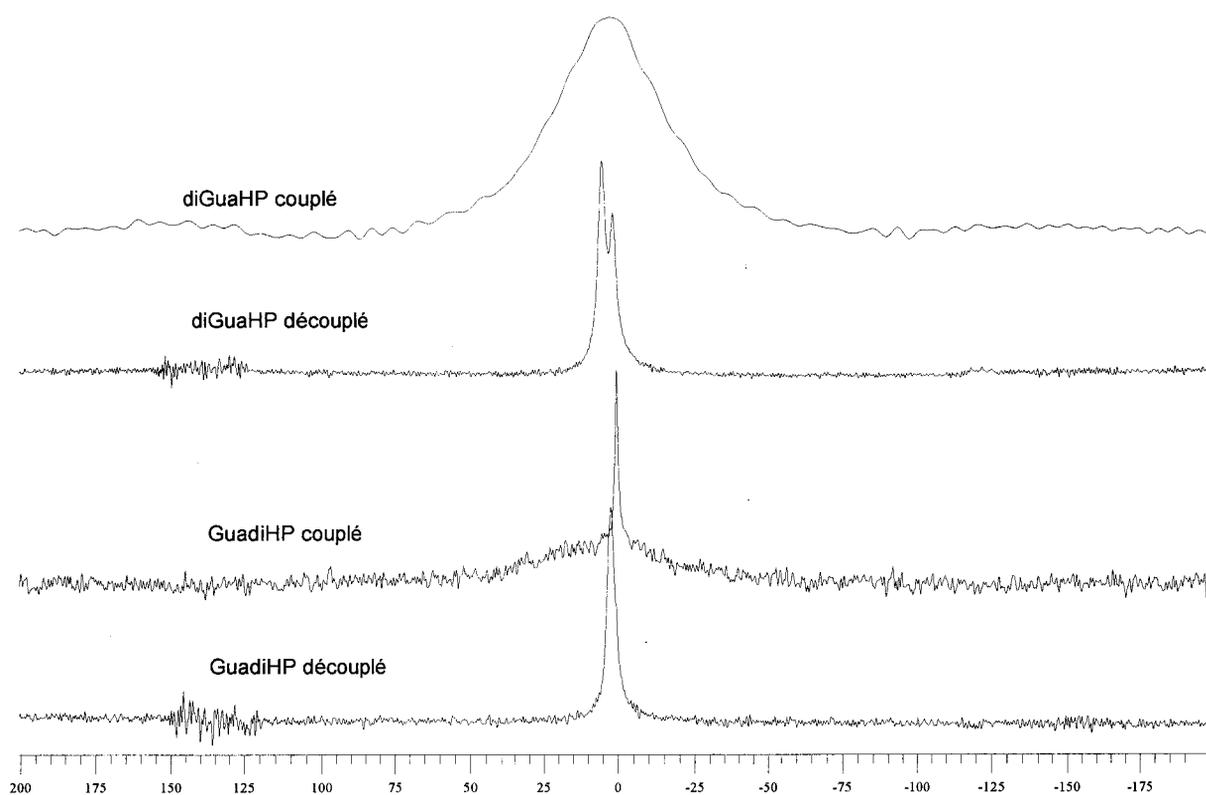


Figure 1-2 MAS ³¹P RMN couplé et découplé de la guanidine phosphatée

La diGuaHP présente un caractère endothermique à 262°C, température inférieure à la température de dégradation du coton (voir Figure 1-3). Donc la diGuaHP présente des propriétés favorables pour ignifuger la cellulose. Par contre, sa chaleur de décomposition est faible : 14,6 mcJ/mg.

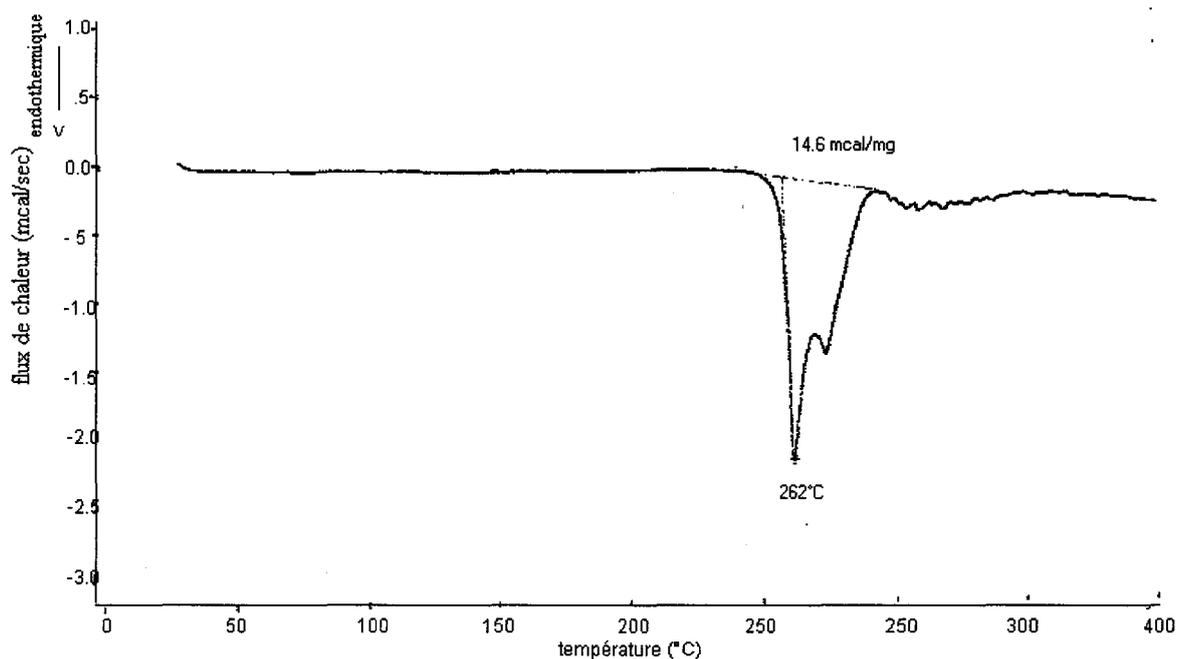
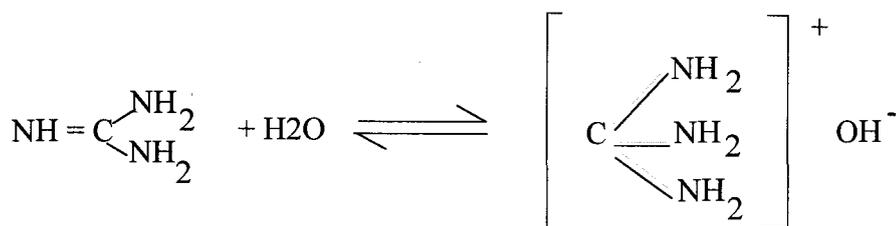


Figure 1-3 Thermogramme DSC de la diGuaHP, gaz : azote, 10 °C/min

La guanidine en milieu aqueux forme l'hydroxyle de guanidine /Ref. 88/.



La guanidine est une base forte, capable de former des liaisons hydrogène ou interagir avec des liaisons hydrogène à travers les groupes amines du cation. La guanidine et la cellulose forment : 1) un complexe entre les groupes hydroxyles de la cellulose et les ions hydratés de la guanidine, 2) une liaison hydrogène entre les groupes permanents de la guanidine et les groupes hydroxyles du polymère. Ce type de liaisons hydrogène est plus fort que ceux formés entre groupes hydroxyles /Ref. 88/.

La dissolution de la diGuaHP (cristaux blancs) s'effectue légèrement à chaud sous agitation.

La guanidine phosphatée est foulardée sur coton à différentes concentrations : 50 – 100 et 150 g/l et le tissu est séché à deux températures différentes 120°C et 180°C pour évaluer l'influence de la température de séchage sur la réaction de la guanidine phosphatée sur le coton.

2. Performance au feu

Au test au brûleur électrique, le coton traité est classé, pour la GuadiHP M1 à partir d'une concentration de 100 g/l et pour la diGuaHP M2 à partir de 100 g/l et M1 à partir de 150 g/l.

Il y a dégagement de fumées blanches, plus importantes encore pour la GuadiHP. La zone carbonisée après le test vaut 10 cm × 4 cm environ dans chacun des cas. La température de séchage 120°C ou 180°C n'influence pas les résultats. 120°C est une température suffisante pour que la réaction entre la guanidine phosphatée et le coton ait lieu. Cette tenue au feu est vérifiée aussi pour l'indice limite d'oxygène. L'indice est supérieur à 21, assurant une tenue au feu du coton dans une atmosphère à haute teneur en oxygène. L'indice augmente avec la concentration en GuadiHP et diGuaHP. La teneur en phosphore et azote n'influence pas les performances. Le Tableau 2-1 présente les résultats.

Tableau 2-1 LOI (en vol%) du coton ignifugé par la guanidine phosphatée et séché à 120°C

FR \ concentration	100 g/l	150 g/l
diGuaHP	36	49
GuadiHP	35	50

3. Réaction au feu

Le cône calorimètre donne une analyse quantitative du comportement au feu des tissus. La Figure 3-1 présente le débit calorifique dégagé par le coton ignifugé par la guanidine phosphatée à deux concentrations différentes et séchées à 120°C, sous une irradiance de 50 kW/m². GuadiHP et diGuaHP présentent le même niveau de rhr et un temps d'ignition identique. Le rhr diminue si la concentration en guanidine phosphatée passe de 100 à 150 g/l. L'ignifugation par la guanidine phosphatée ne retarde pas le temps d'ignition du coton, sous une irradiance de 50 kW/m². La formulation à 100 g/l de guanidine phosphatée peut à peine être considérée comme limiteur de flamme, le pic de rhr étant du même ordre que celui du coton non traité.

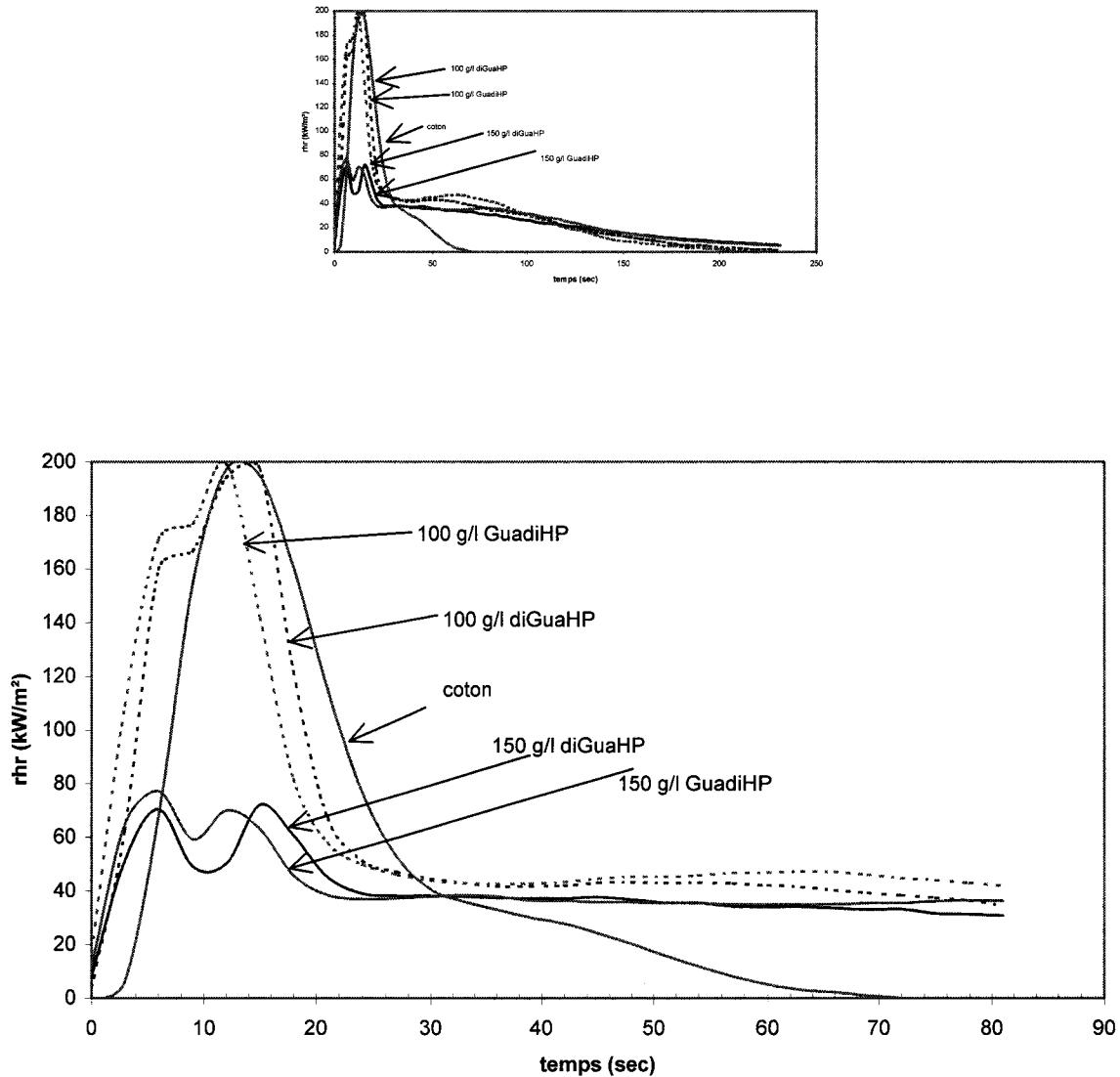


Figure 3-1 rhr du coton ignifugé par 100 et 150 g/l de guanidine phosphatée et séché à 120°C, comparé au rhr du coton non ignifugé, sous une irradiance de 50 kW/m².

La Figure 3-2 compare la vitesse de libération de chaleur, exprimée par la valeur de *figra*, du coton traité par la guanidine phosphatée, séché à 120°C, avec le coton non ignifugé. La libération de chaleur lors de la combustion du coton traité par la guanidine phosphatée est plus rapide que dans le cas du coton non traité. Elle diminue si la concentration en guanidine phosphatée augmente. Une concentration de 100 g/l guanidine phosphatée est peu favorable à un comportement retardateur de flamme du coton. En effet, la vitesse de libération de la chaleur n'est pas diminuée par rapport au coton non traité. Et le débit calorifique du coton

traité est peu différent de celui du coton non traité (Figure 3-1). Les formulations à base de diGuaHP limite un peu plus la propagation du feu que les formulations à base de GuadiHP.

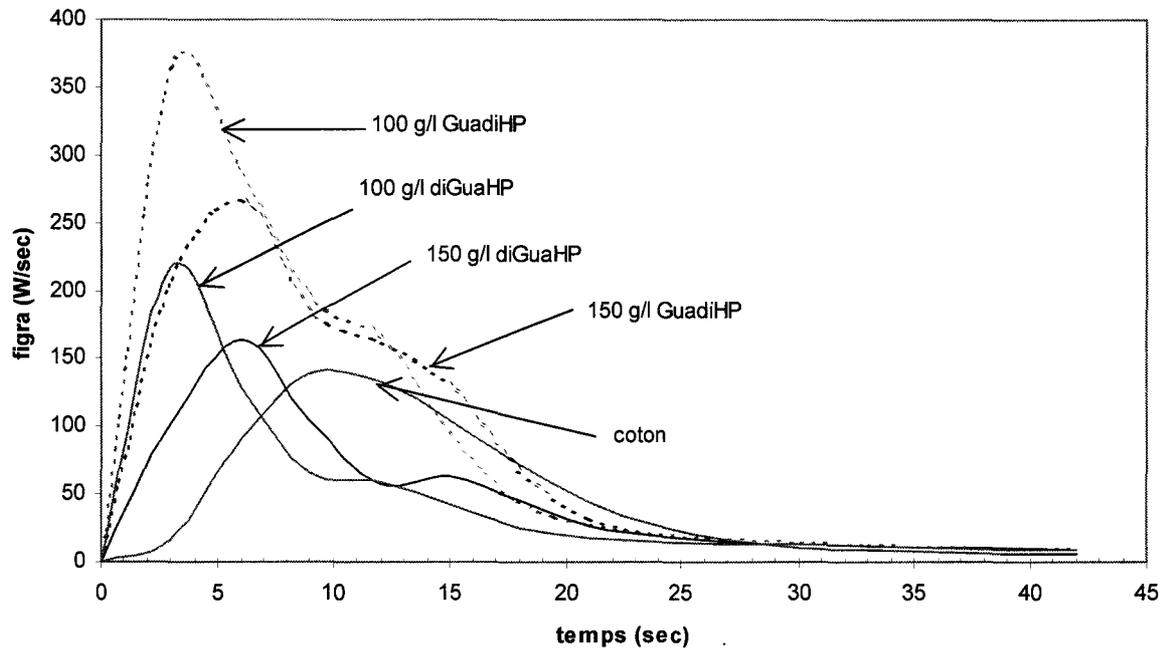


Figure 3-2 Valeur de figra lors de la combustion sous une irradiance de 50 kW/m² du coton ignifugé par 100 et 150 g/l guanidine phosphatée et séché à 120°C, comparé au coton non ignifugé.

La Figure 3-3 compare la perte de masse lors de la combustion du coton ignifugé par la guanidine phosphatée et du coton non ignifugé. La masse résiduelle chute brutalement jusqu'au pic de rhr, puis se stabilise. Le dégagement de composés dû à la décomposition du coton entraîne une augmentation de la chaleur libérée. Dès que le résidu carboné est stable, le débit calorifique diminue. La perte de masse est aussi importante pour les tissus ignifugés que pour le coton non traité, sous une irradiance de 50 kW/m². L'efficacité de l'action retardatrice au feu de la guanidine phosphatée ne repose pas sur la déshydratation du coton.

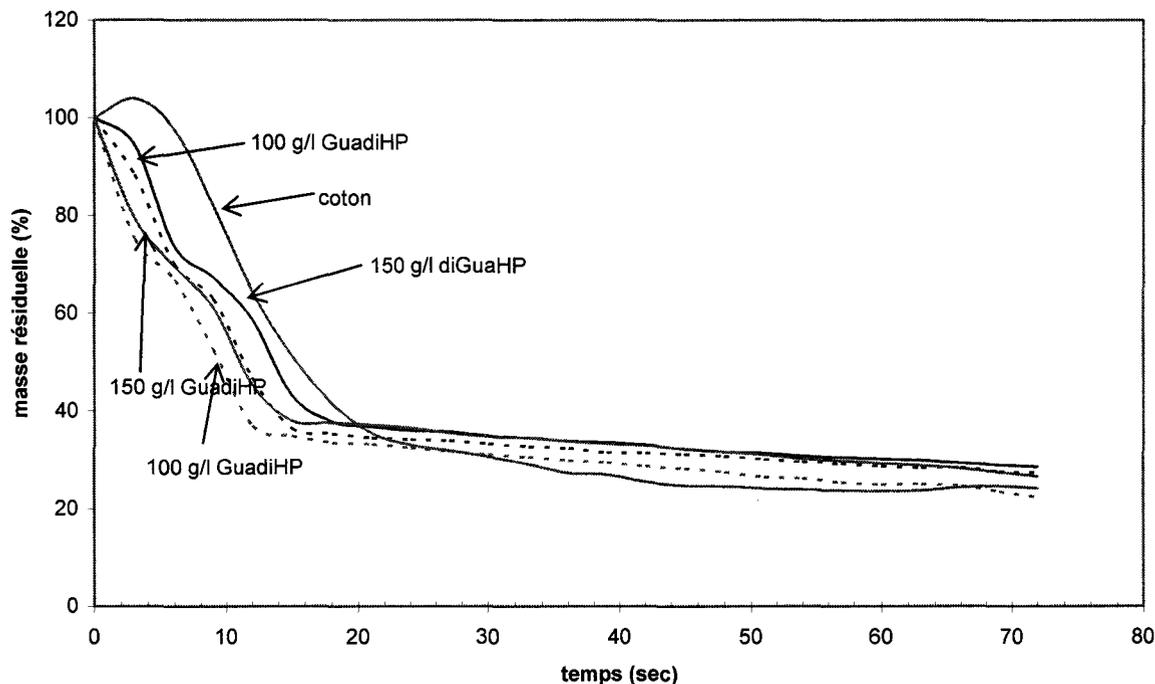


Figure 3-3 Perte de masse lors de la combustion sous une irradiance de 50 kW/m² du coton ignifugé par 100 et 150 g/l de guanidine phosphatée et séché à 120°C, comparé au coton non ignifugé.

La Figure 3-4 présente la comparaison de la quantité de CO et de CO₂ libérées lors de la combustion du coton traité par la guanidine phosphatée et du coton non ignifugé. La quantité d'oxyde de carbone libéré du coton ignifugé est supérieure à celle du coton non traité et inversement pour le dioxyde de carbone. La réaction de dégradation de la cellulose est orientée plutôt vers CO que vers CO₂. Or la réaction de transformation C → CO libère moins de chaleur (26,4 calories/mole) que la transformation C → CO₂ (94,3 calories/mole). Et la quantité d'oxyde de carbone est plus grande pour une concentration en guanidine phosphatée plus élevée et inversement pour le dioxyde de carbone. Donc l'augmentation de la concentration en guanidine phosphatée limite la propension de la chaleur vers le coton. La GuadiHP libère davantage d'oxyde de carbone que la diGuaHP donc contribue d'autant moins à entretenir la combustion. La quantité de dioxyde de carbone, quant à elle, n'est pas véritablement différente entre la diGuaHP et la GuadiHP. Le dégagement de CO et CO₂ démarre en même temps. La courbe de dégagement d'oxyde de carbone présente deux pics de même intensité : un pic étroit et un pic large. Pour les tissus ignifugés, le pic fin se termine en même temps que le pic de CO₂, et le 2^{ème} pic correspond davantage à la déshydratation du coton en CO.

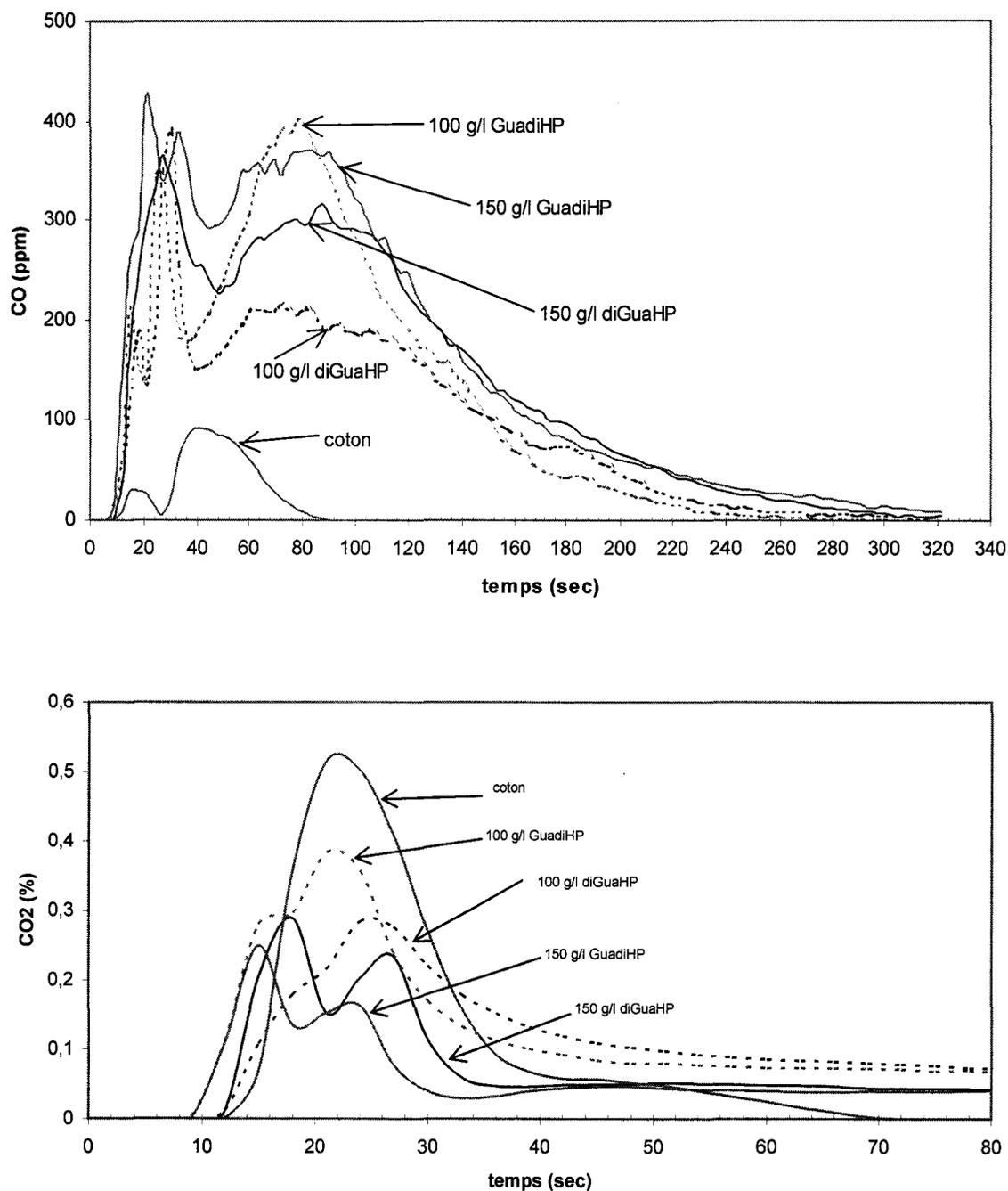


Figure 3-4 CO et CO₂ libérés lors de la combustion sous une irradiance de 50 kW/m² du coton traité par la guanidine phosphatée et séché à 120°C, comparé au coton non ignifugé.

Le débit volumique des fumées dégagées par le coton traité par la guanidine phosphatée est présenté sur la Figure 3-5. Le débit des fumées dégagées lors de la combustion du tissu traité par la guanidine phosphatée est nettement supérieur à celui du coton non traité. Elle augmente avec la concentration en guanidine phosphatée. diGuaHP et GuadiHP présentent un volume semblable de libération de fumées. La libération des fumées est plus retardée dans le cas de la diGuaHP.

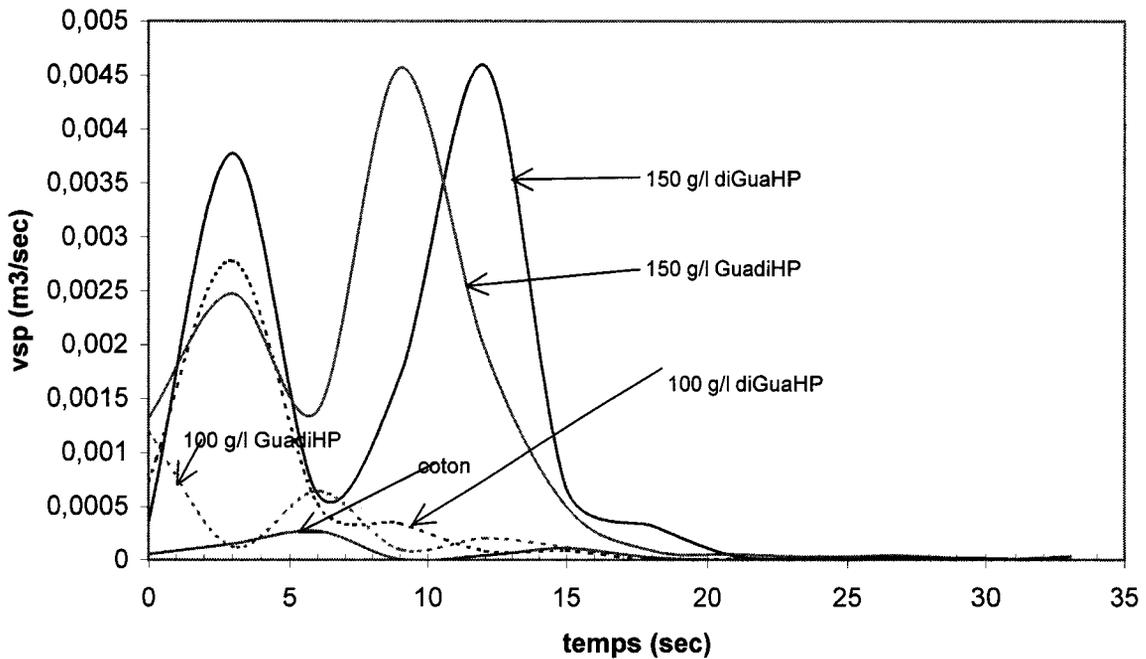


Figure 3-5 Opacité des fumées comparatives entre le coton ignifugé par la guanidine phosphatée à différentes concentrations et le coton non ignifugé, sous une irradiance de 50 kW/m².

L'enfumage d'une pièce peut être caractérisé par le taux de production des fumées mais aussi par l'accélération de production de ces fumées. La Figure 3-6 illustre cet accroissement du débit volumique des fumées. La vitesse de libération des fumées lors de la combustion du coton ignifugé par la guanidine phosphatée est supérieure à celle du coton non traité. Et cette vitesse de dégagement est d'autant plus importante que la concentration en guanidine dans le bain d'apprêt est grande.

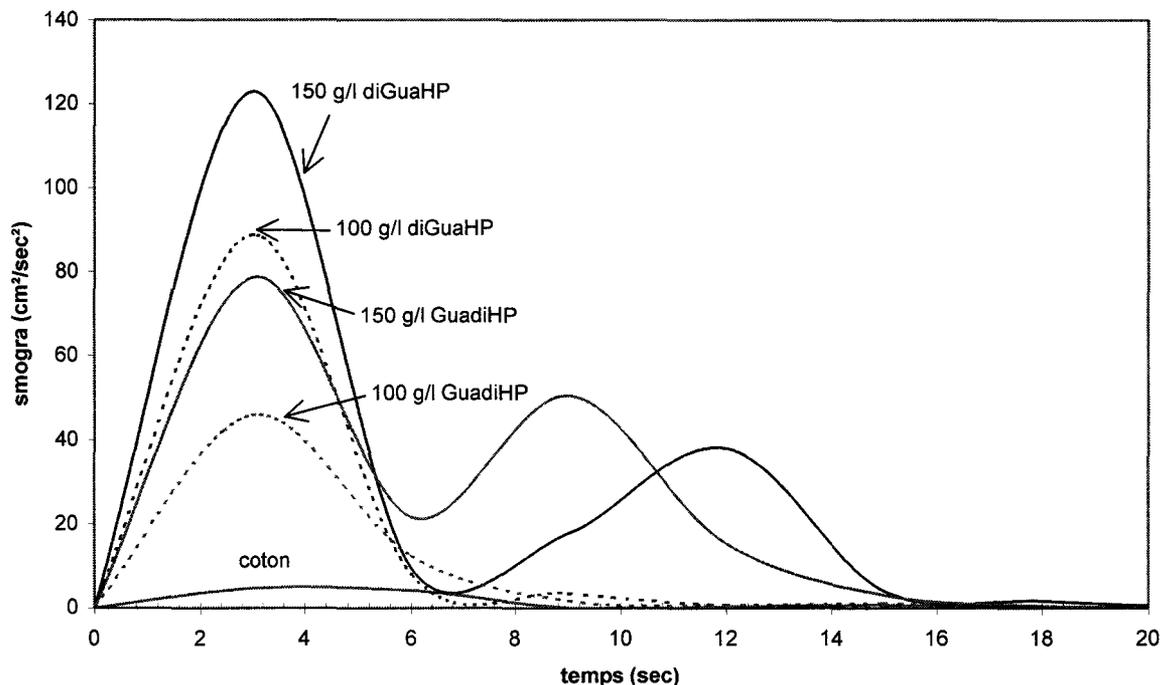


Figure 3-6 Evolution du smogra du tissu traité par la guanidine phosphatée à différentes concentrations, sous une irradiance de 50 kW/m²

4. Stabilité thermique

La Figure 4-1 présente l'analyse thermogravimétrique du coton ignifugé par 150 g/l guanidine phosphatée comparé au coton non ignifugé. Le coton est séché à 120°C. Le coton ignifugé présente la même allure de courbe que le coton non ignifugé. Trois étapes de dégradation peuvent être distinguées : la déshydratation de la cellulose dans la première partie de la courbe, puis la dépolymérisation du coton caractérisée par une chute importante de la masse résiduelle vers 300°C, et enfin la dégradation du résidu carboné /Ref. 76/, /Ref. 77/. Le coton ignifugé commence à se dégrader à une température inférieure à celle du coton non traité. Et contribue ainsi à limiter la formation de lévoglucosane responsable de la combustion complète du coton. Ensuite, le traitement par la guanidine phosphatée conduit à la formation d'un résidu carboné plus important (entre 350 et 800°C). La GuadiHP et la GuadiHP ont un comportement identique. Les courbes ne sont pas sensiblement différentes.

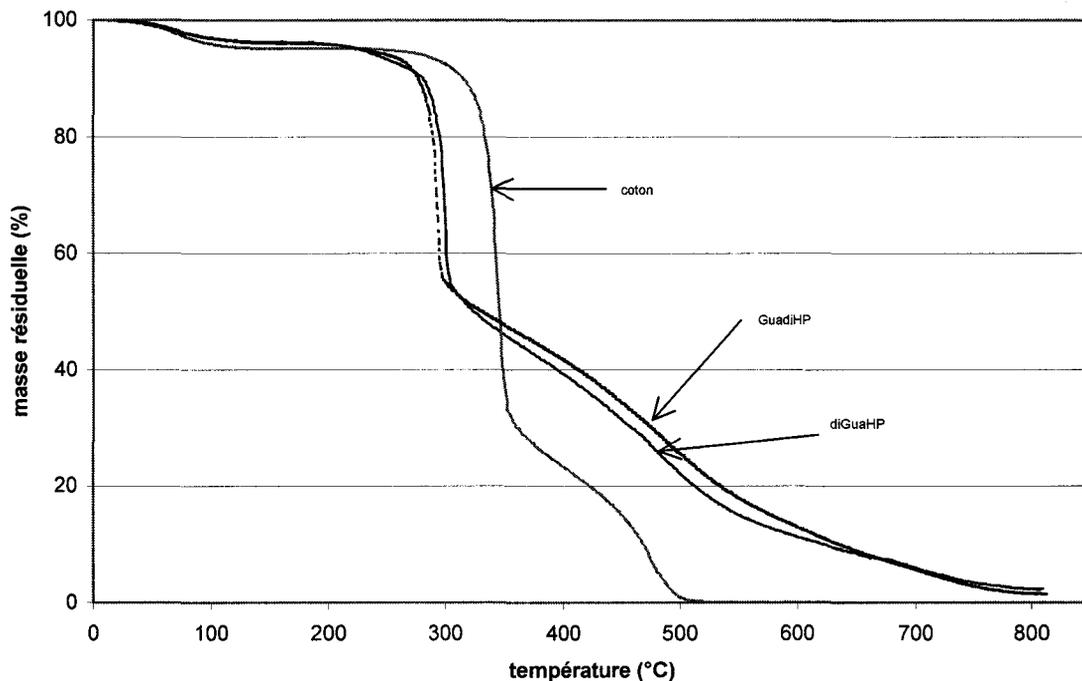


Figure 4-1 TGA du coton ignifugé par 150 g/l guanidine phosphatée et séché à 120°C et du coton non ignifugé, sous air, vitesse de montée en température : 10°C/min

La Figure 4-2 compare les courbes thermogravimétriques du coton ignifugé par GuadiHP et séché à 120°C à 100 et 150 g/l. Les courbes sont identiques jusqu'à 250°C quelle que soit la concentration 100 g/l ou 150 g/l. Cependant, une plus haute concentration GuadiHP conduit à la formation d'un résidu carboné plus important entre 250 et 800°C. L'augmentation de la concentration de la guanidine phosphatée améliore le pouvoir retardateur de flamme du coton en favorisant la formation de résidu carboné.

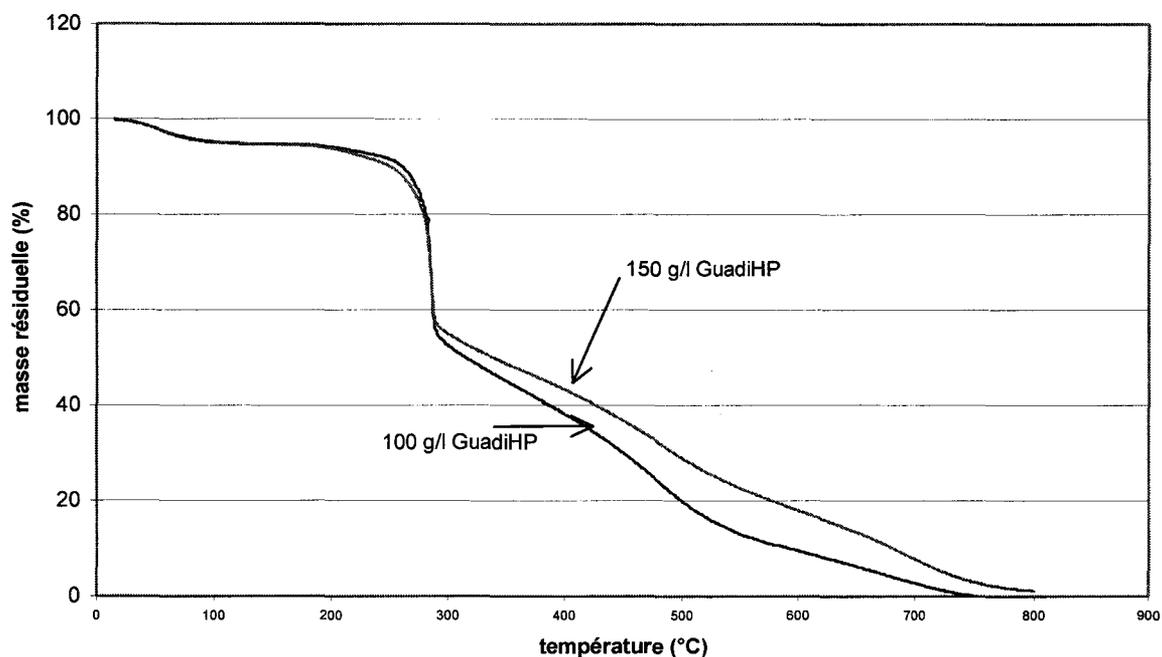


Figure 4-2 Influence de la concentration du bain d'apprêt sur la courbe ATG du coton ignifugé par GuadiHP et séché à 120°C, sous air, vitesse de montée en température 7.5°C/min.

5. Propriété mécanique du tissu ignifugé

Le degré de polymérisation du tissu ignifugé est présenté sur Tableau 5-1. La dégradation mécanique du tissu traité par la guanidine phosphatée n'est pas sensiblement réduite. Cette constatation ne laisse pas présager de liaison stable entre la guanidine phosphatée et la cellulose /Ref. 5/.

Tableau 5-1 Masse molaire moyenne en nombre Mn du tissu ignifugé par la guanidine phosphatée et séché à 120°C

	DPn	σ_{n-1}	Mn (kg/mol)
Non ignifugé	1700	120	183.6
100 g/l diGuaHP	1680	110	181.4
150 g/l diGuaHP	1460	170	157.7
100 g/l GuadiHP	1580	20	170.6
150 g/l GuadiHP	1400	140	151.2

L'influence de l'apprêt sur le maintien de la souplesse du tissu est évaluée par l'essai de cisaillement du test Kawabata. La Figure 5-1 et le Tableau 5-2 présentent la comparaison du tissu traité par la guanidine dihydrogène phosphate d'une part et par la diguanidine hydrogène phosphate d'autre part et le coton non traité et ignifugé par l'ignilys.

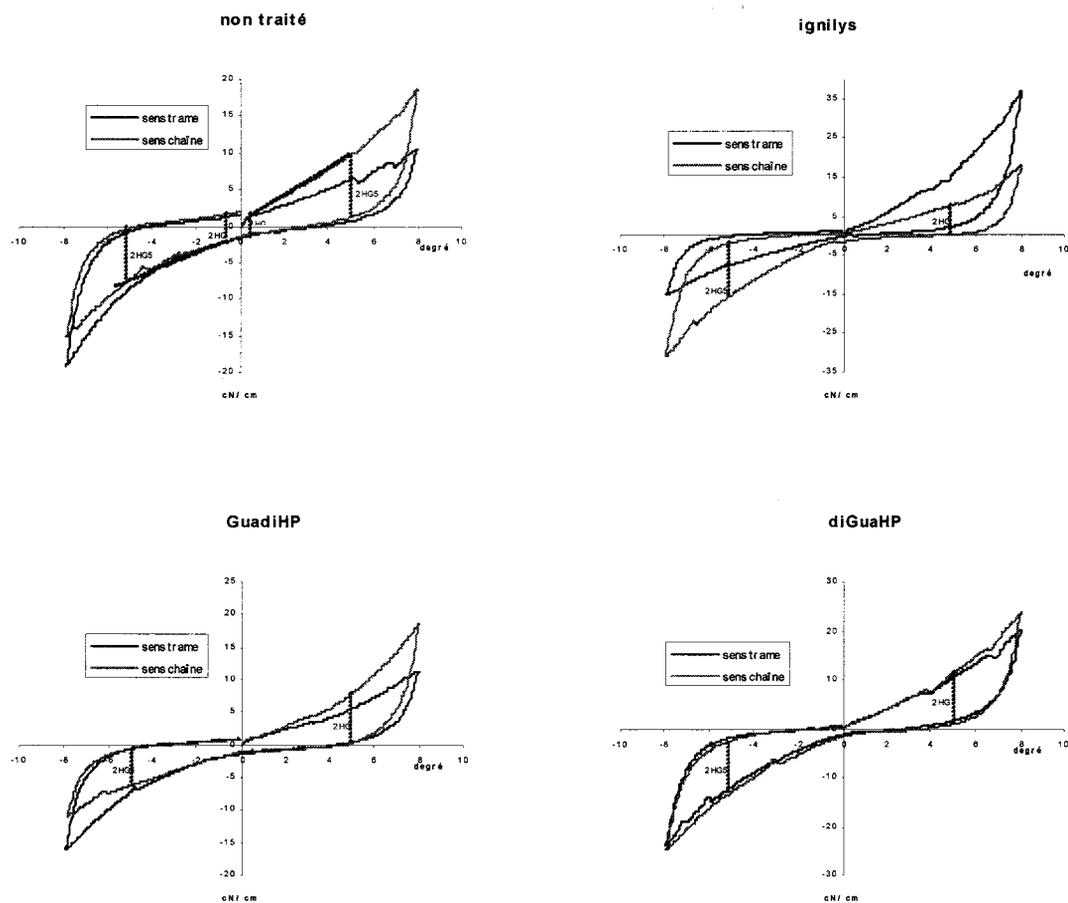


Figure 5-1 Diagramme de cisaillement du tissu traité par 150 g/l guanidine phosphatée, séché à 120°C et du tissu ignifugé par l'ignilys et du tissu non traité

Tableau 5-2 Paramètres caractéristiques de l'essai de cisaillement du tissu ignifugé par la guanidine phosphatée, séché à 120°C comparés à ceux du tissu ignifugé par l'ignilys et du coton non traité.

	G			2HG			2HG5		
	chaîne	trame	moy.	chaîne	trame	moy.	chaîne	trame	moy.
non traité	1.30	1.02	1.16	3.30	3.15	3.22	8.05	7.07	7.56
ignilys	1.96	2.05	2.01	2.33	2.07	2.20	11.02	10.55	10.79
150 g/l diGuaHP	2.08	1.83	1.95	2.63	2.13	2.38	10.80	9.83	10.31
150 g/l GuadiHP	1.16	0.94	1.05	2.13	2.42	2.27	6.88	6.22	6.55

La rigidité de cisaillement, notée G, est peu différente en sens chaîne ou en sens trame. Comparée au coton non traité, G est comparable dans le cas du tissu ignifugé par GuadiHP ; par contre elle est supérieure dans le cas du tissu ignifugé par diGuaHP. Ces résultats confirment l'appréciation qualitative où il est remarqué que la GuadiHP confère un toucher plus souple au coton que la diGuaHP.

Il est intéressant de noter que la souplesse du tissu, appréciée par la valeur G, est au moins équivalente à celle obtenue avec le FR ignilys.

6. Tenue à l'eau

6.1. Performances

Après trempage à l'eau selon la norme NF EN 71-2, le coton ignifugé par diGuaHP ou GuadiHP perd sa tenue au feu. Le tissu s'enflamme et carbonise entièrement au test au brûleur électrique. Son indice limite d'oxygène chute en dessous de 21 /**Ref. 89**/. La non permanence à l'eau pourrait s'expliquer par la facilité d'hydrolyse de la liaison P-N /**Ref. 23**/. La nature polaire de P-N encourage des attaques nucléophiles de l'atome P :

- par -OH de la cellulose lors de l'ignifugation
- par l'eau lors de l'hydrolyse

Lors d'un trempage à l'eau, il y a donc compétition entre ces deux réactions.

6.2. Application de résines

6.2.1. Formulations et performances au feu

Les résines polyacryliques : apprêtan 8674 , apprêtan 9414, sont appliquées à des concentrations de 25 g/l à 100 g/l à 150 °C sur coton ignifugé par 150 g/l diGuaHP. Le tissu est séché à 150°C. Au test au brûleur électrique. il est constaté que ces résines n'améliorent pas le pouvoir retardateur de flamme, ni les solidités à l'eau du coton traité par la diGuaHP /Ref. 106/.

Les polyuréthanes : Sicopur VI 3948 sont appliquées à des concentrations de 25 g/l à 100 g/l à 150 °C sur coton ignifugé par 150 g/l diGuaHP. Le tissu est séché à 150°C. Les polyuréthanes diminuent le pouvoir retardateur de flamme mesuré au brûleur électrique et n'offrent pas non plus de tenue à l'eau.

La Figure 6-1 présente les résultats de la performance au feu au brûleur électrique du coton foulardé par 150 g/l GuadiHP + 10 g/l urée + 2 g/l catalyseur. L'addition d'urée dans la formulation retardatrice au feu maintient le classement M1 du tissu. La tenue à l'eau n'est pas améliorée.

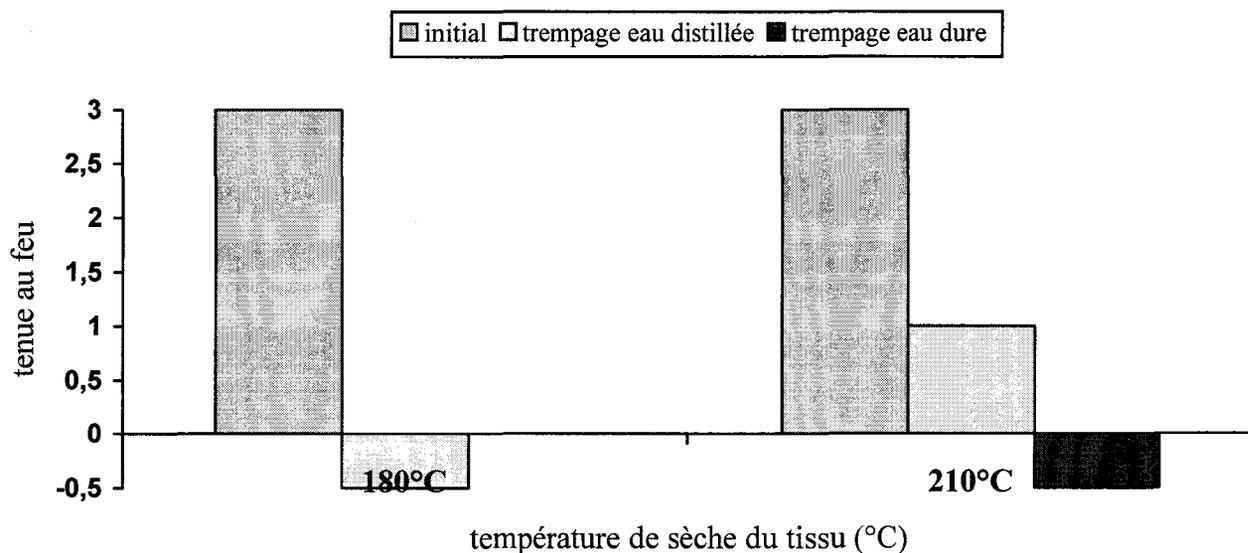


Figure 6-1 Tenue au feu au brûleur électrique du coton traité par 150 g/l GuadiHP + 10 g/l urée/catalyseur avant et après trempage à l'eau.

L'addition de résines polymères sur le coton ignifugé ne permet pas de maintenir les performances au feu après lavage. C'est pourquoi, il a été tenté ci-après de fixer l'apprêt à

base de guanidine phosphatée par des produits réticulants et/ou réactifs. Les produits mélamine, mélamine formol, DMDHEU sont aussi bien réticulants que réactifs /**Ref. 81**/ (cf. page 56).

Le coton est foulardé par : 150 g/l diGuaHP ou GuadiHP
3,3 g/l ou 10 g/l mélamine
20% (de la concentration en résine) catalyseur NKB

et séché à 120°C et 180°C.

La dissolution de la mélamine s'opère légèrement à chaud et sous agitation, en évitant la cristallisation du bain d'apprêt.

Qu'il s'agisse de la GuadiHP ou de la diGuaHP, les résultats sont identiques. A savoir, le classement M n'est pas perturbé par l'ajout de mélamine quelle que soit sa concentration et la température de séchage du tissu. La mélamine ne diminue pas le pouvoir retardateur de flamme du coton traité par le mélange guanidine + acide phosphorique. Le classement M1 est maintenu. Les fumées blanches observées lors de l'ignifugation par diGuaHP ou GuadiHP persistent. La zone de carbonisation (environ 10 cm × 3 cm) n'évolue pas. Les valeurs des indices limites d'oxygène illustrent la non influence sur le pouvoir retardateur de flamme du coton de l'ajout de mélamine dans le bain d'apprêt. Quelle que soit la température de séchage du coton, l'indice limite d'oxygène reste inchangé /**Ref. 89**/.

Après trempage à l'eau selon la norme NF EN 71-2, la résistance au feu analysée par le brûleur électrique est nulle si la température de séchage est de 120°C. Le tissu brûle totalement, aucun résidu carboné ne subsiste. A partir d'une température de séchage de 180°C, la tenue au feu du coton traité est diminuée mais un faible effet retardateur de flamme est maintenu pour une concentration en mélamine de 10 g/l. (Voir Figure 6-2). Cette tenue à l'eau n'est pas vérifiée par l'indice limite d'oxygène. La valeur du LOI chute en dessous de 21 pour toutes les formulations testées quelles que soient la concentration en mélamine et la température de séchage /**Ref. 89**/.

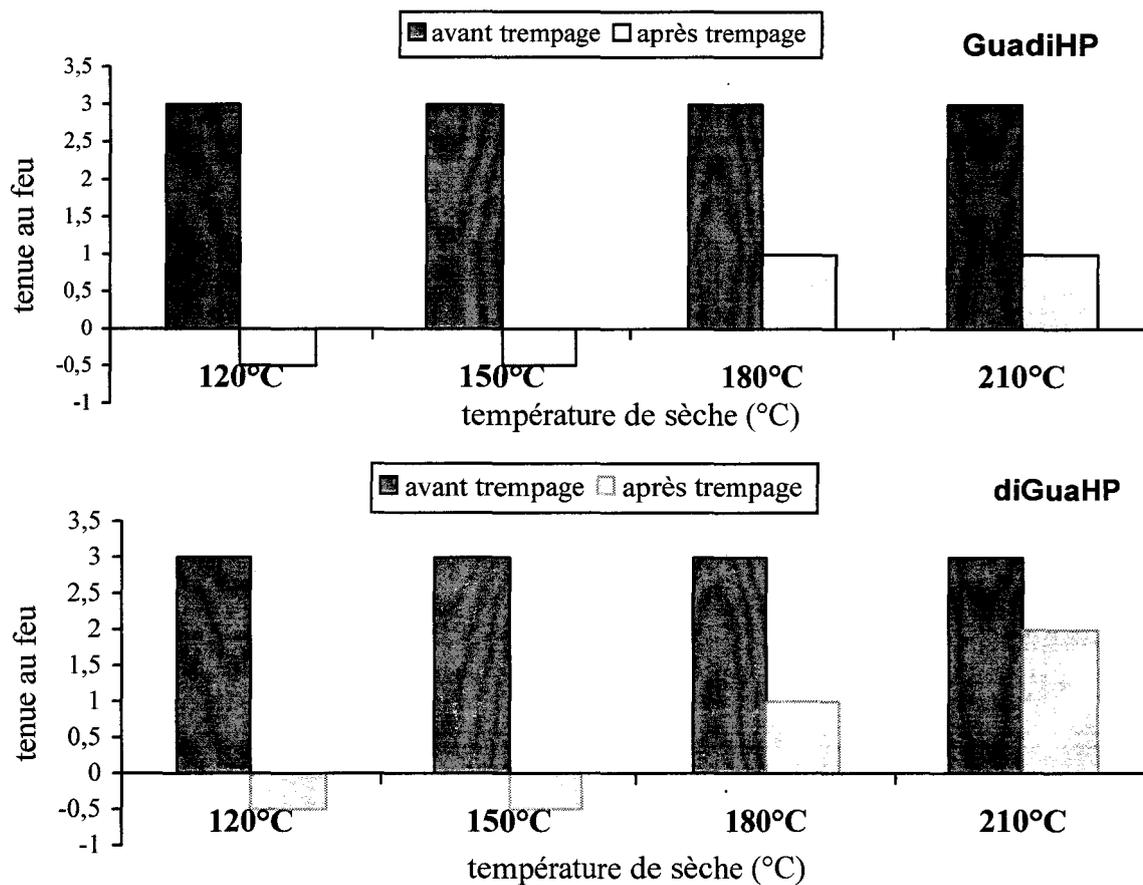


Figure 6-2 Tenue au feu au brûleur électrique du coton ignifugé par 150 g/l guanidine phosphatée + 10 g/l mélamine + 20% (%massique de résine) catalyseur NKB avant et après trempage à l'eau dure.

Les résines mélamine formol et DMDHEU sont testées à leur tour pour fixer l'apprêt retardateur de flamme apporté par la guanidine phosphatée.

Le coton est foulardé par :

- 150 g/l guanidine phosphatée
- 50 g/l arkofix NM ou arkofix NG
- 10 g/l catalyseur NKB

puis il est séché à 180°C.

Le tissu est classé M1 au test au brûleur électrique. Des fumées blanches apparaissent lors du test, pareil au tissu foulardé par 150 g/l de guanidine phosphatée. Le LOI confirme le bon pouvoir retardateur de flamme du coton traité par le mélange de guanidine phosphatée et de résine mélamine formol ou DMDHEU. Les valeurs de LOI sont équivalentes à celles obtenues lors de l'ignifugation par la guanidine phosphatée seule. La mélamine formol ou la DMDHEU n'améliore pas la tenue au feu du coton et ne la dégrade pas non plus.

Après trempage à l'eau suivant la norme NF EN 71-2, la tenue au feu disparaît. Au test au brûleur électrique, le coton carbonise. La valeur de LOI chute en dessous de 21 /**Ref. 89**/. Les résines mélamine formol et DMDHEU n'améliorent pas la tenue à l'eau du tissu ignifugé par la guanidine phosphatée.

6.2.2. Stabilité thermique

L'influence de l'addition dans le bain d'apprêt d'une résine auto réticulante et/ou réactive sur la décomposition du tissu apprêté est étudiée analyse thermogravimétrique. Ni la température de dégradation du coton ignifugé par la GuadiHP ou la diGuaHP, ni la stabilité thermique n'est pas influencée par l'ajout de résines mélamine, mélamine formol ou DMDHEU dans le bain d'apprêt, comparées à la formulation sans résine (Figure 6-3). L'ajout de résine quelle qu'elle soit, n'influence pas le comportement thermique du tissu ignifugé, ni positivement, ni négativement.

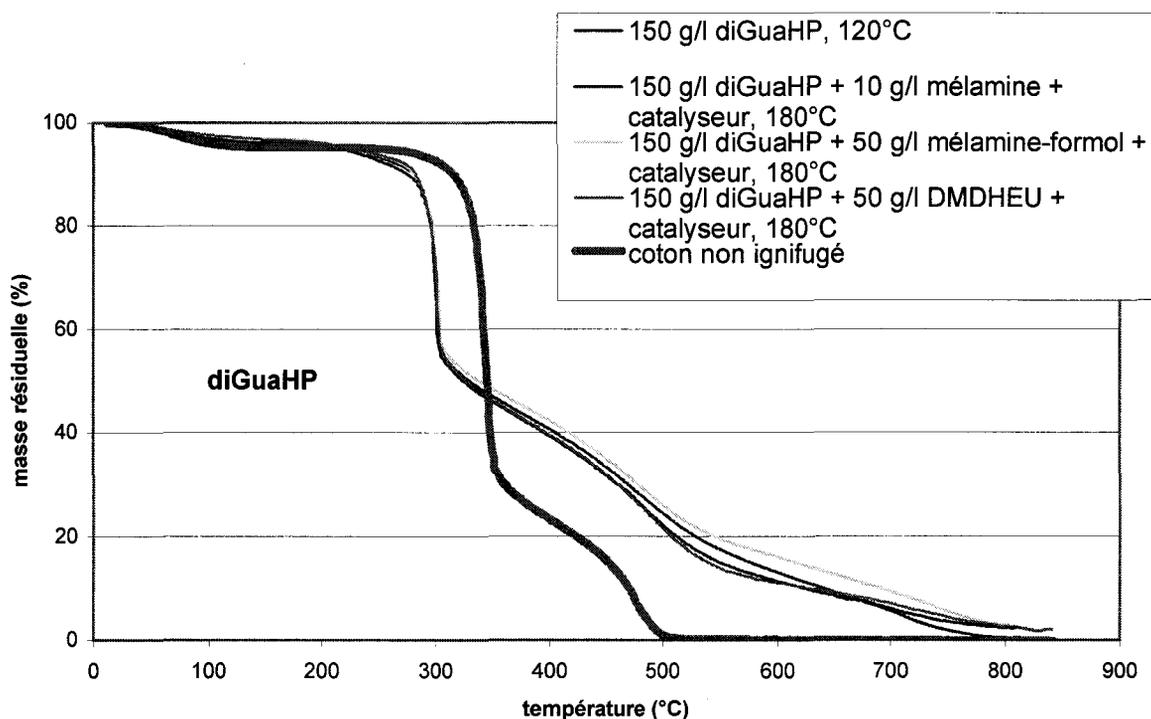
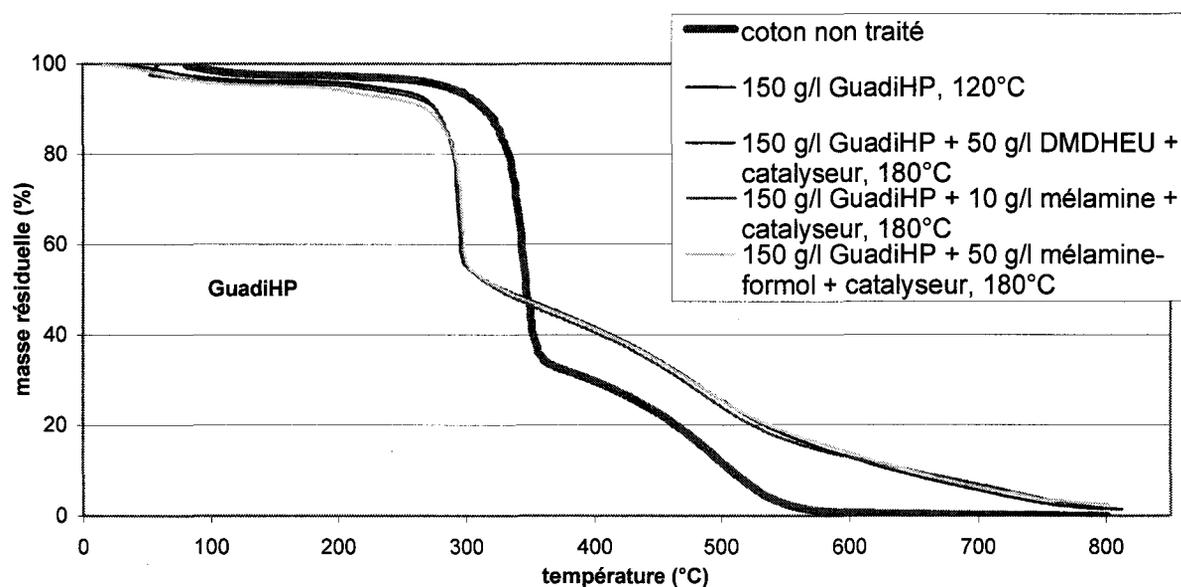


Figure 6-3 TGA du coton ignifugé par 150 g/l guanidine phosphatée, avec ou sans résine, sous air, vitesse de montée en température : 10°C/min

L'effet de permanence à l'eau de la formulation à base de guanidine phosphatée et de mélamine est évalué par l'analyse thermogravimétrique. L'analyse thermogravimétrique du tissu ignifugé par 150 g/l guanidine phosphatée avec 10 g/l mélamine avant et après extraction au Soxhlet est présentée sur la Figure 6-4. Il n'est pas confirmé de tenue à l'eau par l'apport de la mélamine dans la formulation à base de guanidine phosphatée, performance qui est

observée au brûleur électrique (voir §6.2.1). La température de dégradation du tissu ignifugé après extraction est égale à celle du coton non traité. De même, la stabilité thermique est équivalente à celle du coton non traité.

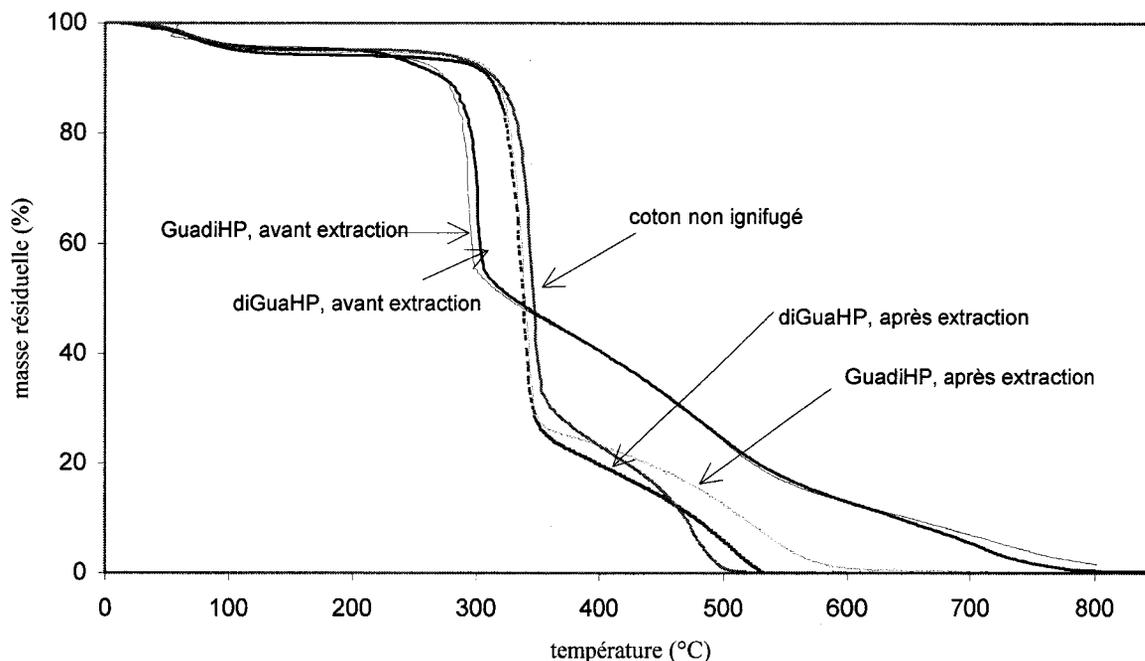


Figure 6-4 TGA du coton ignifugé par 150 g/l guanidine phosphatée + 10 g/l mélamine + 20% (massique de la mélamine) catalyseur NKB et séché à 180°C, avant et après extraction au Soxhlet, sous air, vitesse de montée en température 10°C/min.

6.2.3. Caractérisation chimique du coton ignifugé par la guanidine phosphatée

La RMN du solide est utilisée pour mettre en évidence les liaisons chimiques créées entre le retardateur de flamme et le coton. Les spectres RMN du ^{13}C à l'état solide ne mettent pas en évidence une différence de structure entre le coton ignifugé par la diGuaHP et le coton non ignifugé. En effet, s'il y a réaction avec les fonctions alcools primaires de la cellulose, toutes ne réagissent pas /Ref. 33/. La RMN ^{13}C à l'état solide n'est pas suffisamment sensible pour détecter une éventuelle réaction entre la cellulose et la diGuaHP.

La formation de liaisons chimiques entre la guanidine phosphatée, la mélamine et le coton est étudiée par RMN solide du ^{31}P . La Figure 6-5 présente les spectres de RMN ^{31}P solide du coton ignifugé par diGuaHP seule et en mélange avec la mélamine. Ces spectres n'illustrent aucune différence de structure de la molécule pouvant expliquer une tenue l'eau de l'apprêt diGuaHP + mélamine, et ce quelle que soit la température de séchage. Le déplacement

chimique observé $\delta = 2.5$ peut identifier une liaison – P–O–C /**Ref. 89**/ expliquant la réactivité de la guanidine avec la cellulose. Cette liaison est facilement hydrolysable donc n'est pas à même d'expliquer la tenue à l'eau. Ce déplacement peut aussi être attribué à un groupement phosphate /**Ref. 90**/.

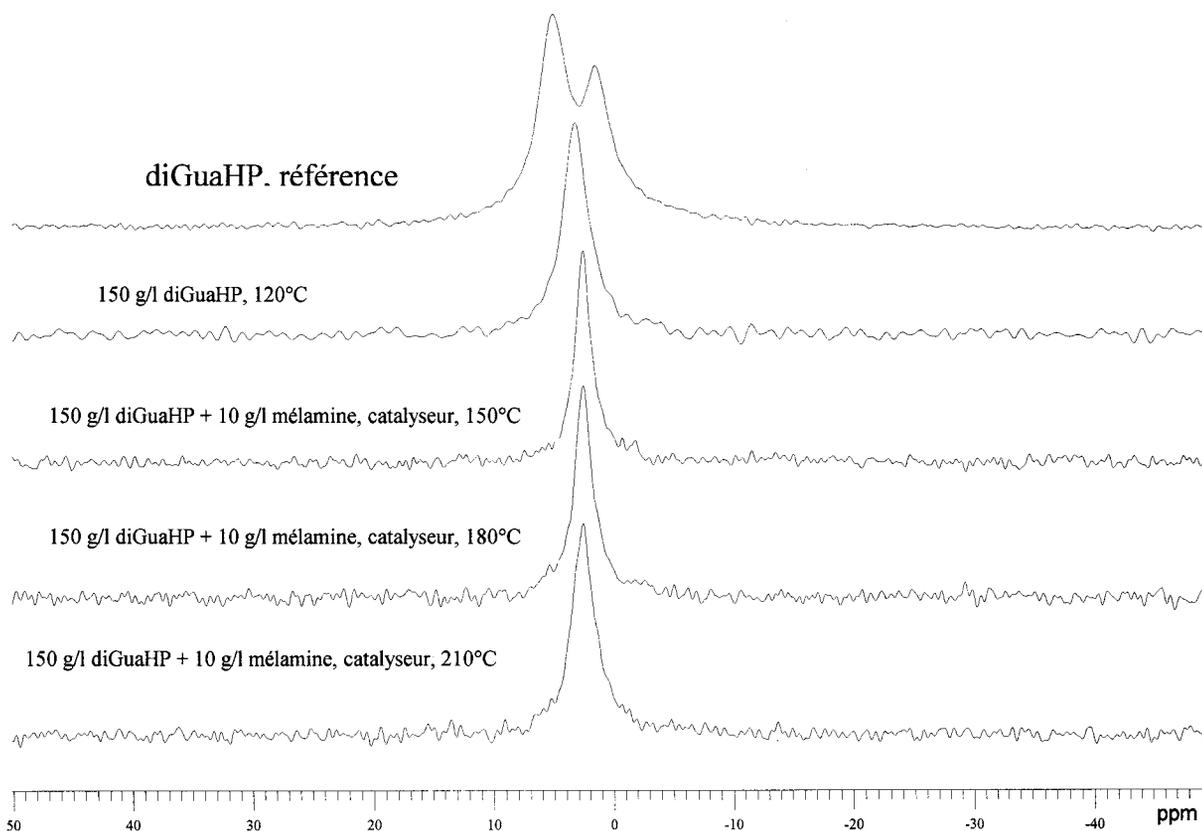


Figure 6-5 Spectre MAS ^{31}P RMN solide découplé du coton ignifugé par 150 g/l diGuaHP, séché à 120°C et par 150 g/l diGuaHP + 10 g/l mélamine + 20% catalyseur NKB, séché à différentes températures.

La RMN ^{31}P liquide est mise en pratique sur les bains après l'essai de trempage à l'eau des tissus traités par la guanidine phosphatée et la mélamine. L'identification des espèces présentes dans cet extrait aqueux est une indication des espèces phosphatée non liée au coton. Les spectres RMN ^{31}P de la guanidine phosphatée non liée à la cellulose sont présentés sur la Figure 6-6. Du phosphore est libéré après trempage. Le déplacement chimique observé à 3.8 ppm pour la diGuaHP et 1.7 ppm pour la GuadiHP correspond au groupement orthophosphate lié à la chaîne aliphatique.

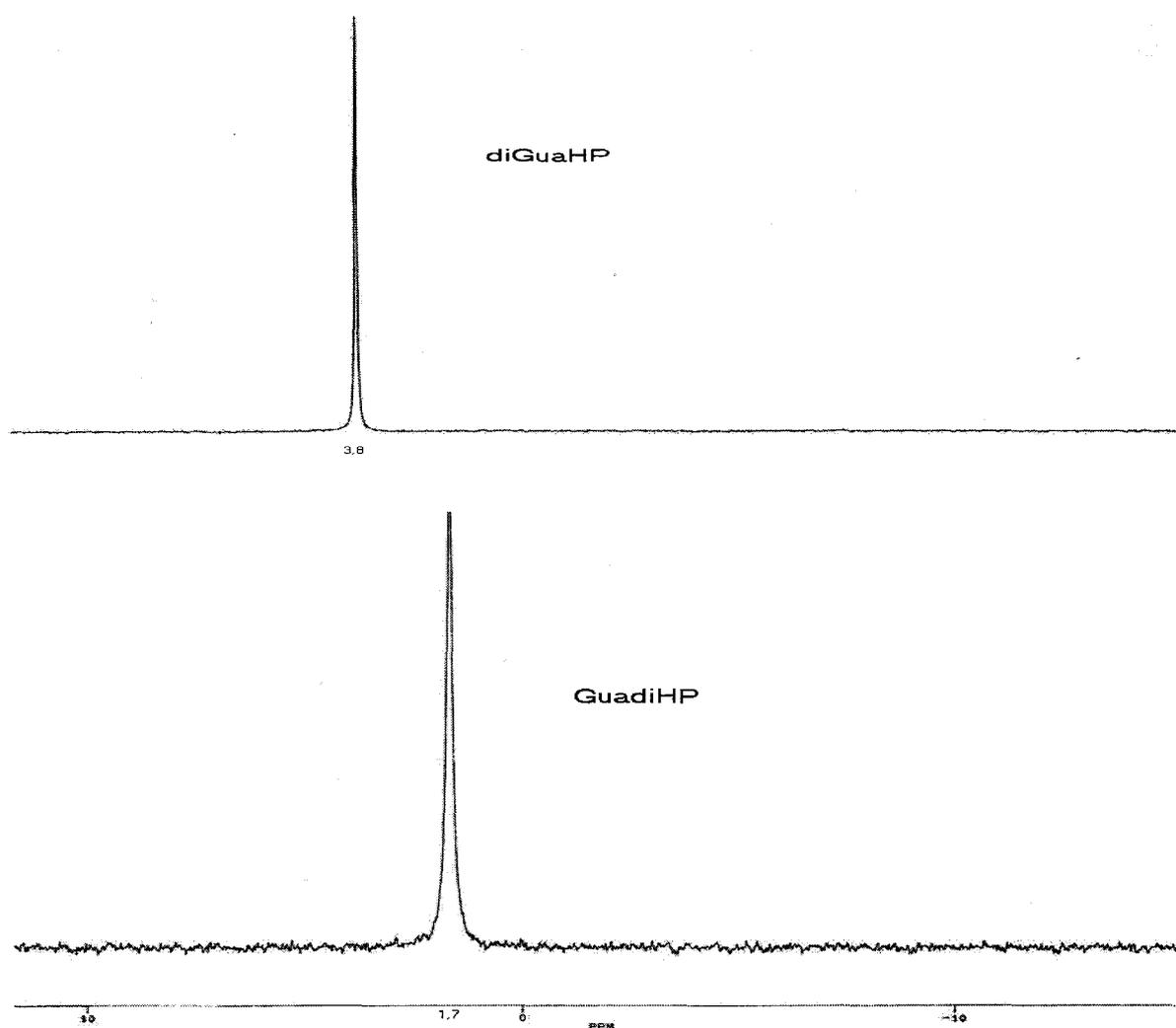


Figure 6-6 Spectre RMN ^{31}P liquide de l'extrait aqueux de l'essai de trempage à l'eau du coton ignifugé par 150 g/l guanidine phosphatée + 10 g/l mélamine + 20% catalyseur NKB, séché à 180°C.

La teneur en phosphore du coton est responsable de l'effet retardateur de flamme observé. Toutefois, une faible quantité suffit pour avoir un comportement retardateur de flamme (voir page 56). La détermination du taux de phosphore sur le tissu avant et après extraction aqueuse est donc un résultat intéressant pour s'assurer de l'effet FR. Les orthophosphates sont dosables directement par analyse spectrométrique. Les résultats de l'analyse chimique quantitative de phosphore suivant la norme NF T 90-023 sont présentés sur le Tableau 6-1.

Tableau 6-1 Teneur en phosphore du coton ignifugé par diGuaHP avec et sans résine, avant et après extraction aqueuse à l'eau de type III

Formulation d'ignifugation du coton	avant	après
Non traité	< 0.02%*	
150 g/l diGuaHP, séchage 120°C	1.6%	0.02%*
150 g/l diGuaHP + 10 g/l mélamine, séchage 150°C	3.8%	0.06%*
150 g/l diGuaHP + 10 g/l mélamine, séchage 180°C	3.6%	0.28%
150 g/l diGuaHP + 10 g/l mélamine, séchage 210°C	3.1%	0.08%*
150 g/l diGuaHP + 10 g/l mélamine formol, séchage 180°C	1.6%	0.02%*
150 g/l diGuaHP + 10 g/l DMDHEU, séchage 180°C	1.6%	0.02%*

* nulle ou négligeable, compte tenu de la précision de l'analyse

Avant extraction aqueuse, il est noté une teneur en phosphore supérieure avec la résine mélamine. L'auto réticulation favorisée avec la mélamine, à contrario de la mélamine formol et de la DMDHEU, emprisonnerait le phosphore. Après l'extraction aqueuse à l'eau de type III, la teneur en phosphore diminue quelle que soit la formulation : diGuaHP seule ou en mélange avec une résine. Cette chute du taux de phosphore sur la cellulose signifie qu'il n'y a pas de liaison chimique non hydrolysable avec les -OH primaires. Car le sel d'ammonium formé le cas échéant lors d'une liaison entre l'ignifuge et les -OH primaires de la cellulose, est déplacé par les ions alcalino-terreux de l'eau dure donc pas par l'eau de type III. Toutefois, la teneur en phosphore du coton ignifugé par la diGuaHP avec la mélamine est encore légèrement supérieure à celle du coton ignifugé par diGuaHP seule ou en mélange avec la mélamine formol ou la DMDHEU. L'auto réticulation de la mélamine expliquerait une retenue du phosphore et ainsi une tenue à l'eau.

Conclusions

La guanidine phosphatée apporte un caractère retardateur de flamme au coton, non permanent à l'eau. Les propriétés retardatrices de flamme sont indépendantes du rapport P/N (1/6 dans le cas de la diGuaHP, 2/3 dans le cas de la GuadiHP). La guanidine phosphatée agit par réduction de flux de chaleur libérée. La vitesse de dégagement de ce débit calorifique n'est pas diminuée par rapport au coton non traité. Le débit des fumées dégagées lors de la combustion est élevé. L'augmentation du débit de fumées dégagées suggère que la guanidine phosphatée agit par dilution des gaz de pyrolyse. L'ajout de résine dans le bain d'apprêt a permis dans le cas de la mélamine d'améliorer la permanence à l'eau de l'effet retardateur de flamme de la guanidine phosphatée. En comparant l'effet des résines mélamine formol et DMDHEU (qui favorisent plus la réticulation avec la cellulose) avec l'effet obtenu avec la mélamine (qui favorise plutôt l'auto condensation), il semblerait que la tenue à l'eau ne soit pas due à la réticulation avec la cellulose mais à une auto condensation de la mélamine. Ceci est confirmé par les analyses ^{31}P RMN du tissu où il n'est pas observé de différence entre l'application de la guanidine phosphatée seule ou avec la mélamine. Par manque de sensibilité de l'analyse, la ^{13}C RMN n'a pas aidé à mettre en évidence une éventuelle réaction entre la guanidine phosphatée et le coton. La possibilité de cette liaison chimique entre la guanidine phosphatée et le coton est peu probable au vu des résultats du degré de polymérisation. Le toucher du coton est plus souple dans le cas de la guanidine dihydrogène phosphate que dans le cas de la diguanidine hydrogène phosphate.

4^{ème} Partie

Etude et développement de formulations à base de alcoxyde de silicone

Introduction

Des produits à base de silicone en combinaison avec les trihydrates d'alumine par exemple, sont une solution pour apporter des propriétés retard au feu des polyoléfines /**Ref. 91**/. Cette partie traite des alcoxydes de silicone acidifiées en présence d'acide phosphorique en tant que retardateur de flamme pour la cellulose. Le phosphore, responsable de la propriété retardatrice de flamme, est apporté par l'acide phosphorique. L'utilisation de dérivés siliciés en tant que retardateur de flamme, et en particulier l'intérêt du γ -aminopropyltriéthoxysilane, sera d'abord discutée pour justifier l'approche prise. Différentes formulations seront étudiées quant à leur concentration, à l'acidité du bain et à la température de séchage de l'application sur coton. La stabilité de la formulation est étudiée en fonction de l'acidité du bain d'apprêt. La formulation est caractérisée par infrarouge et par analyse calorimétrique différentielle (DSC). L'évolution de la structure chimique de l'alcoxyde de silicone en fonction de l'acidité de la formulation est regardée par RMN du ^{29}Si et du ^{31}P . L'évaluation des propriétés « retard au feu » des différents apprêts sur coton et leur durabilité aux trempages à l'eau et aux lavages ménagers des différentes formulations sera menée en utilisant les tests du brûleur électrique et du LOI. L'application sur coton sera aussi caractérisée par des analyses thermiques d'une part, mettant en évidence la température de dégradation du coton traité et sa stabilité thermique et par calorimétrie par consommation d'oxygène d'autre part, permettant de quantifier dans des conditions quasi réelles de feu les paramètres liés à la propagation du feu (la quantité de chaleur dégagée, le taux de CO, de CO₂) et des paramètres d'évacuation (opacité des fumées). La toxicité en terme de CO et CO₂ dégagés sera en outre analysée par dégradation thermooxydante dans un four tubulaire. Les analyses simultanées TGA/DSC et le cône calorimètre aideront à la compréhension du mécanisme d'action de l'alcoxyde de silicone acidifié par l'acide phosphorique en tant que retardateur de flamme. Des caractérisations spectroscopiques RMN du tissu ignifugé sont mises en œuvre, au niveau du ^{13}C , ^{31}P et ^{29}Si , ainsi que le dosage chimique du phosphore afin d'étudier les mécanismes de résistance à l'eau des formulations. Les caractéristiques du tissu ignifugé sont observées : toucher, résistance mécanique.

1. Intérêt des composés contenant du silicium

Le silicium présente donc des analogies avec le carbone. Si est moins électronégatif que C. Il crée avec l'atome d'oxygène plutôt des liaisons simples. La liaison Si-O est plus stable que la liaison C-O /Ref. 92/. La silice est un produit intrinsèquement retardateur de flamme. (Le Saffil® est une fibre d'alumine et de silice, développée pour l'isolation thermique à haute température. Il convient pour revêtir des fours à haute température et conserve ses propriétés jusqu'à 1600C. Source : <http://www.goodfellow.com>). La création à la surface du verre d'un système rigide diminue le risque d'hydrolyse des liaisons qui se forment à l'interface verre/siloxane (Figure 1-1). Les groupements fonctionnels sont maintenus proches, ainsi les silanols dus à l'hydrolyse ne peuvent s'éloigner de la surface et réagir avec un voisin. L'interface verre/siloxane constitue le maillon le plus faible du système composite /Ref. 93/.

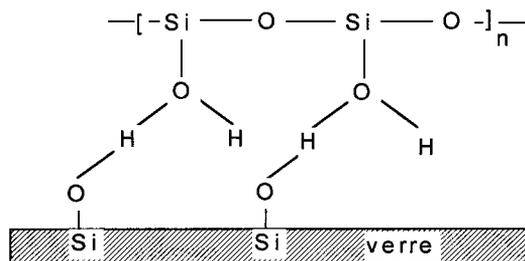


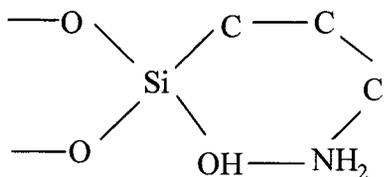
Figure 1-1 Composite verre/siloxane

Des produits à base de phosphore et de silice laissent présager un apprêt retardateur de flamme solide au lavage. L'utilisation de gel de silice a déjà suscité un intérêt dans les propriétés retard au feu de la cellulose. Durant la combustion du polymère, il se forme un résidu carboné à base de Si-O-C assurant la réaction entre le polymère et le gel de silice /Ref. 18/. D'autre part, des travaux sur les zéolites ont montré qu'ils peuvent contribuer à améliorer le pouvoir FR et à limiter la production de fumées. Le silicium peut apporter un effet de synergie /Ref. 94/, /Ref. 95/.

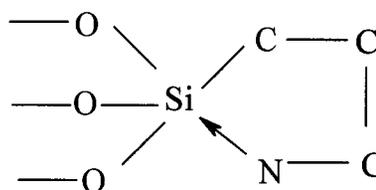
Le 3-aminopropyltriéthoxysilane de formule chimique $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, dénommé ci-après APS, comporte une partie minérale et une partie organique. Ses fonctions rendent possible une multitude de réactions chimiques. Les aminosilanes organofonctionnels commerciales portent la fonction amine sur le 3ème carbone lié à l'atome de silicium /Ref. 96/. Cet azote présente une faible réactivité /Ref. 96/, /Ref. 97/. Les silanes aminofonctionnels portant l'azote est sur ce C γ sont hydrolysés dans l'eau dure /Ref. 98/. Et

la solution aqueuse présente une bonne stabilité. Pour expliquer cette stabilité, il est proposé /Ref. 98/ que des siloxanes à bas poids moléculaires existent

- soit sous forme d'anneau à 6 branches, où l'azote forme un zwitterion avec l'un des silanols n'ayant pas réagi



- soit sous forme d'anneau à 5 branches où l'azote interagit avec l'atome de silice par liaison de covalence dative.



La réactivité du APS et la cinétique ont été étudiées par de nombreux auteurs /Ref. 99/, /Ref. 100/, /Ref. 101/. Les organotrialkoxysilanes sont peu solubles dans l'eau. Ils se solubilisent sous agitation dans l'eau acidifiée /Ref. 96/. L'application des silanes en solution aqueuse passe par une hydrolyse, suivie d'une réaction de condensation. Ces réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent du pH. A pH = 3-4, l'hydrolyse des trialkoxysilanes est rapide et peut être considérée complète en triol /Ref. 96/. La vitesse d'hydrolyse dépend aussi de la nature du groupe organique sur Si. Plus la chaîne carbonée est longue, plus l'alkoxysilane est hydrophobe et plus l'hydrolyse est lente /Ref. 99/, /Ref. 96/, /Ref. 97/.

L'hydrolyse résulte soit d'une addition hydroxyle sur l'atome Si (catalyse basique), soit d'une addition d'un proton sur l'atome d'oxygène du groupe ester silane (catalyse acide) /Ref. 99/.

L'hydrolyse de APS s'écrit (Équation 1-1):

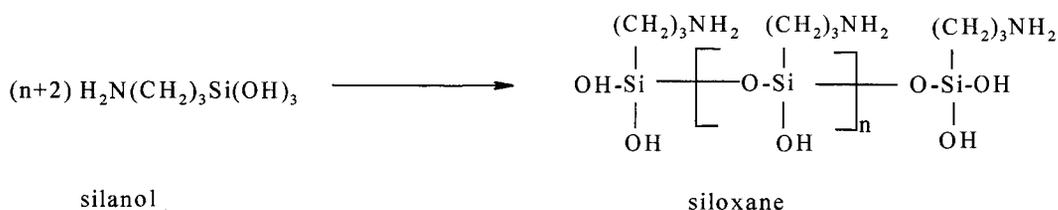
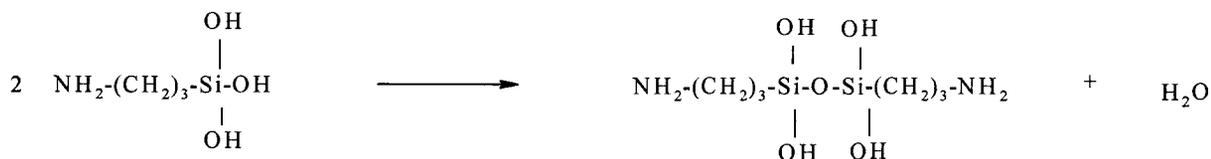


Équation 1-1 Hydrolyse de APS

En catalyse acide, le groupe organique lié à Si a peu d'influence sur la cinétique d'hydrolyse car l'effet inducteur est faible ; par contre l'encombrement stérique a une influence. D'autre part, le groupe organique ester joue un rôle sur l'hydrolyse en catalyse acide. Des groupes éthyle ou méthyle sur O lié à Si s'hydrolysent plus rapidement que des groupes plus importants (propyle, butyle) /Ref. 101/.

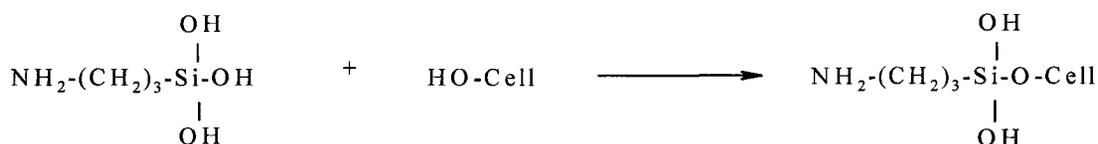
La catalyse basique est influencée par le groupe organique lié à Si. Des accepteurs d'électrons augmentent le taux d'hydrolyse en pH basique /Ref. 99/. Les groupes alcoyles des silanes sont hydrolysés presque immédiatement dans l'eau en milieu basique.

La condensation est une réaction de polymérisation où les liaisons hydroxyles sur l'atome de silicium réagissent entre eux pour former une liaison silicium/silicium à travers un pont oxygène -Si-O-Si- ou avec des groupements alcools /Ref. 99/, /Ref. 101/. Les réactions de condensation de APS s'écrivent (Équation 1-2):



Équation 1-2 Equations de condensation de APS en dimère et polymère

L'aminosilane rend la surface de la cellulose basique /Ref. 102/ (Équation 1-3).



Équation 1-3 Equation de condensation de APS avec la cellulose

Les autres groupes silanols peuvent continuer à réagir et former un réseau. Les groupes alcoxydes ne peuvent pas réagir entre eux. Les groupes hydroxyles peuvent réagir l'un sur l'autre ou avec un groupe alcoxyde suivant la méthode récursive ci-dessous /Ref. 100/ :

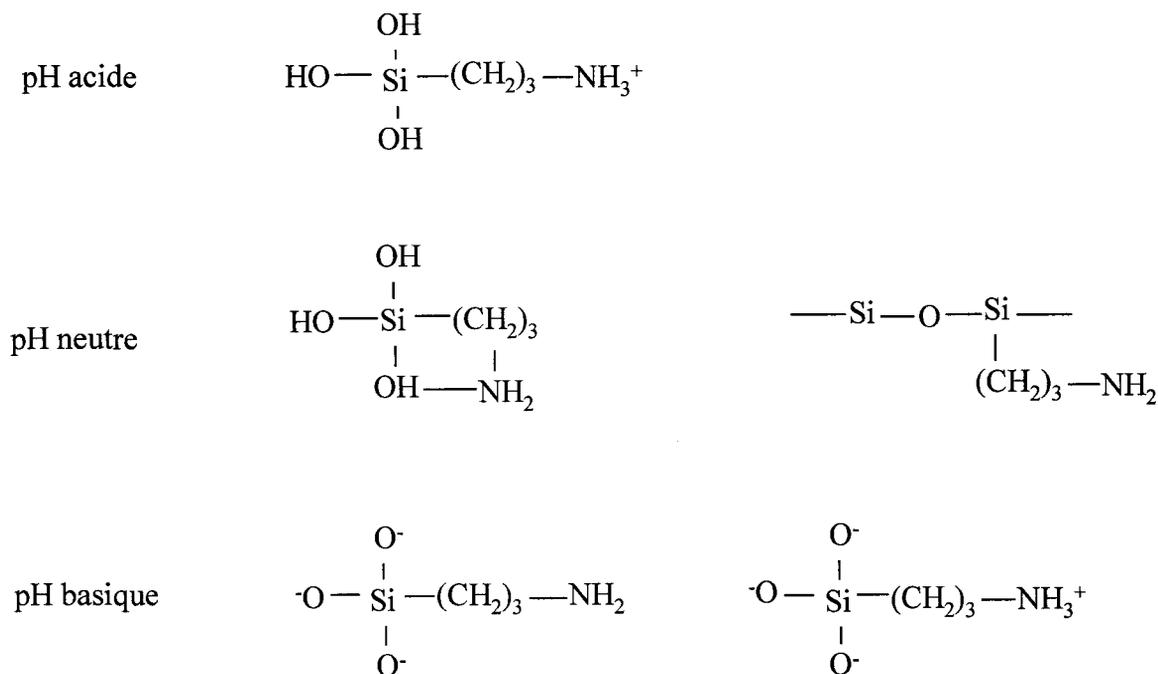


Figure 1-2 formes de APS en fonction de pH

2. Formulations et caractérisation du bain d'apprêt

2.1. Préparation du bain d'apprêt

La dissolution de APS dans l'eau de type III à 2 %, 5 %, 10 %, 15 % et 20 % (% volumique) conduit à une solution limpide. Lors de la préparation du bain d'apprêt, il est décelé une odeur d'alcool - résultat probant de la réaction d'hydrolyse. La solution est acidifiée par l'acide phosphorique avec ou sans acide sulfurique, sous agitation. Les réactions de dilution et d'acidification de APS sont exothermiques. Le pH de la solution aqueuse de APS est légèrement inférieur à 11. L'ajout progressif d'acide phosphorique trouble la solution à partir d'un pH critique (pHc1) et elle se clarifie de nouveau en deçà d'un autre pH critique (pHc2). Ces états pourraient être associés aux différentes espèces chimiques en présence dans la solution (voir Figure 1-2). Les courbes pH métriques d'acidification par l'acide phosphorique de la solution aqueuse de APS illustrent deux inflexions de la courbe quelle que soit la concentration en APS dans la solution.

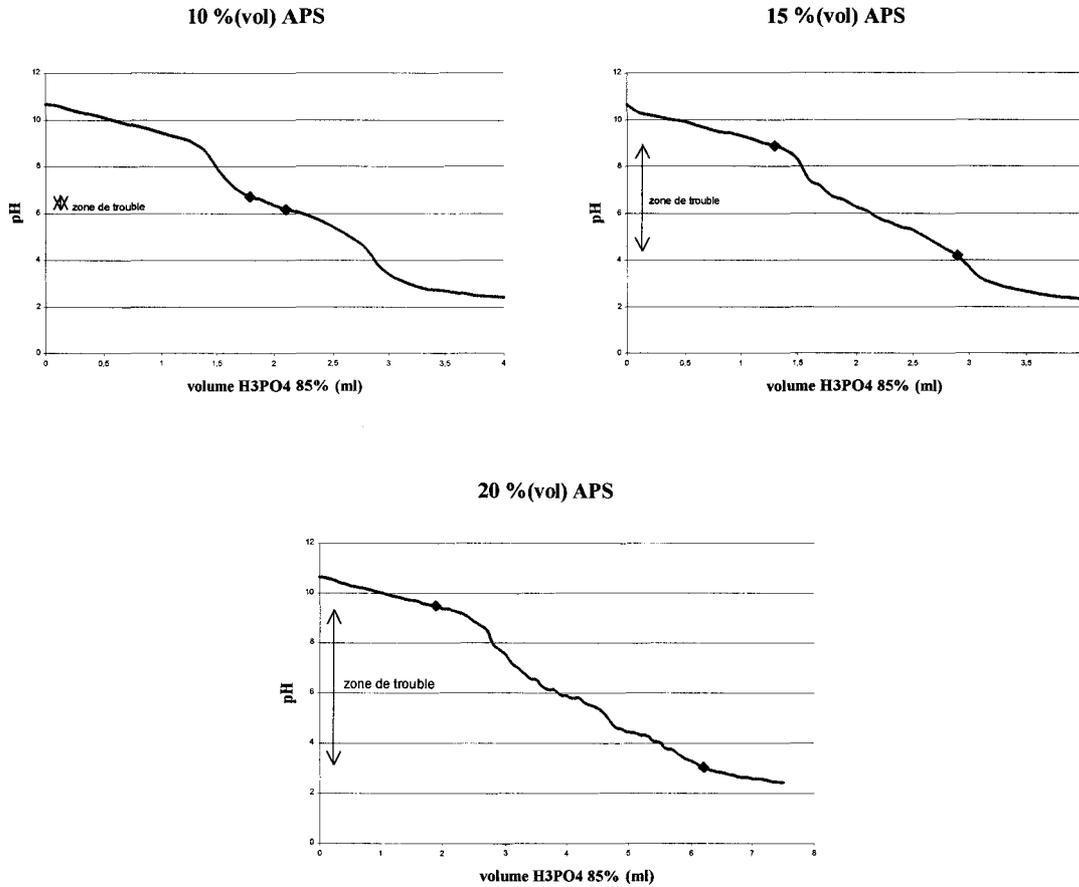


Figure 2-1 courbes pH-métriques de la solution x% (vol) APS en fonction du volume d’acide phosphorique versé.

Le domaine de trouble, compris entre pHc1 et pHc2 est d’autant plus réduit que la concentration en APS est faible (Tableau 2-1). Les différentes formes du APS (Figure 1-2) se forment à des pH variables, en fonction de la concentration en APS.

Tableau 2-1 pH critiques de la zone de trouble de la dissolution de APS

Concentration en APS	pHc1	pHc2
10%	6.7	6.2
15%	9	4
20%	9.5	3

2.2. Stabilité du bain

L’évolution dans le temps des solutions laissées à l’air libre diffère entre :

- le composé APS pur
- une solution aqueuse à 15% (vol) APS (pH ≈ 11)

- une solution aqueuse à 15% (vol) APS acidifiée par l'acide phosphorique en milieu acide (pH = 3)
- une solution aqueuse à 15% (vol) APS acidifiée par l'acide phosphorique en milieu basique (pH = 9.5)

La viscosité de l'APS pur augmente fortement puis le composé se gélifie après quelques jours. Le suivi viscosimétrique par le viscosimètre de Brookfield du composé APS pur est présenté sur Figure 2-2 /Ref. 104/. Les conditions atmosphériques sont $22,5^{\circ}\text{C} \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ et $45\% \pm 10\%$ d'humidité.

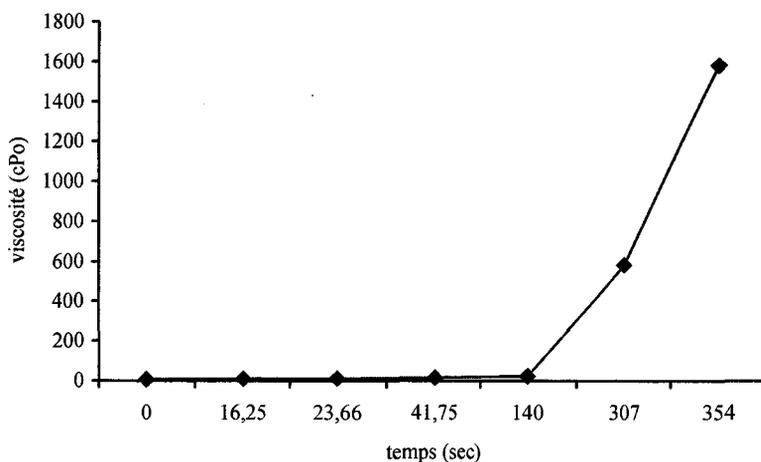


Figure 2-2 Suivi de la viscosité dans le temps du composé APS pur

La solution aqueuse d'APS en milieu basique (acidifiée avec l'acide phosphorique à pH 9.5 ou non acidifiée) jaunit légèrement dans le temps et sa viscosité augmente fortement après quelques jours. La solution aqueuse d'APS en milieu acide reste limpide et inchangée après plusieurs jours. La fiche technique de APS donnée par le fournisseur indique une sensibilité à l'humidité. Toutefois, ces mêmes solutions précédemment préparées placées au dessiccateur évoluent de la même façon dans le temps qu'à l'air libre. Le jaunissement observé et l'augmentation de la viscosité en milieu basique ne sont donc pas la conséquence d'une sensibilité à l'humidité. Et ces solutions n'évoluent pas différemment non plus à l'obscurité qu'à la lumière. Le rayonnement UV n'influence pas la stabilité du bain /Ref. 104/.

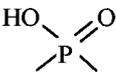
La stabilité de la solution d'aminosilane hydrolysée est maximale en solution acide (pH 3 à 5 /Ref. 105/). Ce domaine de pH favorise plutôt la forme monomère /Ref. 96/. Deux explications peuvent être avancées. Soit cette différence de stabilité de solution en milieu acide et basique est liée à la présence de groupes NH_2 ; ces groupes amines primaires

réagissent avec le CO₂ /Ref. 103/. Soit elle est due à la polycondensation en polysiloxane ; les groupes silanols sont moins stables en milieu alcalin /Ref. 96/.

2.3. Caractérisation du bain d'apprêt

Le bain constitué de 20 % (vol) APS + H₃PO₄ qsp pH = 4 est évaporé en un solide vitreux, transparent - preuve d'une réaction homogène /Ref. 100/. Soumis à une flamme, il ne brûle pas, il gonfle et devient blanc /Ref. 106/. Les spectres IR de l'APS à différents pH ont été étudiés dans la littérature /Ref. 107/. Le spectre infrarouge de la formulation 20 % (vol) APS + H₃PO₄ qsp pH = 4 met en évidence la condensation des fonctions silanols (Figure 2-3). Le pic situé à 942 cm⁻¹ peut être attribué au groupe Si-O-C. Ceux situés à 1038 cm⁻¹ et 1117 cm⁻¹ peuvent être attribués aux groupes Si-O-Si /Ref. 108/, /Ref. 87/. Le Tableau 2-2 attribue les différentes raies.

Tableau 2-2 Attribution des principales bandes du produit 20% (vol) APS + H₃PO₄ qsp pH 4, selon /Ref. 109/, /Ref. 108/

	groupe	cm-1		groupe	cm-1
υ	-SiO ₃	797		Si-C	1400 - 1450
υ	-Si-O-C	942	δ	NH	1540 - 1650
υ	-Si-O-Si	1038 et 1117			1650
	-CH ₂ -O-P	1133			
	P=O	1229		NH ₃ ⁺	2465
δ	CH ₂	1395 - 1475	υ	CH ₂	3000
	CH ₃			NH	3440
	O-CH ₃		υ	NH ₂	

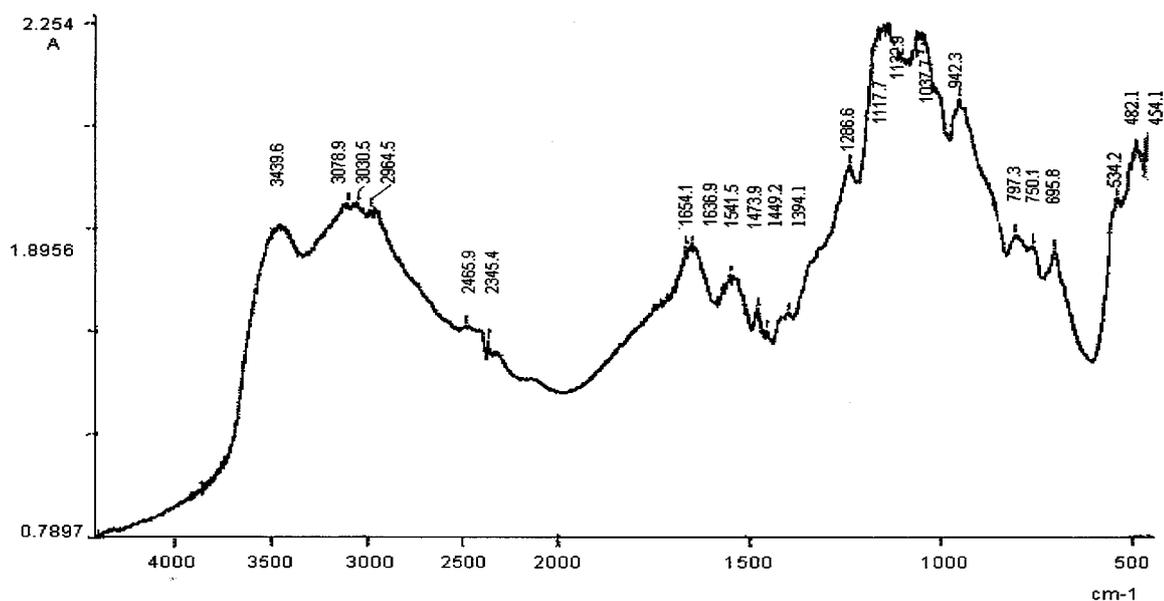


Figure 2-3 Caractérisation par FTR de l'ignifuge 20 % APS, H_3PO_4 , pH = 4

Le composé 20 % (vol) APS + H_3PO_4 qsp pH = 4 se décompose vers $274^\circ C$, à une température inférieure à la dégradation du coton. De plus, cette décomposition présente un caractère endothermique donc favorable pour un effet retardateur de flamme. Mais sa chaleur de décomposition est très faible 0.85 mcal/mg. Donc il absorbera peu d'énergie de la flamme (Figure 2-4).

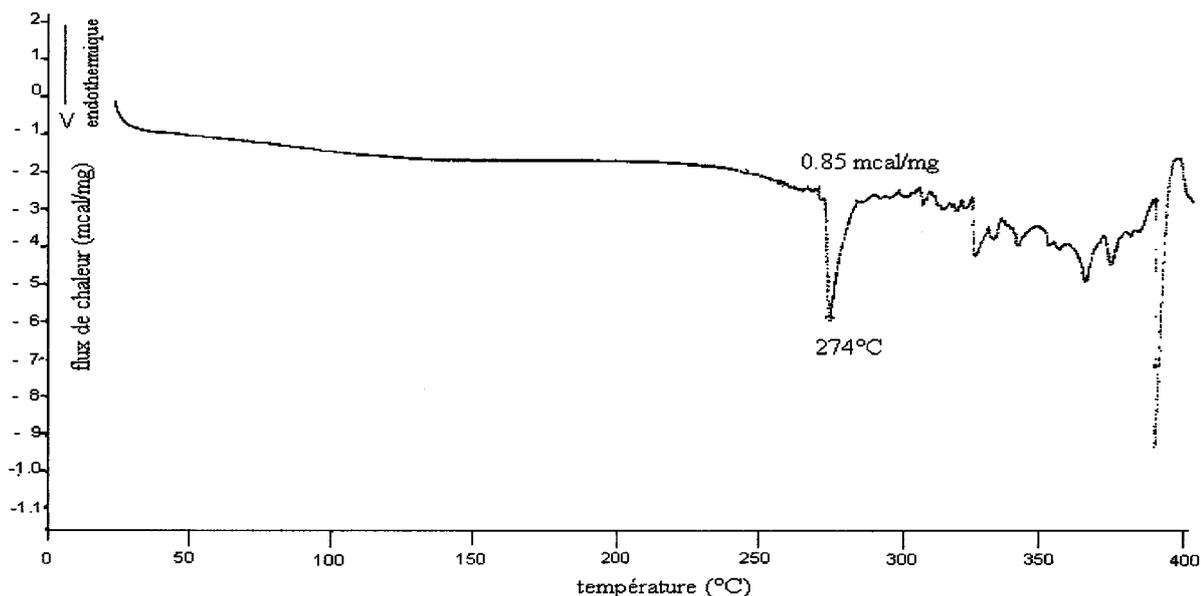


Figure 2-4 Caractérisation thermique DSC de la formulation 20 % APS, H_3PO_4 pH = 4, gaz : azote, $10^\circ C/min$

Les études en RMN du ^{29}Si , ^{31}P , ^{13}C , 1H sont menées avec pour objectif d'identifier des différences de structure chimique suivant le pH du bain d'apprêt. En RMN du ^{29}Si , les

déplacements chimiques dépendent du degré d'hydrolyse et de polymérisation des groupes alcoxysilanes. La condensation des monomères hydrolysés provoque un déplacement des résonances vers les champs forts /**Ref. 110**/, d'où des valeurs plus faibles des déplacements chimiques /**Ref. 111**/, /**Ref. 112**/. Le déplacement chimique des différentes espèces de APS plus ou moins hydrolysées et condensées est présenté sur la Figure 2-5. L'hydrolyse des fonctions éthoxysilanes s'observe en RMN entre -40 et -65 ppm.

La Figure 2-6 présente les spectres RMN du ^{29}Si des solutions retardatrices de flamme à base de APS à différents pH. Les spectres mettent en évidence une différence de structure chimique de APS selon que la solution est en milieu acide ou basique. Il peut être observé un déplacement et un dédoublement de pics en fonction du pH. En solution basique, les pics se déplacent vers les champs forts. De plus, le pic à -58 ppm en pH basique se dédouble en pH acide à -56.5 ppm et -58 ppm.

Il y a en présence dans la solution à la fois les monomères, les dimères et les trimères de l'alcoxysilane. La polymérisation de APS s'observe aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique mais est prépondérante dans ce dernier cas. En catalyse basique, les fonctions étoxyles sur Si des monomères et dimères sont partiellement hydrolysées et non hydrolysées pour le trimère ; et alors qu'en catalyse acide, elles sont totalement hydrolysées pour les monomères et dimères et le trimère se présente sous forme hydrolysée ou non.

espèces	formule	déplacement d (ppm)
monomère non hydrolysé	$-\text{CH}_2 - \text{Si} - (\text{OEt})_3$	- 45
monomères partiellement hydrolysés	$-\text{CH}_2 - \text{Si} - (\text{OH})_3$	- 40
	$-\text{CH}_2 - \text{Si} - (\text{OEt})(\text{OH})_2$	- 41.5
	$-\text{CH}_2 - \text{Si} - (\text{OEt})_2(\text{OH})$	- 44
dimères hydrolysés et partiellement hydrolysés	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \\ \\ \text{OEt} \end{array}$	- 48 - 50
trimères hydrolysés et non hydrolysés	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{OEt} \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	- 56.5 - 58
tétramères	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	- 64

Figure 2-5 Déplacements chimiques en RMN des espèces alcoxydésilanes

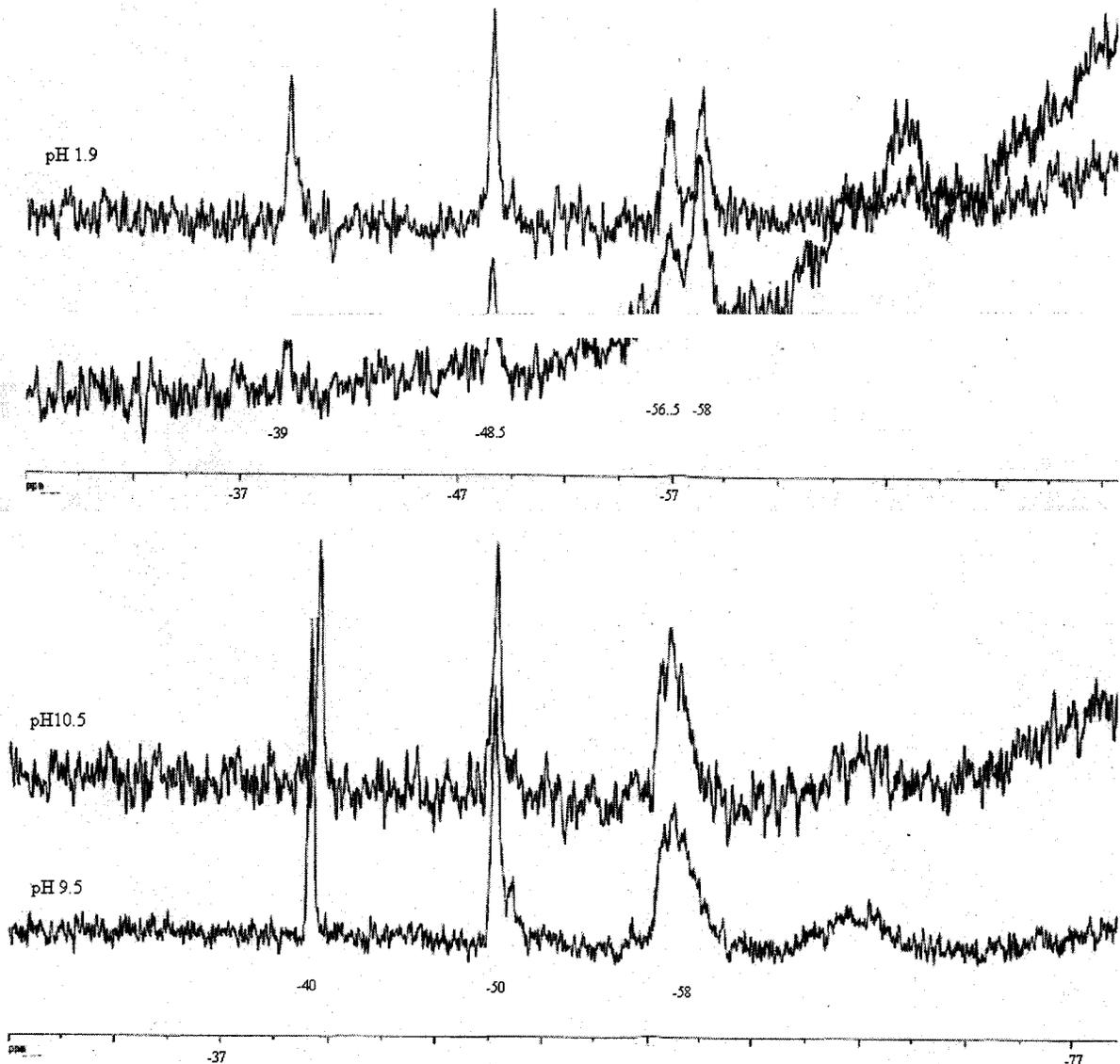


Figure 2-6 Spectres RMN ^{29}Si des solutions 15% (vol) APS acidifiées par l'acide phosphorique

L'analyse des bains d'apprêt par RMN du ^{31}P donne des informations sur la structure chimique des composés phosphorés en solution. Les spectres des solutions retardatrices de flamme 15% (vol) APS acidifiées par l'acide phosphorique à différents pH sont présentés sur la Figure 2-7. La seule différence des spectres est la valeur du déplacement chimique du pic. En catalyse basique, le pic se déplace vers les champs faibles : vers 3 ppm pour le bain basique et 1.4 ppm pour les bains acides. Ce glissement chimique représente des groupements orthophosphates /Ref. 113/, /Ref. 114/. Il est influencé par l'acidité du bain /Ref. 115/.

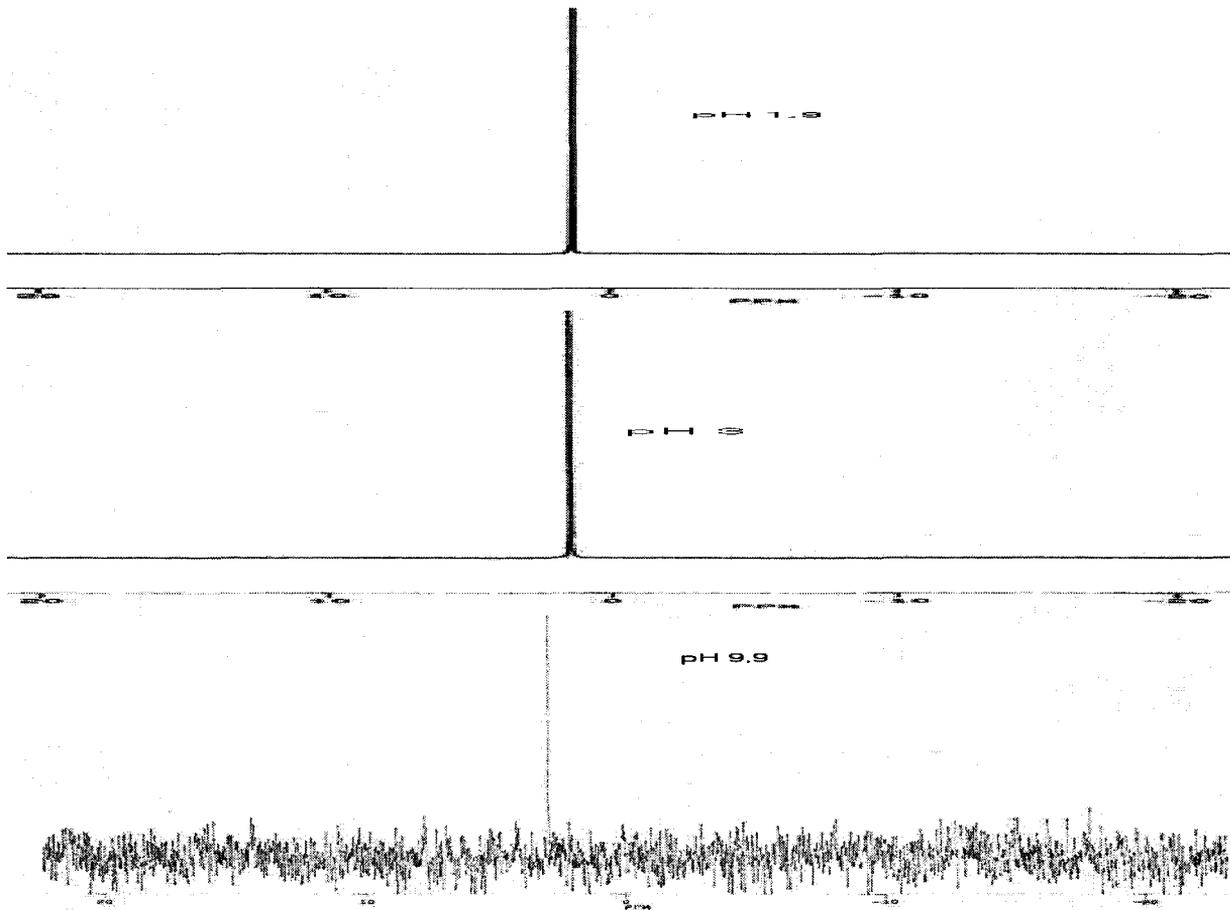


Figure 2-7 Spectre RMN ^{31}P des solutions 15% (vol) APS acidifiées par l'acide phosphorique

L'étude en RMN du carbone ou de l'hydrogène des bains d'apprêt à différent pH ne met en évidence aucune différence de déplacement chimique donc de structure chimique suivant le pH. Par contre les spectres mettent en évidence une différence de structure chimique entre le produit pur et le bain d'apprêt (Figure 2-8 et Figure 2-9).

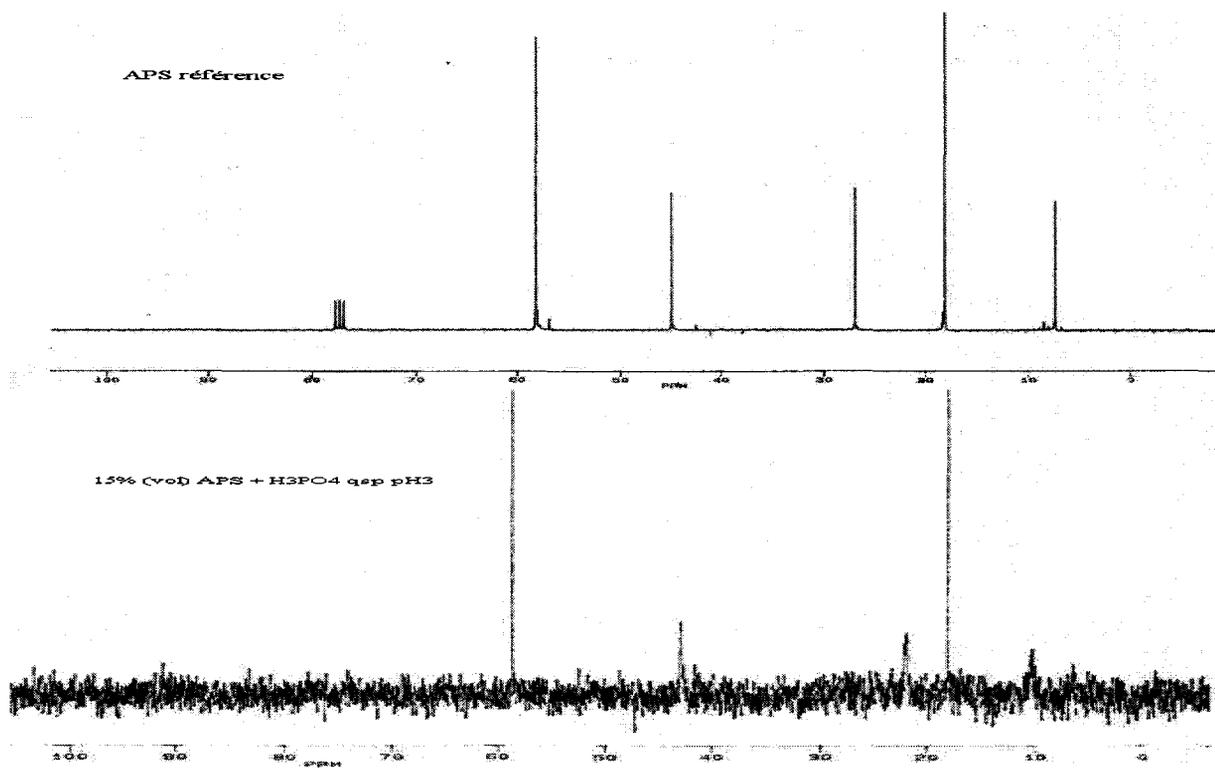


Figure 2-8 Spectre RMN ^{13}C liquide du bain d'apprêt 15% (vol) APS + H_3PO_4 qsp pH 3, comparé au spectre du produit pur

La comparaison des spectres ^{13}C RMN de APS pur et de APS en solution acidifiée illustre une évolution chimique du composé APS. Le pic à 77 ppm représentatif du groupement $\text{CH}_2\text{-O}$ disparaît dans le cas de la solution à 15% (vol) APS acidifiée, signifiant qu'il y a hydrolyse du groupement éthoxyl lié à Si. (Tableau 2-3)

Tableau 2-3 Attribution des déplacements chimiques en RMN ^{13}C du bain d'apprêt 15% (vol) APS + H_3PO_4 qsp pH 3 et APS pur /Ref. 116/.

	Déplacement chimique (ppm)	attribution	15% (vol) APS + H_3PO_4 qsp pH3	Déplacement chimique (ppm)	attribution
	APS	8		$\text{CH}_3\text{-}$	10
	18	$\text{-CH}_2\text{-}$	18	$\text{-CH}_2\text{-}$	
	27		22		
	45		43		
	58		58		
	77	$\text{CH}_2\text{-O}$			

Cette hydrolyse est confirmée par les spectres ^1H RMN. Des singulets apparaissent sur le spectre de la solution 15% (vol) APS acidifiée qui peuvent être attribués à la fonction $-\text{OH}$. Des groupements $\text{CH}_2\text{-O}$ sont encore observés. L'hydrolyse n'est donc pas totale (Tableau 2-4).

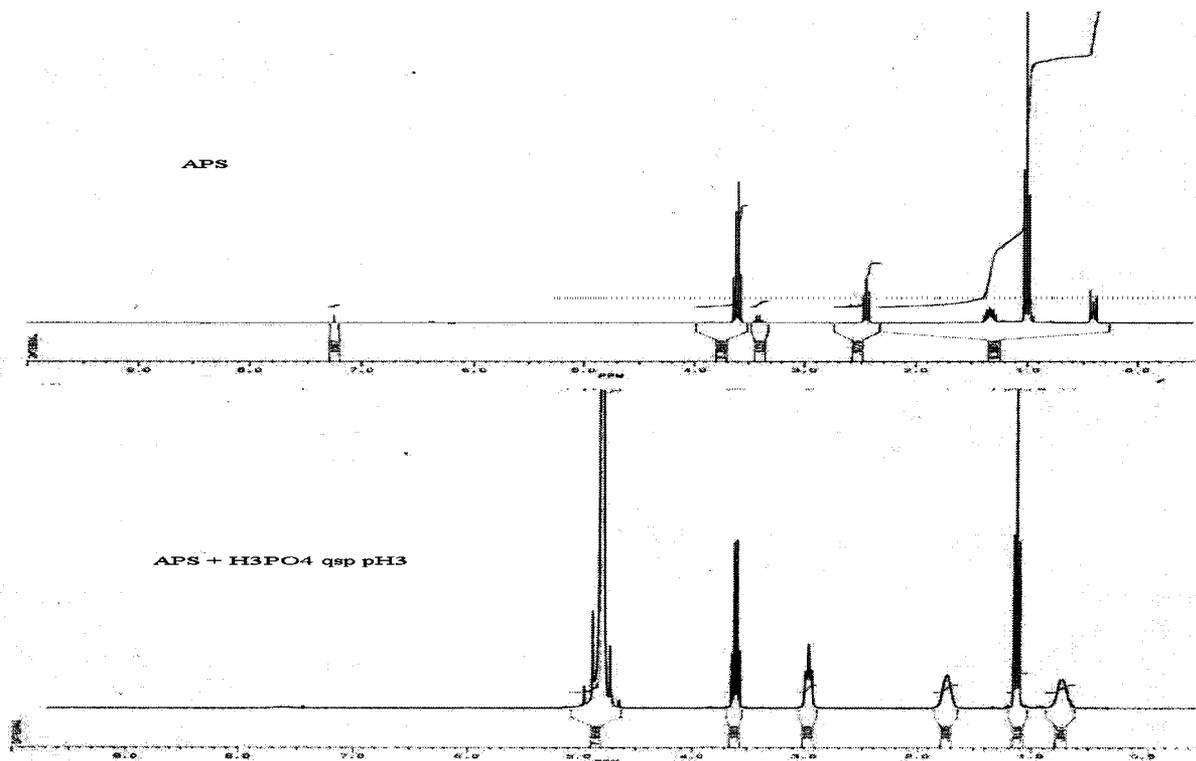


Figure 2-9 Spectre RMN ^1H du bain d'apprêt 15% (vol) APS + H_3PO_4 qsp pH3 comparé au spectre du produit pur

illustre comparativement le comportement au feu d’une solution aqueuse à 10% et 20% (vol) APS acidifiée à pH 4 par H_3PO_4 d’une part et par un mélange H_3PO_4/H_2SO_4 d’autre part, dans la proportion suivante $2/3 H_3PO_4 + 1/3 H_2SO_4$ pour le bain à 10% (vol) et $1/5 H_3PO_4 + 4/5 H_2SO_4$ pour le bain à 20% (vol). La cotation attribuée tient compte de la résistance du tissu à la flamme vive (voir page 181). La tenue au feu est meilleure si on acidifie avec l’acide phosphorique plutôt qu’avec un mélange d’acide phosphorique et d’acide sulfurique.

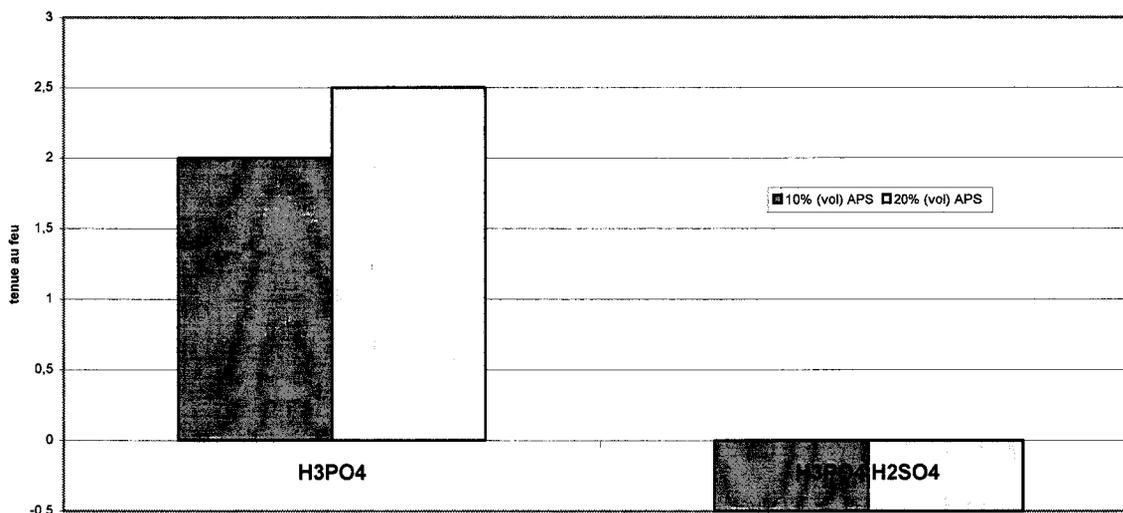


Figure 3-1 Influence de la nature de l’acide sur la tenue au feu analysée au brûleur électrique des tissus ignifugés par x% APS acidifié à pH=4 et séché à 100°C.

3.3. Influence de la concentration en APS

Une solution de APS acidifiée à pH 4 par l’acide phosphorique est foulardée sur le coton à trois concentrations différentes : 10%, 15%, 20% (vol). La Figure 3-2 présente l’influence de la concentration en APS sur la tenue au feu suivant la norme NF P 92-503 d’une part, et cette même tenue au feu après trempage à l’eau dure.

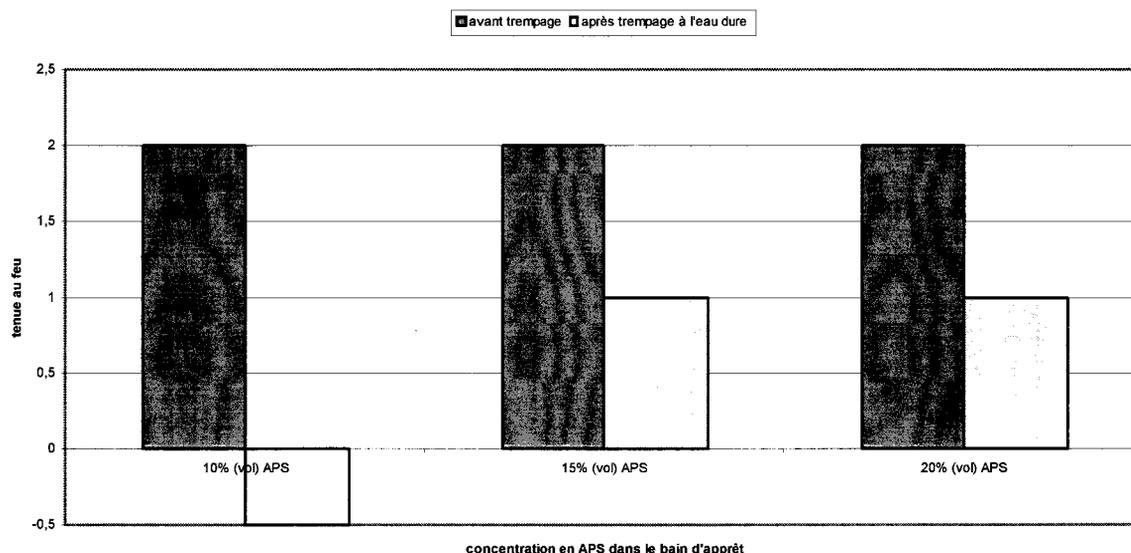


Figure 3-2 Influence de la concentration en APS dans le bain d'ignifugation acidifié à pH 4 sur la tenue au feu mesuré au brûleur électrique, avant et après l'essai de trempage du tissu ignifugé et séché à 120°C.

L'augmentation de la concentration en APS dans le bain d'apprêt n'améliore pas le comportement au feu. De même, la tenue à l'eau n'est pas significativement améliorée par une augmentation de la concentration.

3.4. Influence de la température de traitement de séchage

Le coton est foulardé par une solution de 15% (vol) APS acidifiée par l'acide phosphorique à différents pH (variant de 2 à 10) et pour chacun des pH, le tissu est séché à différentes températures (variant de 100°C à 210°C). Les Figure 3-3, Figure 3-4 et Figure 2-6 représentent la cotation de la tenue au feu suivant la norme NF P 92-503 du coton apprêté par 15% (vol) APS acidifié par H₃PO₄ aux différents pH en fonction de la température de séchage du tissu avant et après trempages à l'eau.

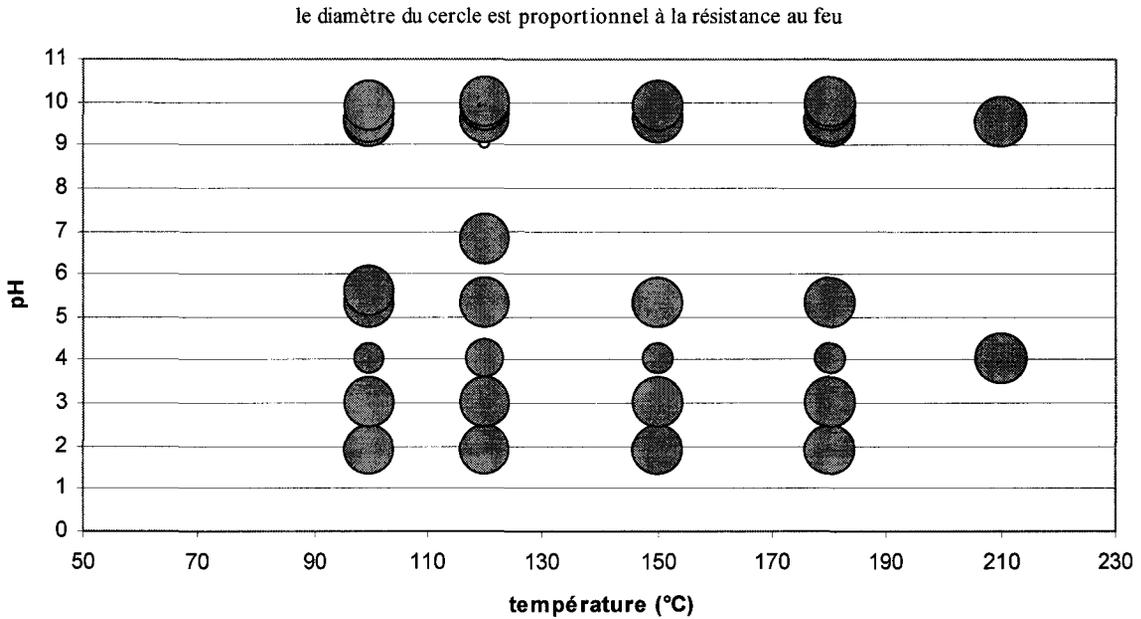


Figure 3-3 Influence de la température de séchage sur le comportement au feu analysé au brûleur électrique du tissu traité par 15% (vol) APS acidifié par l’acide phosphorique, en fonction du pH

Pour un pH donné, la résistance au feu_ représentée par le diamètre du cercle sur le graphe_ est identique quelle que soit la température. La tenue au feu mesurée par le brûleur électrique n’est pas dépendante de la température de séchage (Figure 3-3).

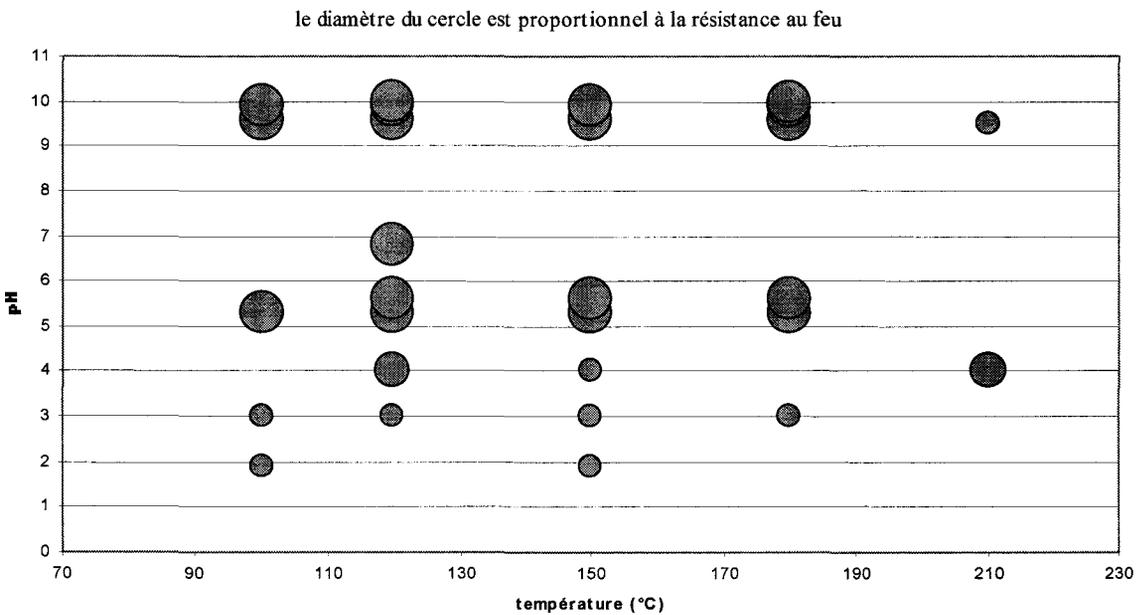


Figure 3-4 Influence de la température de séchage sur le comportement au feu analysé au brûleur électrique du tissu traité par 15% (vol) APS acidifié par l’acide phosphorique, en fonction du pH après l’essai de trempage à l’eau dure du tissu

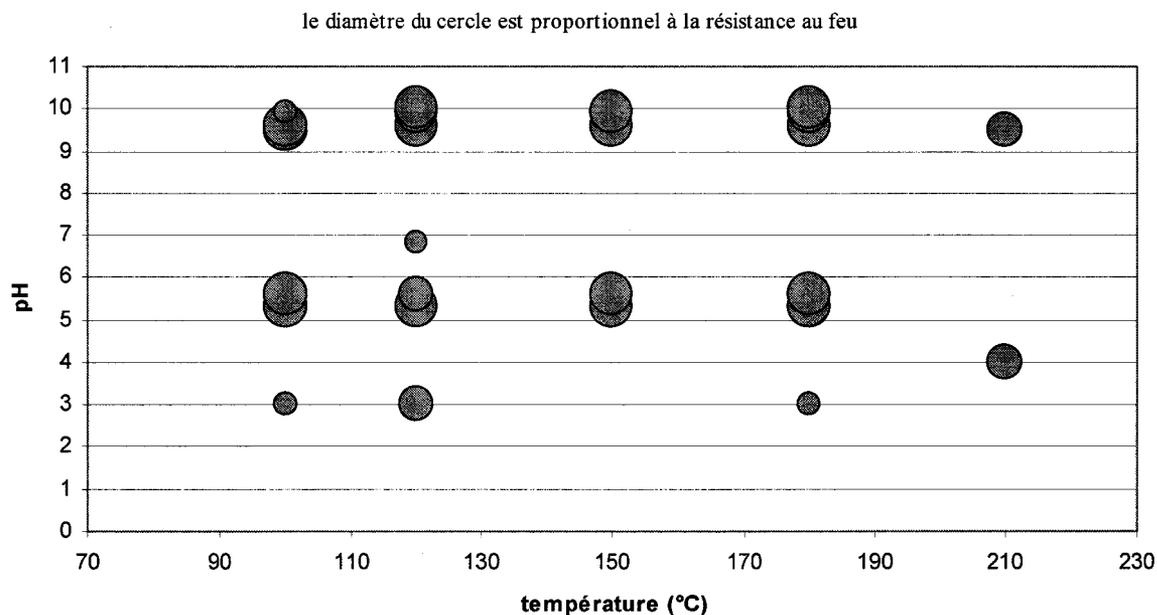


Figure 3-5 Influence de la température de séchage sur le comportement au feu analysé au brûleur électrique du tissu traité par 15% (vol) APS acidifié par l'acide phosphorique, en fonction du pH après l'essai de trempage à l'eau de type III du tissu

Les deux figures précédentes Figure 3-4 et Figure 3-5 montrent que la tenue à l'eau n'est pas influencée par la température de séchage. La résistance au feu après trempage à l'eau est meilleure en catalyse basique ou légèrement acide ($\text{pH} > 5$) qu'en catalyse acide. Cette indifférence de la température de séchage vis-à-vis du comportement au feu et de la tenue à l'eau est vraie quelle que soit la concentration en APS du bain d'apprêt (Tableau 3-1).

Tableau 3-1 Tenue au feu du coton traité par x% APS + H₃PO₄ qsp pH4 et séché à différentes températures

concentration en APS	température de séchage	tenue au feu		
		initial	après trempage	
			eau de type III	eau dure
10% (vol)	100°C	2	×	-0.5
	120°C	2	×	-0.5
	150°C	2	×	-0.5
	180°C	2	×	2.5
15% (vol)	100°C	2	×	×
	120°C	2	1	1
	150°C	2	2	1
	180°C	2	1	-0.5
20% (vol)	100°C	2.5	×	-0.5
	120°C	2.5	×	-0.5
	150°C	2	×	1

× non testé

Pour une concentration donnée en APS du bain d’ignifugation appliqué sur le coton, la température de séchage n’influence pas le comportement au feu du tissu ignifugé, ni sa tenue aux trempages à l’eau.

3.5. Influence du pH d’acidification

Ce paragraphe étudie le comportement au feu et la tenue à l’eau du coton foulardé par une solution aqueuse à 15% (vol) APS acidifiée par H₃PO₄. Les graphes sont présentés pour une température de séchage de 120°C. Plusieurs essais ont pu être menés pour un même pH pour confirmer les résultats.

La Figure 3-6 illustre le comportement au feu du coton suivant la norme NF P 92-503 en fonction du pH.

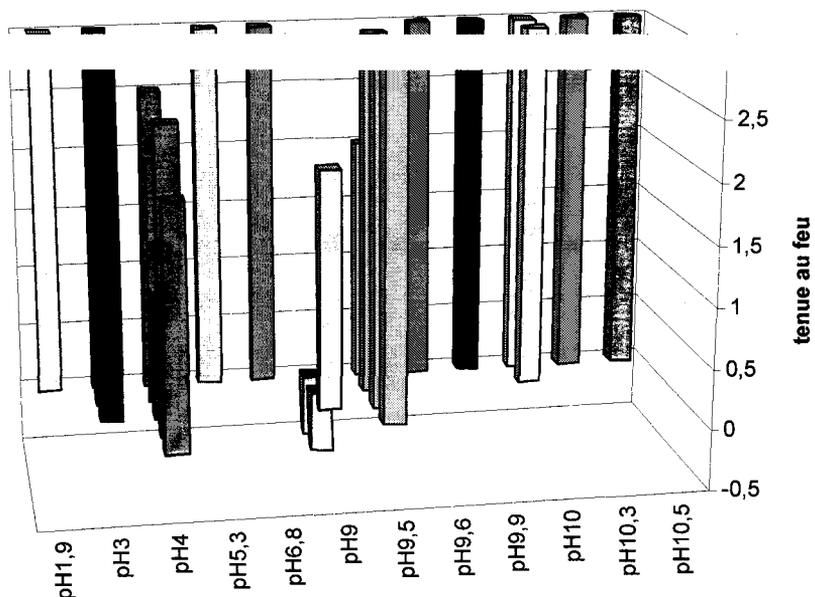


Figure 3-6 Influence du pH sur la tenue au feu analysée au brûleur électrique du tissu ignifugé par le bain d'ignifugation 15% (vol) APS + H₃PO₄ et séché à 120°C.

Le coton traité par 15% (vol) APS acidifié par l'acide phosphorique obtient le classement M1 quel que soit le pH à l'exception des pH critiques 4 et 9 (cf. §2.1), pour lesquels une tenue au feu est certes observée mais plus faible.

La Figure 3-7 illustre le comportement au feu du coton en fonction du pH après trempage à l'eau de type III et respectivement à l'eau dure.

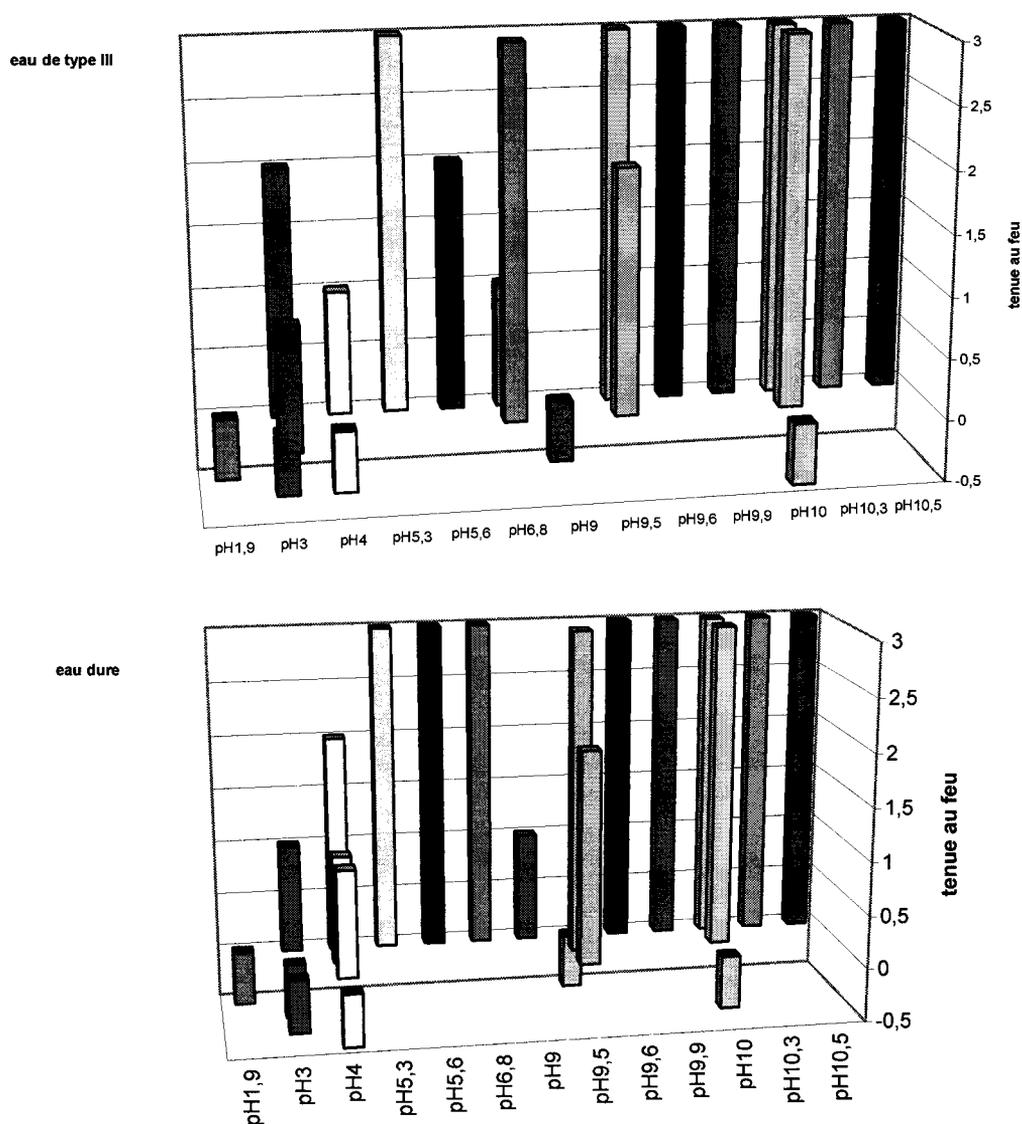


Figure 3-7 Influence du pH sur la tenue au feu analysée au brûleur électrique du tissu ignifugé par le bain d'ignifugation 15% (vol) APS + H₃PO₄ et séché à 120°C, après l'essai de trempage à l'eau.

Le classement M1 est maintenu après trempages à l'eau, à l'exception des pH fortement acides et des pH critiques 4 et 9. La résistance au feu après trempage à l'eau est meilleure en catalyse basique qu'en catalyse acide.

La Figure 3-8 illustre le comportement au feu du coton en fonction du pH après lavage suivant la norme NF EN ISO 105-C06 à 40°C, 60°C et 95°C, à l'eau de type III.

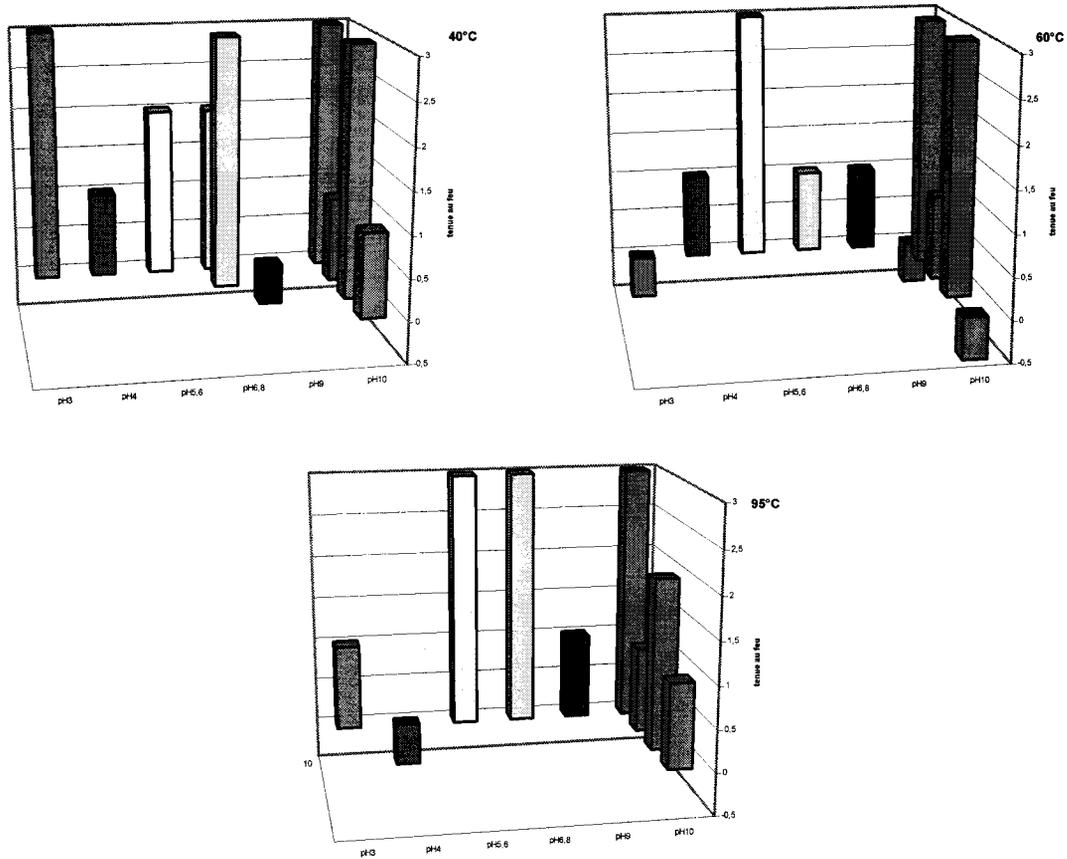


Figure 3-8 Influence du pH sur la tenue au feu analysée au brûleur électrique du tissu ignifugé par le bain d’ignifugation 15% (vol) APS + H₃PO₄ et séché à 120°C, après lavage à l’eau de type III.

Une tenue au feu, voire même un classement M1, persiste après lavage ménager à l’eau de type III, à l’exception des pH critiques 4 et 9. Parallèlement, les mêmes essais de lavages à l’eau dure maintiennent une tenue au feu. La Figure 3-9 illustre les résultats.

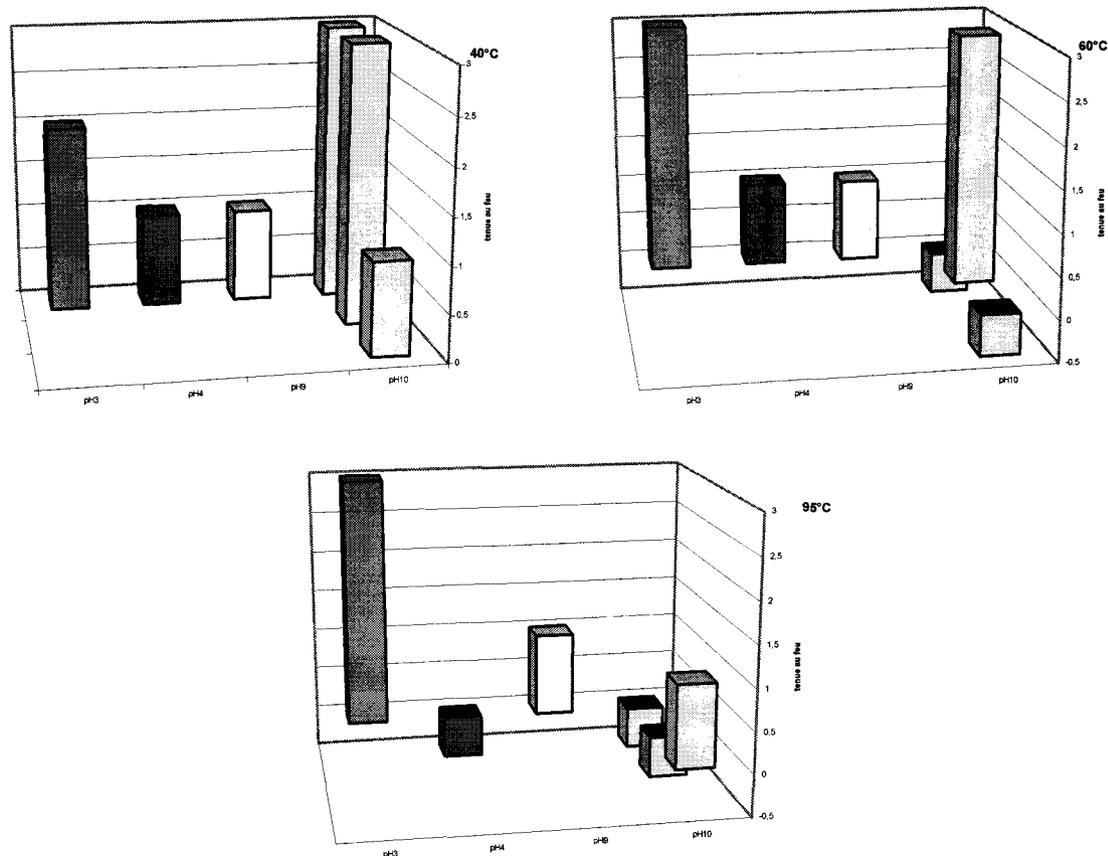


Figure 3-9 Influence du pH sur la tenue au feu analysée au brûleur électrique du tissu ignifugé par le bain d'ignifugation 15% (vol) APS + H₃PO₄ et séché à 120°C, après lavage à l'eau dure.

Une résistance au feu est maintenue après lavage à l'eau dure. Après lavages ménagers, la tenue au feu est indifférente au pH du bain d'ignifugation. Pour les pH fortement acides (Figure 2-7), la zone de carbonisation est plus importante que pour les pH plus basiques. La Figure 3-10 illustre les différences de la zone carbonisée lors du test au brûleur électrique du coton ignifugé par 15% (vol) APS + H₃PO₄ et séché à différentes températures.

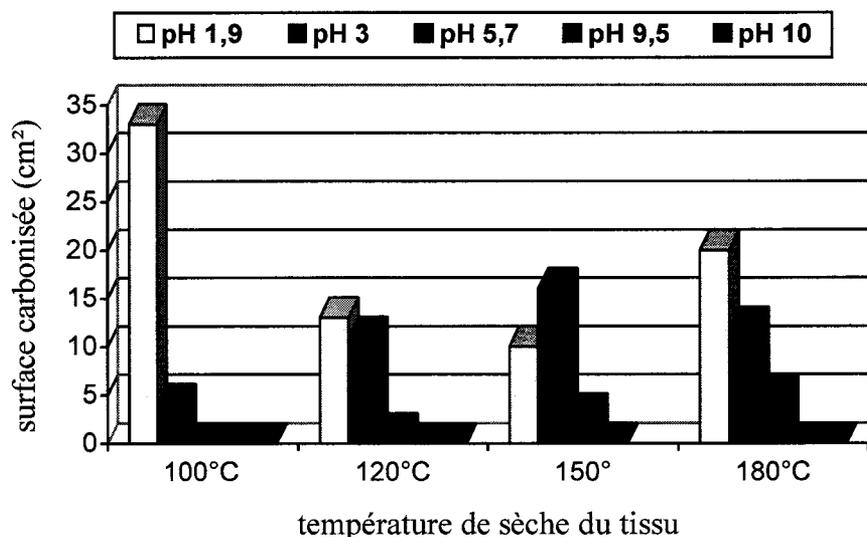


Figure 3-10 Surface de la zone carbonisée après le test au brûleur électrique du tissu ignifugé par 15% (vol) APS + H₃PO₄, en fonction du pH du bain d'apprêt et de la température de séchage du tissu.

La zone de destruction est d'autant plus grande que le pH est acide. En pH basique, la zone détruite est nulle. Contrairement au milieu acide, le milieu basique entraîne une polycondensation des silanols. Cette polycondensation créerait une gaine autour de la fibre cellulosique et l'empêcherait de carboniser. Les indices limites d'oxygène des différentes formulations confirment leur pouvoir retardateur de flamme. (Voir Tableau 3-2).

Tableau 3-2 Indices LOI du coton ignifugé par 15% (vol) APS + H₃PO₄ à différents pH comparés au tissu non traité.

	LOI		
	Séchage 120°C		Séchage 180°C
	Avant trempage	Après trempage	
Non traité	19		
Ignifugé par 15% (vol) APS + H ₃ PO ₄ qsp pH 3	28		26
Ignifugé par 15% (vol) APS + H ₃ PO ₄ qsp pH 4	31	21	30
Ignifugé par 15% (vol) APS + H ₃ PO ₄ qsp pH 9	19	19	
Ignifugé par 15% (vol) APS + H ₃ PO ₄ qsp pH 9.5	22		21

La température de séchage des tissus n'influence pas les valeurs de LOI. En pH acide, le pouvoir retardateur de flamme mesuré par le LOI est supérieur à celui obtenu en pH basique.

Après trempage à l'eau selon la norme NF EN 71-2, les indices chutent à 21 ou moins, valeurs ne permettant plus d'assurer la non combustion du tissu dans une atmosphère naturelle.

4. Réaction au feu

4.1. Influence de la température de séchage

La Figure 4-1 compare le débit calorifique du coton ignifugé par 15% (vol) APS acidifié par l'acide phosphorique et séché à 120°C d'une part et 180°C d'autre part, lors du test au cône calorimètre sous une irradiance de 25kW/m². Le débit calorifique dégagé n'est pas facteur de la température de séchage du tissu. De même, les autres paramètres mesurés au cours de la combustion au cône calorimètre (CO et CO₂ libérés, valeurs de figra et smogra) sont semblables quelle que soit la température.

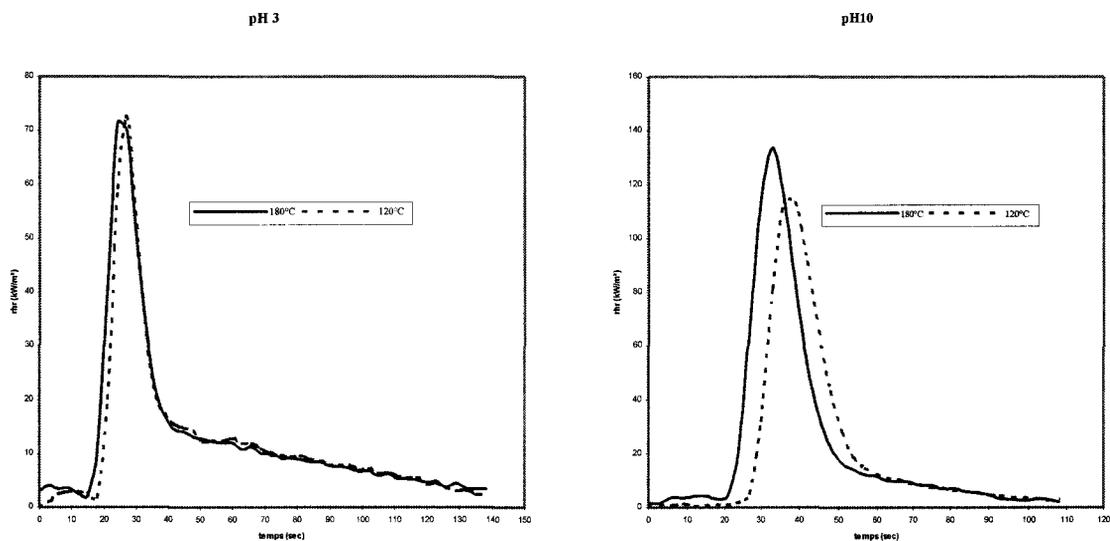


Figure 4-1 Débit calorifique dégagé par le coton ignifugé par 15% (vol) APS, H₃O₄ qsp pH 3 - 10 et séché à 120°C, sous une irradiance de 25kW/m²

4.2. Influence du pH d'acidification de la solution aqueuse 15% (vol) APS + H₃PO₄

La Figure 4-2 compare les débits calorifiques du coton ignifugé par les retardateurs de flamme à base de APS avec celui du coton non ignifugé pour une irradiance simulant un feu de bonne taille.

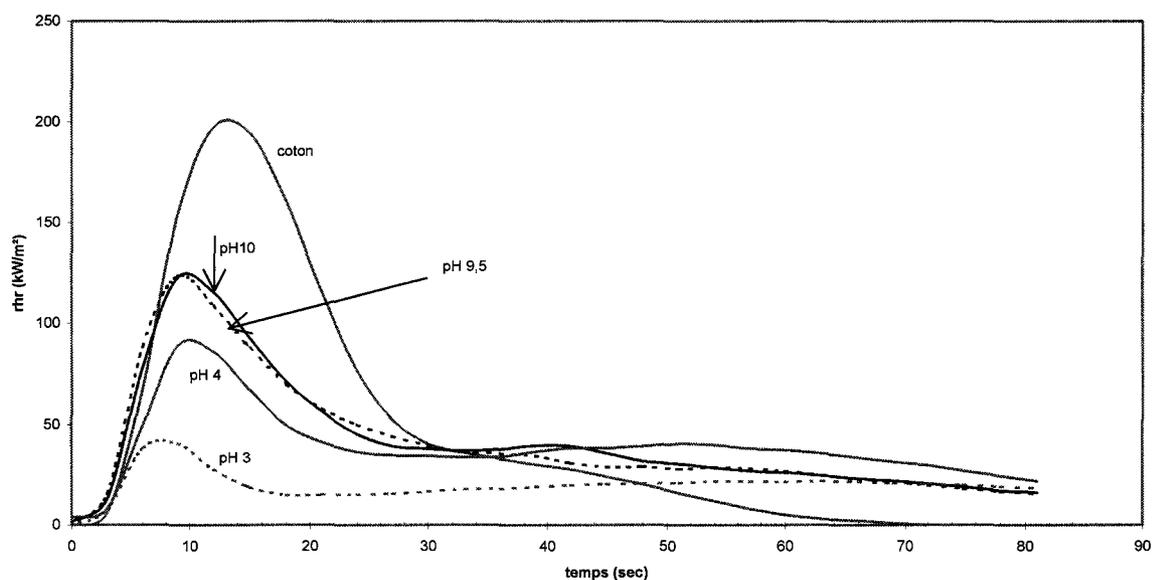


Figure 4-2 Débit calorifique dégagé par le coton ignifugé par la solution aqueuse 15% (vol) APS + H₃PO₄ à différents pH et séché à 120°C, sous une irradiance de 50kW/m²

Sous une irradiance de 50kW/m², le débit calorifique dégagé pour chacune des quatre formulations 15% (vol) APS acidifiées par H₃PO₄ qsp pH 3 – 4 - 9.5 et 10 est inférieur à celui du coton non traité. Le flux de chaleur libéré en pH acide est inférieur à celui libéré en pH basique. Les temps d'ignition sont identiques pour les tissus ignifugés ou non. Par contre sous une irradiance moins sévère de 25 kW/m², simulant un feu en développement, la catalyse acide et basique se différencie (Figure 4-1). Le temps d'ignition est supérieur en catalyse basique. Sous l'irradiance de 50 kW/m², les formulations à pH 9.5 et 10 ne se distinguent pas. La Figure 4-3 présente les résultats pour une irradiance plus faible. Le test étant moins sévère, permet d'évaluer une différence de comportement au feu pour des tissus qui se comporteraient de façon identique à une irradiance plus élevée et d'apprécier la différence de retard d'ignition.

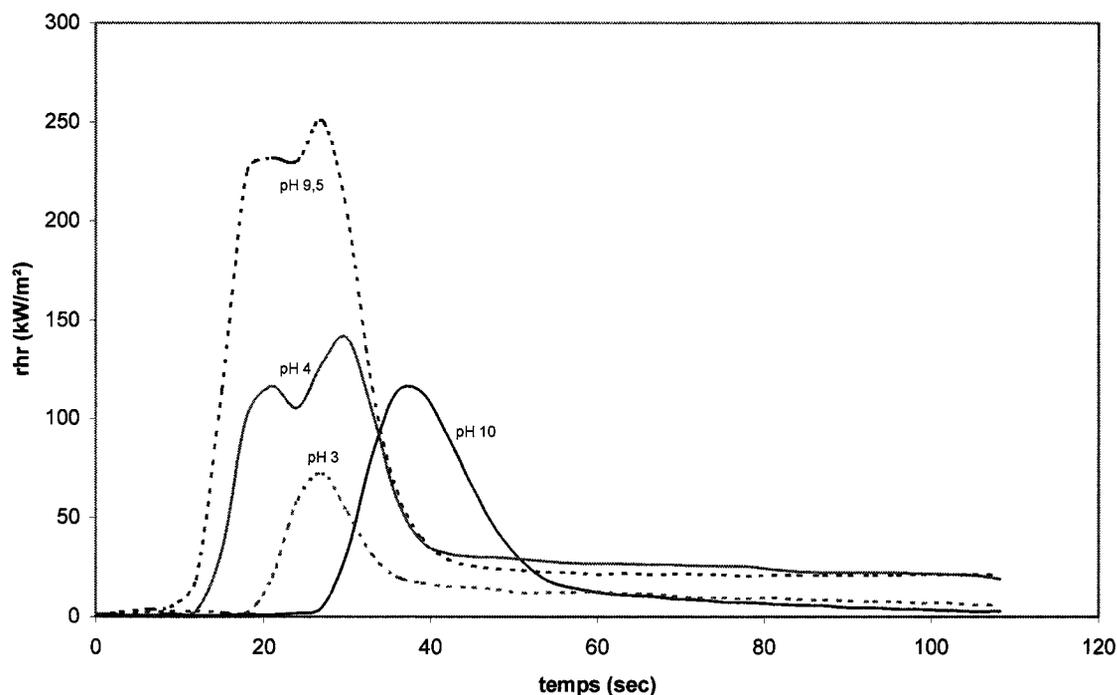


Figure 4-3 Débit calorifique dégagé par le coton ignifugé par la solution aqueuse 15% (vol) APS + H₃PO₄ à différents pH et séché à 120°C, sous une irradiance de 25kW/m²

Les résultats obtenus précédemment sont confirmés. De plus, l'acidification à pH 10 confère un meilleur pouvoir retardateur de flamme qu'à pH 9.5. L'ignition est retardée et le débit calorifique dégagé est diminué. Les solutions retardatrices de flamme 15% (vol) APS acidifiées par l'acide phosphorique (à l'exception des pH critiques 4 et 9) retardent l'ignition du tissu comparé au coton non traité qui a été trouvé égal à 22 sec sous une irradiance de 25 kW/m² - davantage encore en catalyse basique. La vitesse de libération de chaleur est peu diminuée pour les tissus apprêtés, comparée au tissu non apprêté, un peu plus toutefois en catalyse acide (Figure 4-4).

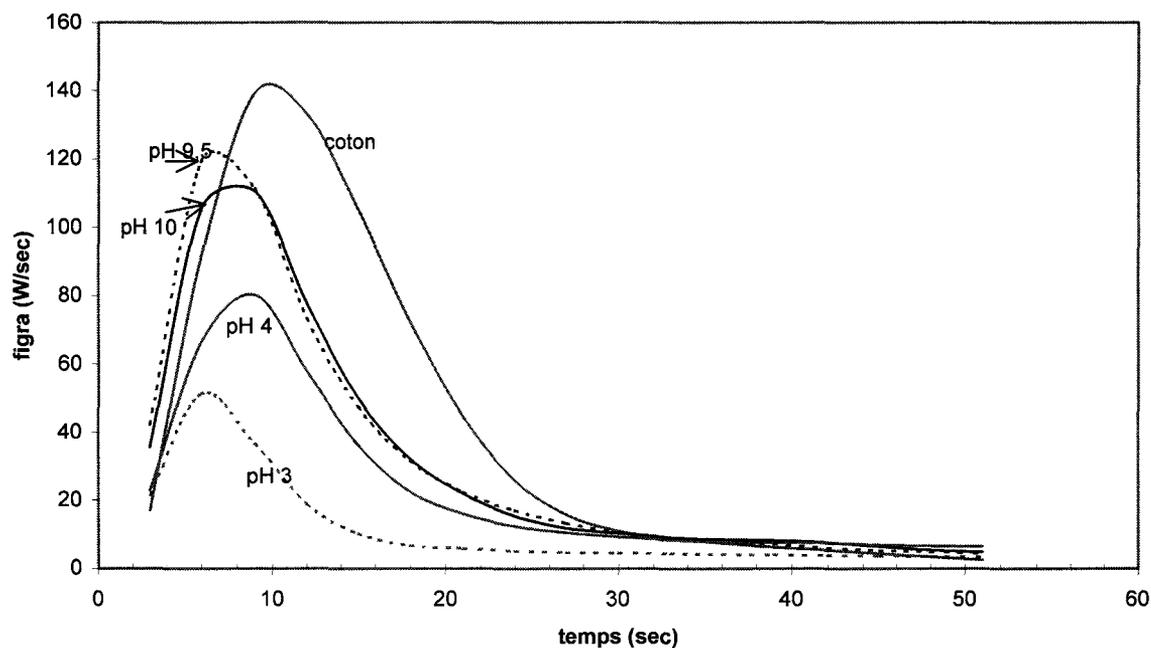


Figure 4-4 Valeur du figra du coton ignifugé par 15% (vol) APS acidifié par H₃PO₄ à différents pH et séché à 120°C sous une irradiance de 50kW/m²

La quantité de CO libéré est 2 à 3 fois supérieure à celle du coton non ignifugé. La quantité de CO₂ libéré est inférieure à celle du coton non ignifugé (Figure 4-5). La libération de CO et CO₂ démarre simultanément. Le dégagement de CO₂ s'arrête en même temps que le dégagement de chaleur. La courbe de CO₂ est similaire à la courbe de rhr (voir Figure 4-2). La courbe de dégagement de CO présente deux pics d'intensité différente. Pour le coton ignifugé, la fin du 1^{er} pic, d'intensité plus faible, correspond à la fin du dégagement de CO₂. Le 2^{ème} pic, plus large et plus intense, correspond uniquement à la déshydratation du coton en CO.

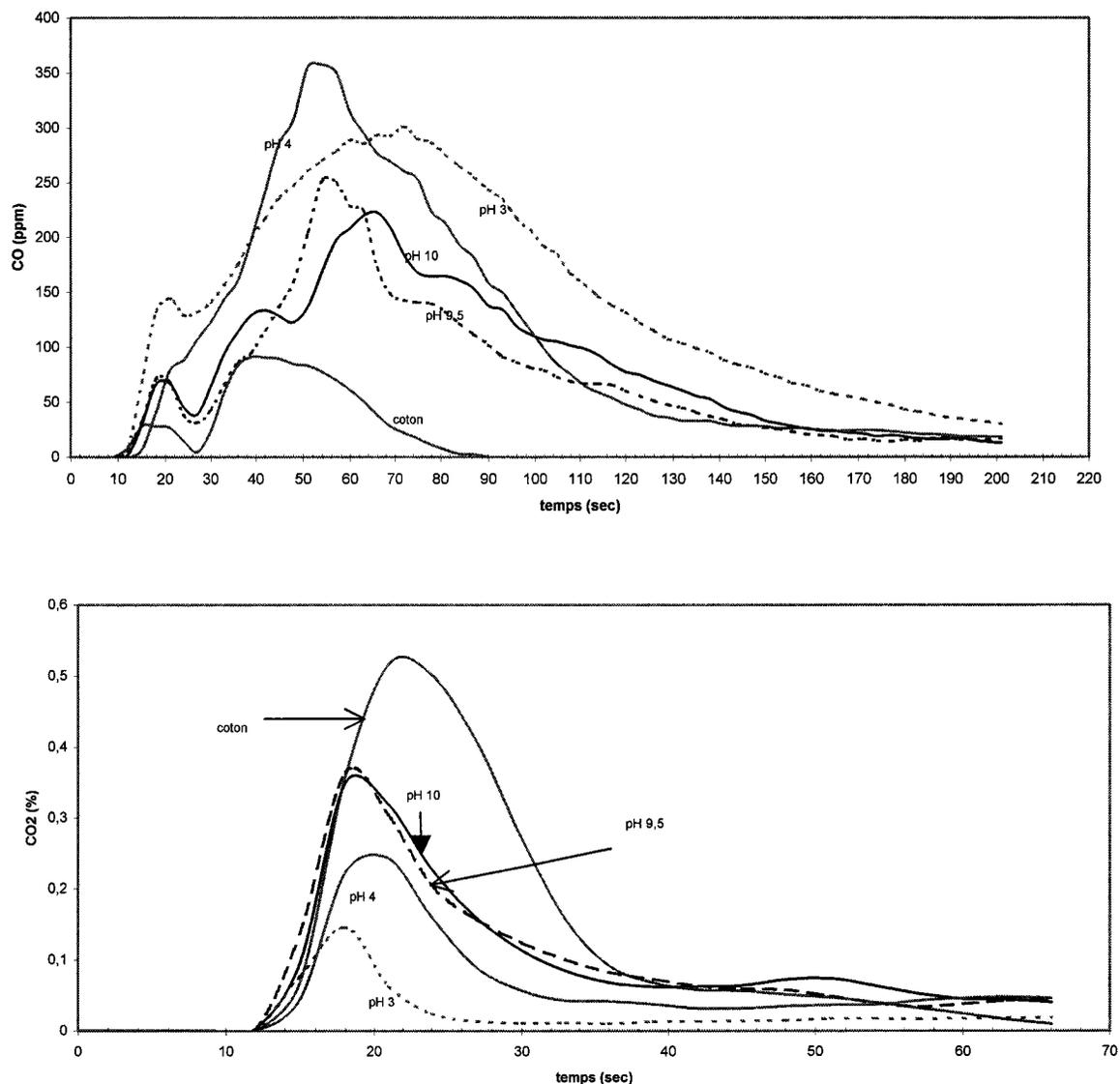


Figure 4-5 Quantités de CO et de CO₂ libérées du coton ignifugé par 15% (vol) APS acidifié par H₃PO₄ à différents pH et séché à 120°C sous une irradiance de 50kW/m²

Ces résultats sont confirmés par des tests au four tubulaire suivant la norme NF X 70-100 (Figure 4-6). Le coton ignifugé par les solutions à 15% (vol) APS + H₃PO₄ favorise la dégradation du coton en CO au détriment de CO₂ ; et ceci d'autant plus en catalyse acide.

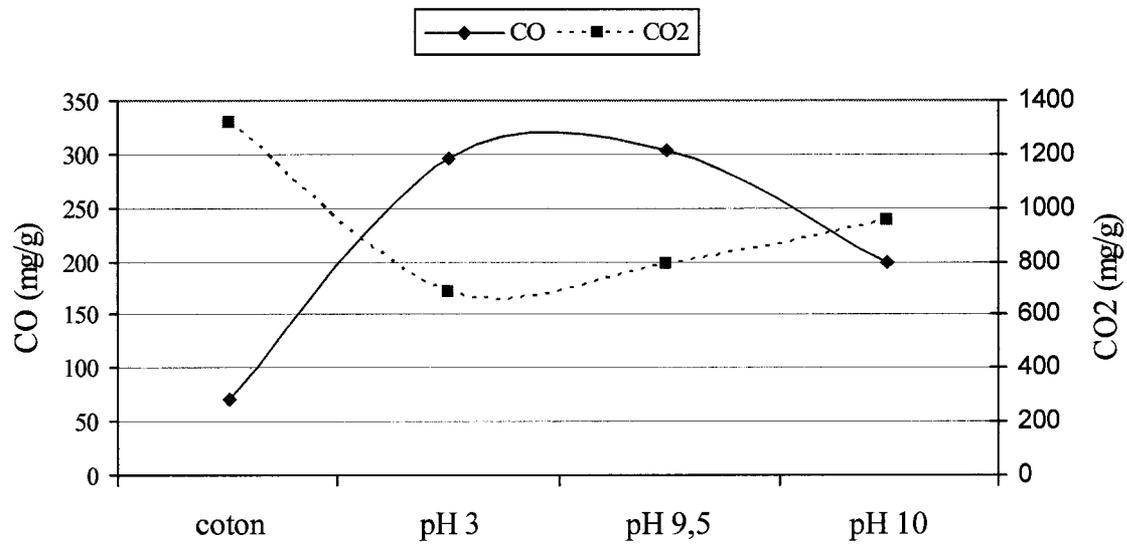


Figure 4-6 Quantités de CO et de CO₂ libérées du coton ignifugé par 15% (vol) APS acidifié par H₃PO₄ à différents pH et séché à 120°C lors du test au four tubulaire.

La perte de masse du coton traité par une solution de APS acidifiée par l'acide phosphorique est illustrée sur la Figure 4-7. La perte de masse du coton ignifugé est plus lente que pour le coton non traité et se stabilise bien au-delà du pic de rhr. Le coton ignifugé se dégrade plus lentement que le coton non traité.

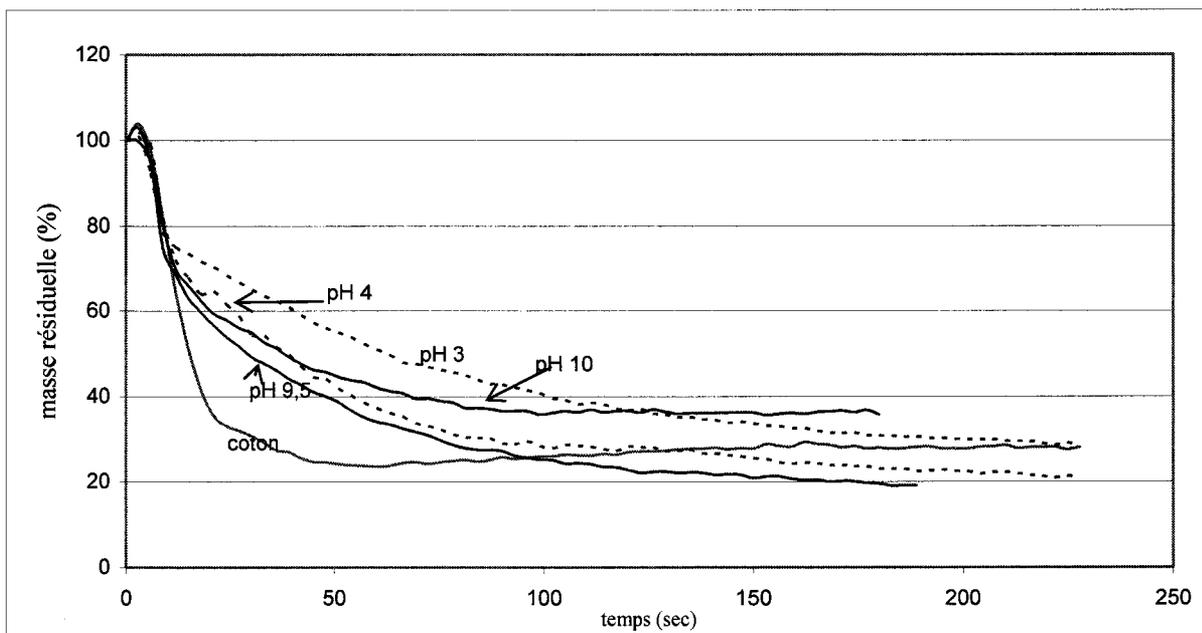


Figure 4-7 Perte de masse du coton ignifugé par 15% (vol) APS + H₃PO₄ et du coton non traité sous les irradiances de 50 kW/m²

La Figure 4-8 compare le débit volumique des fumées libérées des tissus traités par 15% (vol) APS acidifié par l'acide phosphorique à différents pH avec celle du coton non traité. Le traitement retardateur de flamme augmente le dégagement de fumées. Le débit volumique des fumées libérées est moindre en catalyse basique.

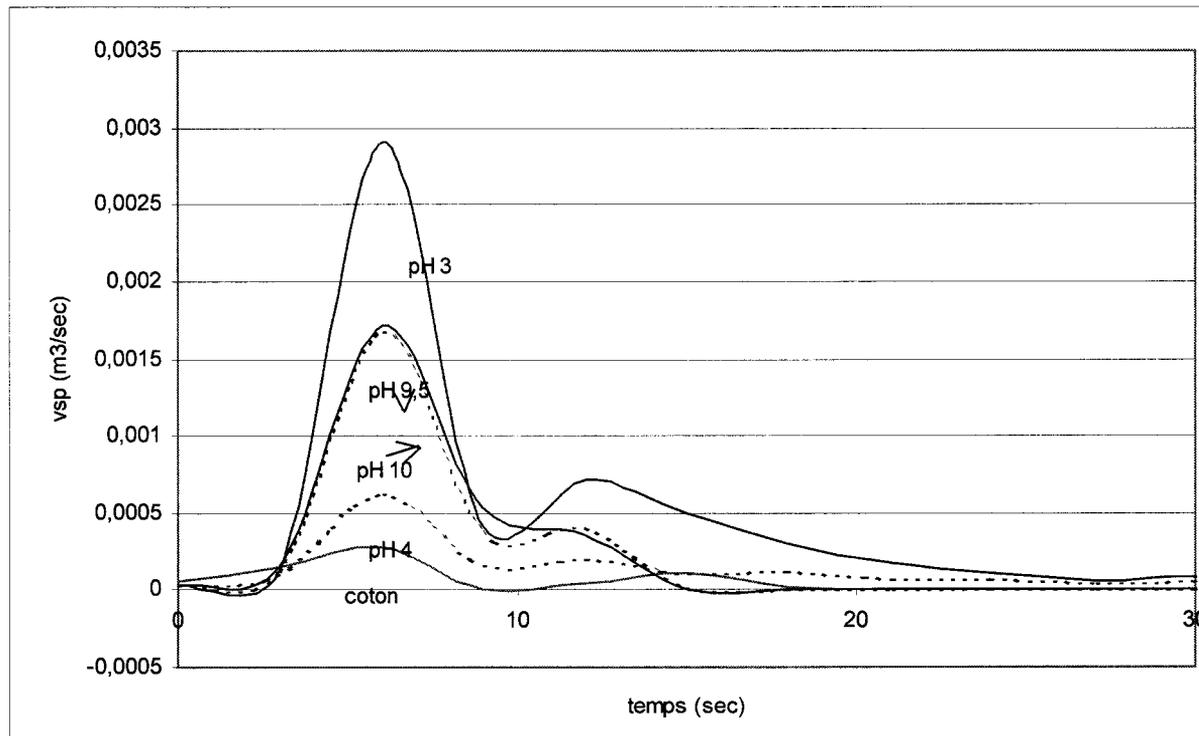


Figure 4-8 vsp du tissu ignifugé par 15% (vol) APS + H₃PO₄ et du tissu non traité sous une irradiance de 50 kW/m².

La Figure 4-9 illustre la vitesse de développement de ces fumées. La vitesse de développement des fumées du coton traité FR augmente par rapport au coton non traité. En comparant les pH d'acidification des bains d'apprêt pH 3 et 10, il est mis en évidence que cette vitesse est plus grande en catalyse acide.

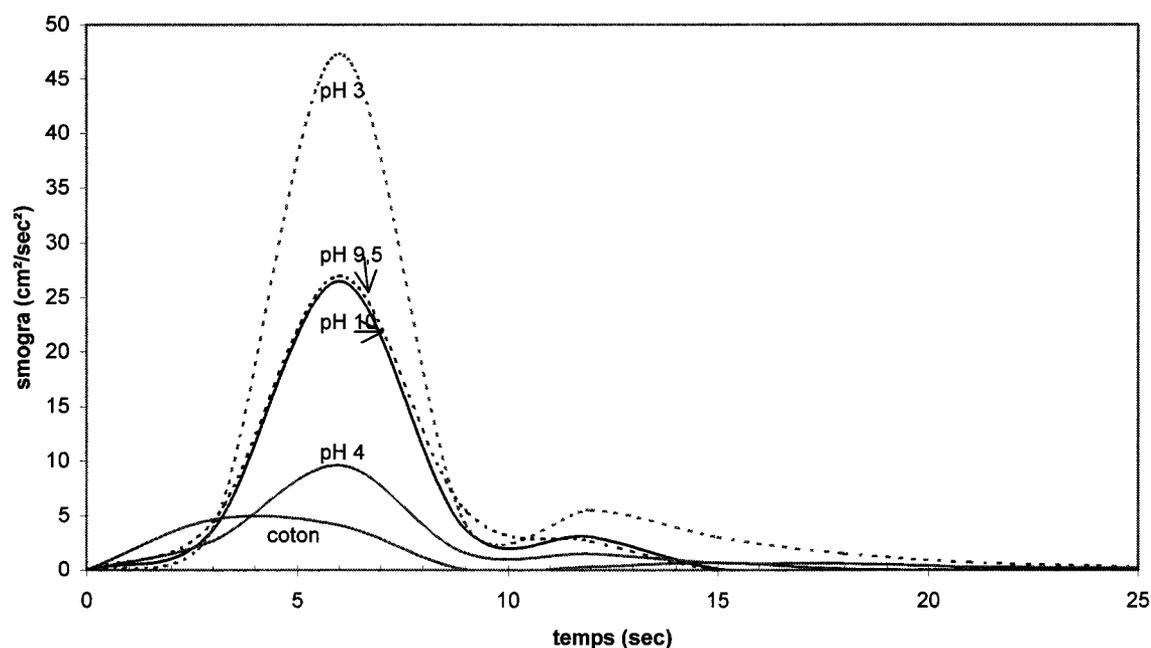


Figure 4-9 Smogra du tissu ignifugé par 15% (vol) APS + H₃PO₄ et du tissu non traité sous une irradiance de 50 kW/m².

5. Stabilité thermique

5.1. Influence du pH de la solution aqueuse 15% (vol) APS

[Ce paragraphe présente une analyse comparative thermique TGA/DSC pour une température de séchage du tissu de 180°C. Les conclusions présentées dans ce paragraphe sont semblables si la température de séchage du coton traité est de 120°C].

La Figure 5-1 présente la stabilité thermique du coton traité par 15% (vol) APS acidifié par H₃PO₄ et séché à 180°C.

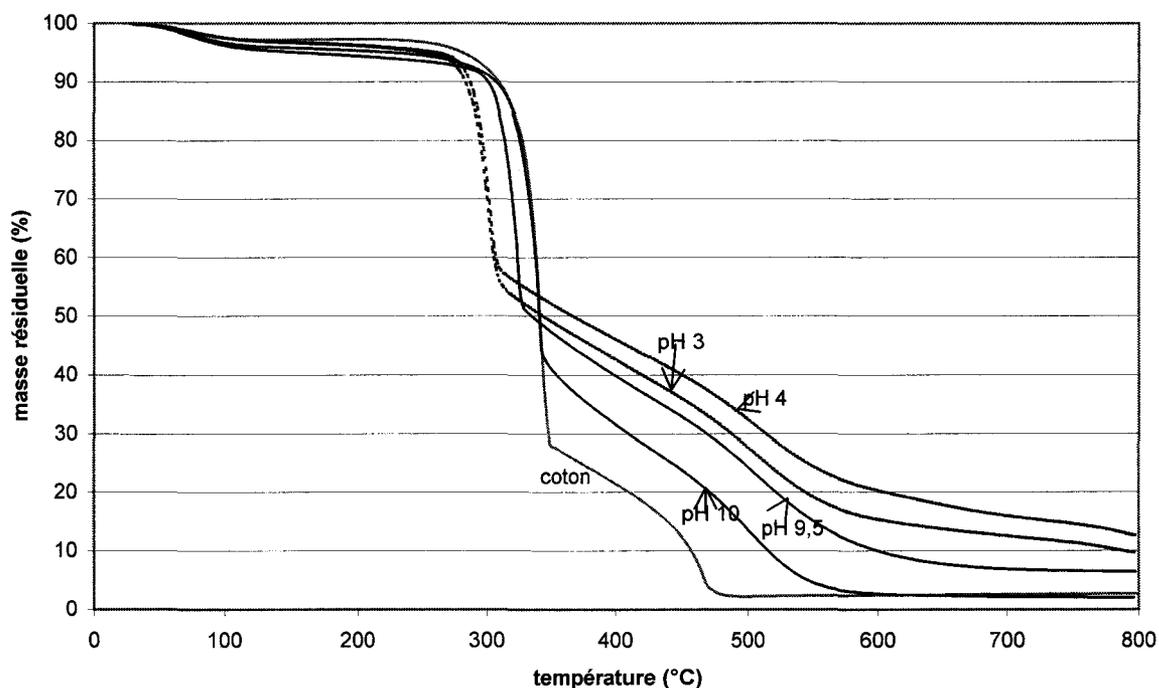


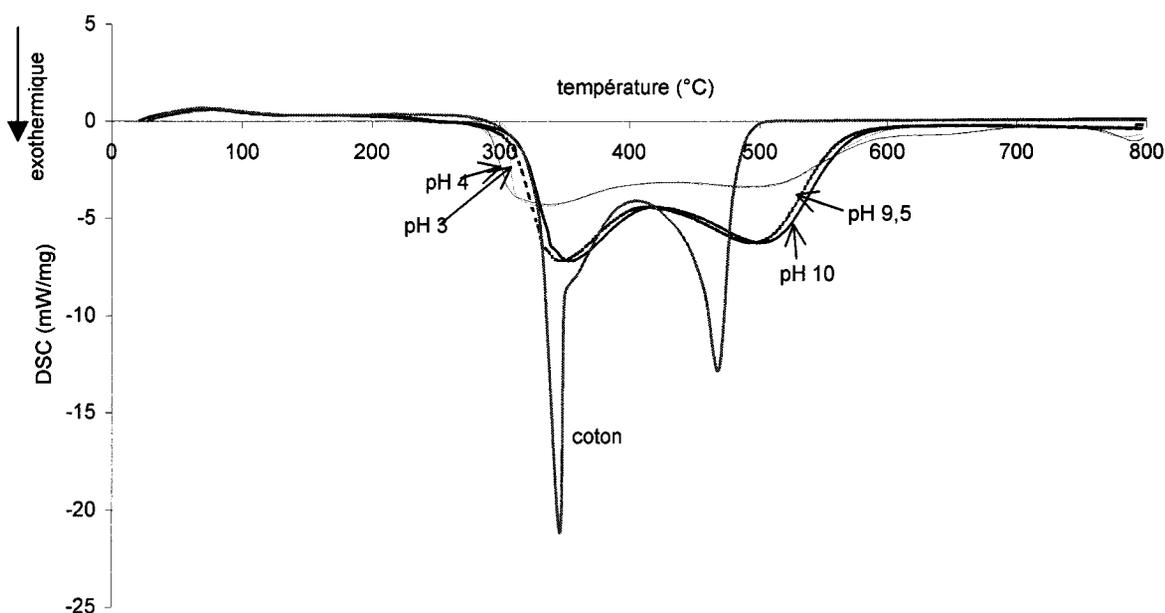
Figure 5-1 Perte de masse des tissus traités par 15% (vol) APS + H₃PO₄ à différents pH et séchés à 180°C, sous air, vitesse de chauffe 10°C/min.

L'allure des courbes de perte de masse est similaire à celle du coton non traité. Elles présentent les 3 même étapes de dégradation : la déshydratation, la dépolymérisation en molécules à bas poids moléculaires, et enfin la dégradation d'un résidu carboné. Le coton traité est plus stable thermiquement que le coton non ignifugé. La stabilité thermique augmente avec l'acidité du bain d'apprêt 15% (vol) APS + H₃PO₄. En catalyse acide, la dégradation est davantage orientée vers la formation d'un résidu carboné qu'en catalyse basique. La température de décomposition correspondant à la perte de masse maximale, diminue avec l'acidité du bain et est inférieure, comme attendu, à celle de décomposition du coton non traité (voir Tableau 5-1). Plus la température de dégradation est diminuée, plus la réaction de dégradation est orientée vers un résidu carboné.

Tableau 5-1 Valeurs de la température de dégradation du coton traité par 15% (vol) APS + H₃PO₄ à différents pH, en comparaison du tissu non ignifugé.

	température de décomposition
Non traité	345°C
traité par 15% (vol) APS + H ₃ PO ₄ qsp pH 3	302°C
traité par 15% (vol) APS + H ₃ PO ₄ qsp pH 4	303°C
traité par 15% (vol) APS + H ₃ PO ₄ qsp pH 9.5	325°C
traité par 15% (vol) APS + H ₃ PO ₄ qsp pH 10	341°C

La Figure 5-2 compare les enthalpies de décomposition du tissu ignifugé par 15% (vol) APS acidifié par l'acide phosphorique à différents pH.

**Figure 5-2** Thermogramme des tissus ignifugés par 15% (vol) APS + H₃PO₄ à différents pH et séchés à 180°C, sous air, vitesse de chauffe 10°C/min

L'enthalpie de décomposition est plus faible pour la solution retardatrice de flamme en pH acide que pour celle en pH basique. Les valeurs sont présentées sur le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 Valeurs des enthalpies de décomposition du coton traité par 15% (vol) APS + H₃PO₄

	Enthalpie de décomposition (J/g)	Bornes d'intégration
Non traité	7480	270°C – 500°C
traité par 15% (vol) APS + H ₃ PO ₄ qsp pH 3	5740	190°C – 675°C
traité par 15% (vol) APS + H ₃ PO ₄ qsp pH 4	5330	245°C – 640°C
traité par 15% (vol) APS + H ₃ PO ₄ qsp pH 9.5	9100	170°C – 750°C
traité par 15% (vol) APS + H ₃ PO ₄ qsp pH 10	8000	150°C – 675°C

L'acide phosphorique (acide de Lewis) joue le rôle d'agent déshydratant du coton. Les réactions de déshydratation du coton sont moins exothermiques que les réactions thermooxydantes du coton non traité. Les solutions 15% (vol) APS acidifiées par l'acide phosphorique en milieu acide ont un meilleur pouvoir retardateur de flamme que celles acidifiées en milieu basique. La chaleur dégagée est réduite donc moins de chaleur est retournée vers le coton. Et la réaction de dégradation du tissu ignifugé en pH acide contribuera moins à entretenir la combustion comparativement au tissu ignifugé en pH basique.

5.2. Influence de la température de séchage du coton

Les courbes thermogravimétriques (Figure 5-3) illustrent l'influence de la température de séchage sur la dégradation thermique du coton ignifugé.

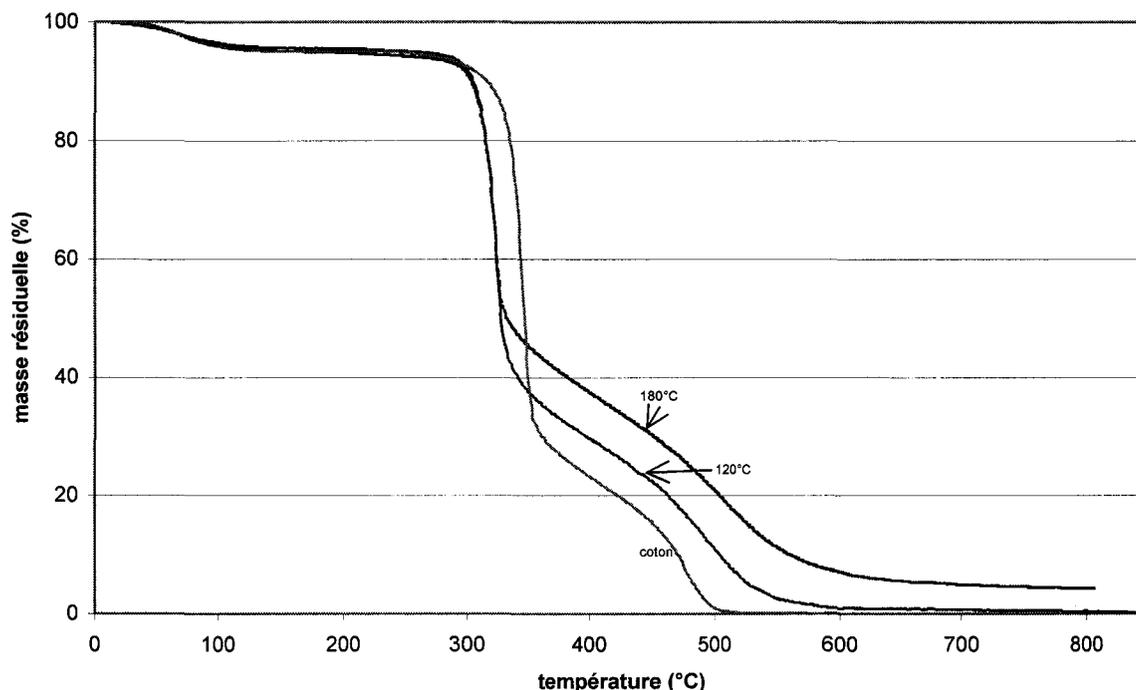


Figure 5-3 ATG du coton traité par 15% (vol) APS + H₃PO₄ qsp pH=9, séché à 120°C et 180°C, et du coton non traité, sous air, vitesse de chauffe 10°C/min.

La température de dégradation du coton ignifugé reste inchangée quelle que soit la température de séchage. La stabilité thermique est légèrement meilleure pour une température de séchage plus élevée. Il est donc formé davantage de résidu carboné lors de la dégradation, si la température de séchage de l'ignifugation du coton est plus haute.

6. Caractérisation chimique du tissu ignifugé

La présence de composés phosphorés sur le tissu est essentiel pour obtenir des propriétés FR. Les résultats de l'analyse du phosphore total selon la norme NF T 90-023 avant et après extraction au soxhlet à l'eau de type III du tissu traité par 20 % (vol) APS + H₃PO₄ pH = 4 et séché à 100°C sont présentés sur le Tableau 6-1. Les pourcentages de P sur le tissu sont de 1,7 % avant extraction et 0,15 % après extraction. Cette chute de la teneur en phosphore explique la perte de résistance au feu après trempage à l'eau.

Tableau 6-1 Analyse du phosphore du tissu traité par 20% (vol) APS + H₃PO₄ qsp pH 4 et séché à 100°C

tissu non ignifugé	< 3 mg P / 15 g tissu
tissu avant extraction	255 mg P ± 10 / 15 g tissu
tissu après extraction	20 mg P ± 10 / 15 g tissu
extrait aqueux	265 mg P ± 5 / 400 ml bain

Le bilan matière est respecté à la précision de l'analyse près.

L'analyse de RMN solide est mise en œuvre pour aider à la compréhension des réactions en jeu entre le produit FR et le coton et tenter de comprendre la diminution de la teneur en phosphore sur le tissu après extraction aqueuse du tissu. En RMN du phosphore, la tendance est identique à celle observée sur les solutions d'apprêt – à savoir que les déplacements chimiques sont orientés vers les champs faibles pour les tissus traités en milieu basique (Figure 6-1 et Figure 6-2 et Tableau 6-2) /Ref. 117/, /Ref. 115/. Ce résultat indique que le phosphore se trouve sous forme de phosphates condensés pour les solutions d'apprêt en milieu basique /Ref. 114/.

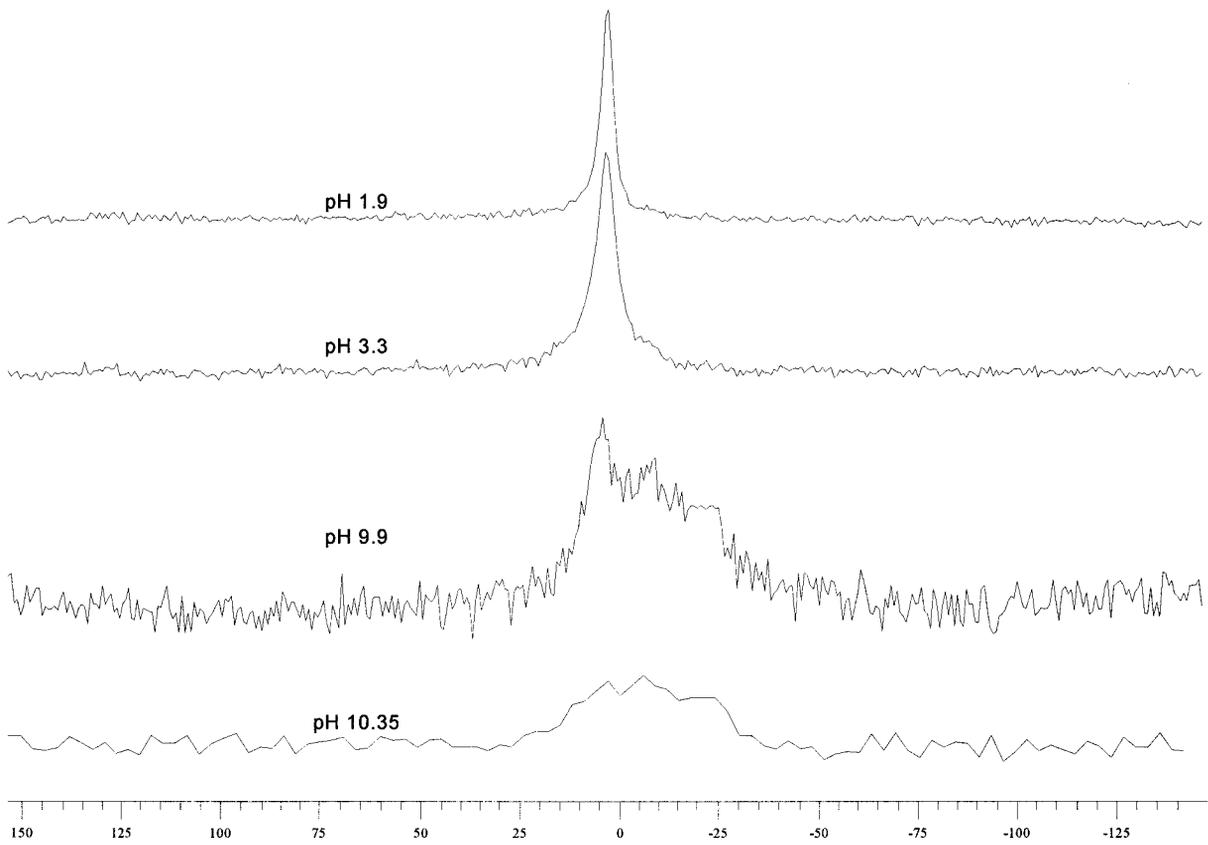


Figure 6-1 MAS ³¹P RMN couplé du coton traité par 15%(vol) APS acidifié par H₃PO₄ et séché à 120°C

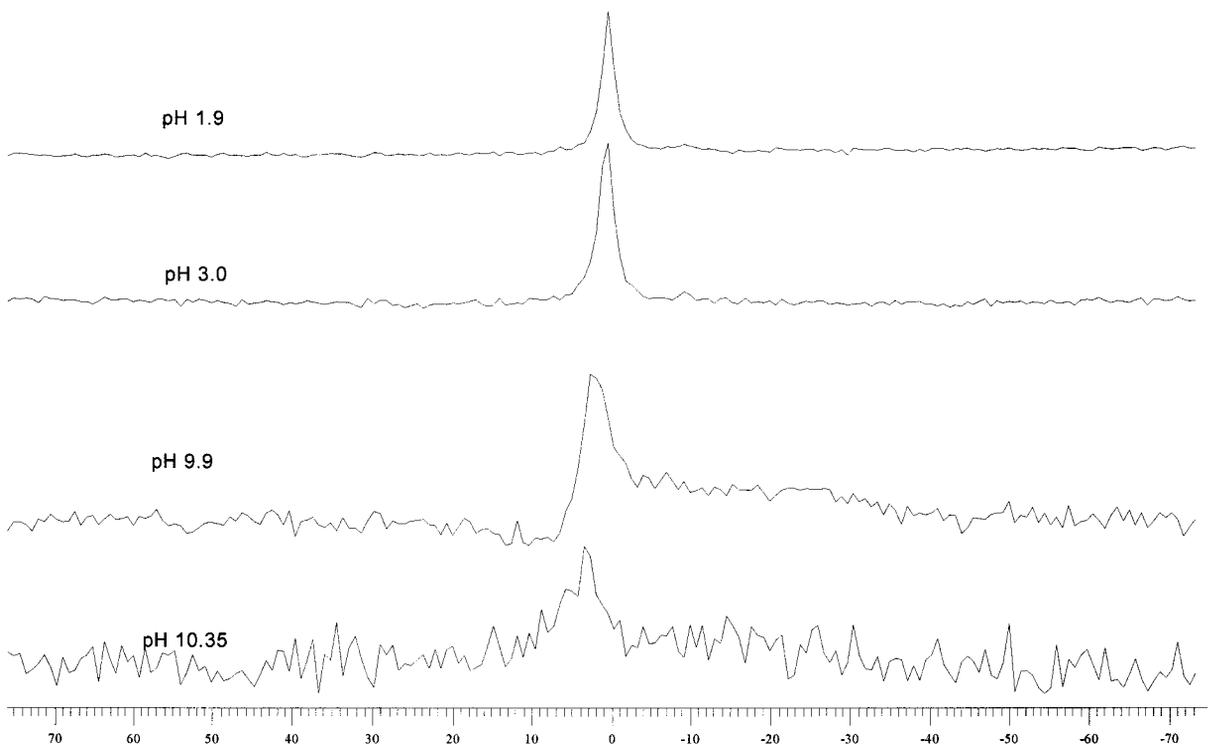


Figure 6-2 MAS ³¹P RMN découplé du coton traité par 15%(vol) APS acidifié par H₃PO₄ et séché à 120°C

Les raies des spectres découplés sont plus fines que celles des spectres couplés. Les interactions dipolaires P/H sont moins fortes. Ces interactions sont plus importantes en milieu basique.

Tableau 6-2 Attribution des déplacements chimiques en RMN ^{31}P du coton traité par 15% (vol) APS acidifié par H_3PO_4 selon /Ref. 114/, /Ref. 118/

pH d'acidification	déplacement chimique couplé (ppm)	attribution
1.9	0,4	orthophosphate
3	1,2	orthophosphate
9.9	1,9 et -11,6	orthophosphate et pyrophosphate
10.35	2,7 et -6,3 et -24,4	orthophosphate et pyrophosphate et phosphore en milieu de chaîne

pH d'acidification	déplacement chimique découplé (ppm)	attribution
1.9	0,4	orthophosphate
3	0,4	orthophosphate
9.9	2,8	orthophosphate
10.35	3,4	orthophosphate

L'analyse ^{31}P RMN couplé montre qu'en catalyse basique, le phosphore se présente aussi sous forme de pyrophosphate ou en milieu de chaîne. Le retardateur de flamme APS polymérise en milieu basique.

La polycondensation de l'ignifuge sur le coton n'a pu être décelé en RMN ^{29}Si solide. Aucun signal n'a été détecté. L'analyse n'est pas suffisamment sensible.

7. Caractérisation physique du tissu ignifugé

Le degré de polymérisation du coton ignifugé par des formulations à base de APS en milieu acide ou en milieu basique chute (Tableau 7-1) c'est-à-dire que la chaîne macromoléculaire cellulosique est plus courte. L'augmentation de la température de séchage du coton joue un rôle néfaste sur sa résistance mécanique. L'acide fort est un agent de dégradation de la cellulose, d'autant plus efficace que la température de séchage est élevée.

Tableau 7-1 Comparaison de la masse molaire moyenne en nombre Mn du tissu ignifugé par l'APS en fonction de la température de séchage

	DPn	σ_{n-1}	Mn (kg/mol)
Non traité	1700	120	183.6
15% (vol) APS + H3PO4 pH 4 180°C	1260	180	136.1
15% (vol) APS + H3PO4 pH 4 120°C	1600	180	172.8
15% (vol) APS + H3PO4 pH 9.5 180°C	1140	100	123.1
15% (vol) APS + H3PO4 pH 9.5 120°C	1710	140	184.7

L'influence du traitement FR en catalyse acide et basique sur le toucher du tissu est évaluée au test Kawabata par l'intermédiaire de l'essai de cisaillement. Le Tableau 7-2 compare les trois valeurs caractéristiques du test obtenues sur coton traité par APS en catalyse acide et basique avec celles obtenues sur le coton traité par l'ignilys et celles du coton non traité.

Tableau 7-2 Paramètres caractéristiques du test de cisaillement du coton traité par APS et séché à 120°C comparé au coton non traité et au coton ignifugé par l'ignilys

	G			2HG			2HG5		
	chaîne	trame	moy.	chaîne	trame	moy.	chaîne	trame	moy.
non traité	1.30	1.02	1.16	3.30	3.15	3.22	8.05	7.07	7.56
ignilys	1.96	2.05	2.01	2.33	2.07	2.20	11.02	10.55	10.79
15% (vol) APS + H3PO4 qsp pH 3		1.74			2.65			8.70	
15% (vol) APS + H3PO4 qsp pH 10.5	6.76	6.02	6.39	5.32	3.47	4.40	24.95	20.48	22.71

En catalyse acide, les paramètres du tissu traité par APS sont comparables à ceux du tissu ignifugé par l'ignilys et peu différents du tissu non traité. Par contre en catalyse basique, ils sont bien supérieurs. Ceci est significatif d'un tissu plus raide en catalyse basique alors qu'en catalyse acide, le FR APS ne diminue pas la souplesse du coton. Ce résultat est conforme à l'appréciation qualitative observée.

Le Tableau 7-3 présente le coefficient de frottement de l'essai Kawabata d'état de surface comparativement du coton non traité, du coton traité par l'ignilys et par l'APS en catalyse acide et basique.

Tableau 7-3 Paramètres caractéristiques de l’état de surface du coton ignifugé par APS et séché à 120°C, du coton ignifugé par l’ignilys et du coton non traité

	MIU			MMD			SMD		
	chaîne	trame	moy.	chaîne	trame	moy.	chaîne	trame	moy.
non traité	0.458	0.495	0.477	0.0111	0.0123	0.0117	3.125	9.717	6.421
ignilys	0.767	0.982	0.875	0.0121	0.0182	0.0151	4.854	3.823	4.338
15% (vol) APS + H3PO4 qsp pH 3	0.771	0.553	0.662	0.0122	0.0123	0.0123	4.858	4.644	4.751
15% (vol) APS + H3PO4 qsp pH 10.5	0.415	0.350	0.383	0.0114	0.0082	0.0098	5.923	4.009	4.966

Le coefficient de frottement est moindre dans le cas du traitement FR par l’APS en catalyse basique. Ce pourrait être la conséquence d’un glissement plus facile dû à la formation d’une gaine polymérisée autour du coton, comme supposée plus haut.

Conclusions

L'APS seul ne conduit pas à une bonne performance retardatrice de flamme du coton. Par addition d'acide phosphorique au bain d'apprêt, le coton peut être classé M1 au brûleur électrique. Ni la teneur en acide phosphorique, ni la température de séchage n'influence ce classement. Par contre, l'indice LOI est meilleur en catalyse acide qu'en catalyse basique. En catalyse acide, les propriétés retardatrices de flamme sont d'autant meilleures. La caractérisation de l'espèce phosphore en ^{31}P RMN solide amène donc à conclure que le phosphore apporte de meilleures propriétés retardatrices de flamme s'il se trouve sous forme d'orthophosphates que sous forme de phosphates condensés.

La composition du bain d'apprêt est essentielle dans la reproductibilité des résultats. L'acidification progressive de la solution aqueuse de APS conduit à deux points de transition correspondant à une différence d'espèces chimiques en présence. Ces deux points de transition sont à éviter pour obtenir de bonnes propriétés « retard au feu ». La caractérisation du bain d'apprêt par RMN du ^{13}C et ^1H ne se différencie pas en fonction du pH du bain mais par contre ces bains d'apprêt acidifiés se distinguent de l'aminopropyltriéthoxysilane pur en mettant en évidence l'hydrolyse du produit. Quel que soit le pH, la caractérisation du bain par ^{31}P identifie la présence d'orthophosphates uniquement.

Les tests au brûleur électrique montrent qu'en catalyse acide, le coton carbonise davantage qu'en catalyse basique. En catalyse acide, la réaction est orientée vers la déshydratation du coton. Ce résultat est confirmé par l'analyse thermogravimétrique.

Les mesures dynamiques des paramètres feu par calorimétrie par consommation d'oxygène confirment le pouvoir retardateur de flamme de la solution aqueuse de APS acidifiée par l'acide phosphorique. Le temps d'ignition du coton traité est retardé, davantage encore en catalyse basique. Le débit calorifique dégagé est limité, davantage en catalyse acide. Ce résultat est confirmé par l'analyse thermique. En effet, l'enthalpie de décomposition est inférieure en catalyse acide. La vitesse de dégagement du débit calorifique est peu ralentie comparé au coton non traité. Le dégagement de fumées du coton traité augmente, de manière importante en catalyse basique. Les solutions retardatrices de flamme à base de APS en catalyse acide agissent par réaction endothermique en déshydratant le coton. Ce principe d'action n'est pas observé en catalyse basique. L'effet retardateur de flamme en catalyse basique pourrait résulter de la formation d'une gaine vitreuse autour du coton.

Les solutions retardatrices de flamme à base de APS acidifiées par l'acide phosphorique en milieu acide présentent un meilleur pouvoir ignifugeant que les solutions en milieu basique. Or la quantité de phosphore n'influence pas la performance au feu. Donc cette différence est due à la structure chimique de l'ignifuge et/ou sa fixation sur la cellulose.

Une résistance au feu est maintenue après trempage ou lavage à l'eau du coton ignifugé. La catalyse basique est plutôt favorable à une tenue au feu après un simple trempage à l'eau. Or l'aminopropyltriéthoxysilane polycondense en milieu basique. L'analyse par RMN du ^{29}Si des solutions FR met en évidence cette différence de structure chimique. L'analyse RMN ^{31}P du tissu met en évidence aussi cette orientation vers une polycondensation du FR : en milieu basique le phosphore se trouve davantage sous forme de phosphates condensés qu'en catalyse acide. Quant aux lavages ménagers, la performance au feu après lavage est indifférente que le traitement retardateur de flamme s'opère en catalyse acide ou basique. La tenue à l'eau observée est vraisemblablement la conséquence de cette polycondensation. La faible tenue aux lavages ménagers observée, que ce soit pour la solution ignifugeante en milieu acide ou basique, s'expliquerait davantage par une réactivité du FR avec la cellulose. Cette liaison formée ne serait pas solide à l'eau.

Le toucher du tissu est changé dans le cas d'une application en milieu basique, confirmé par les tests de cisaillement au Kawabata.

5^{ème} Partie

Etude des synergies entre la guanidine et les alcoxydes de silicone

Introduction

Ce chapitre étudiera l'influence de l'apport du phosphore sous forme de guanidine phosphatée plutôt que sous forme de l'acide phosphorique (agent destructeur du coton) dans les formulations retardatrices de flamme à base de APS. Et d'autre part, il tentera de mettre en évidence des effets de synergie éventuels.

Différents mélanges des retardateurs de flamme guanidine dihydrogène phosphate et à base de APS seront étudiés. Les formulations sont choisies en fonction des performances retenues dans les deux parties précédentes. Leur performance au feu sur coton est évaluée par le test du brûleur électrique. La réaction au feu du coton traité est étudiée par calorimétrie par consommation d'oxygène, quantifiant la chaleur dégagée et le volume des dégagements gazeux. L'analyse par ATG du coton traité identifie la température de dégradation de tissu et sa stabilité thermique. L'étude est réalisée sous gaz vecteur d'air et d'azote, mettant en évidence ainsi le rôle de l'oxygène dans la dégradation thermique du tissu. Des essais de tenue à l'eau de l'apprêt retardateur de flamme par trempage ou lavage ménager sont envisagés.

1. Formulations

Les formulations combinées des retardateurs de flamme GuadiHP et APS étudiées sont présentées dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 Les différentes formulations à base de APS et de guanidine étudiées

<i>FR n°</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
- Bain n°1 -								
%(vol) APS	15	10	15	10				
g/l GuadiHP	150	150	75	75	150		150	
%(vol) APS acidifié par H3PO4 qsp pH 4					10	10	10	15
g/l GuadiHP + 3,2 g/l mélamine + 20% catalyseur						150		150
- Bain n°2 -								
3,2 g/l mélamine + 20% catalyseur							×	
pH mesuré	6,6	6,1	9,2	7				

<i>FR n°</i>	9	10	11	12	13	14
- Bain n°1 -						
%(vol) APS					10	
g/l GuadiHP	150		150	75	75	150
%(vol) APS acidifié par H3PO4 qsp pH 3						15
%(vol) APS acidifié par H3PO4 qsp pH 4	15			10		
%(vol) APS acidifié par H3PO4 qsp pH 9.5		15	15			
g/l GuadiHP + 3,2 g/l mélamine + 20% catalyseur		150				
- Bain n°2 -						
3,2 g/l mélamine + 20% catalyseur	×		×	×	×	

Séchage du tissu FR 1 à 4 et 14 : 120°C

5 à 13 : pré séchage à 110°C puis séchage à 160°C

2. Performance et réaction au feu

Chacune des formulations classe le tissu M1 au test au brûleur électrique à l'exception des FR n^{os} 4, 12 et 13.

Par calorimétrie par consommation d'oxygène, sont comparées les formulations FR1 ; FR14 ; 150 g/l GuadiHP ; 15% (vol) APS + H₃PO₄ qsp pH3 ; 15% (vol) APS + H₃PO₄ qsp 9.5. La libération de chaleur du coton traité par le mélange APS et guanidine et les composantes seules est présentée sur Figure 2-1.

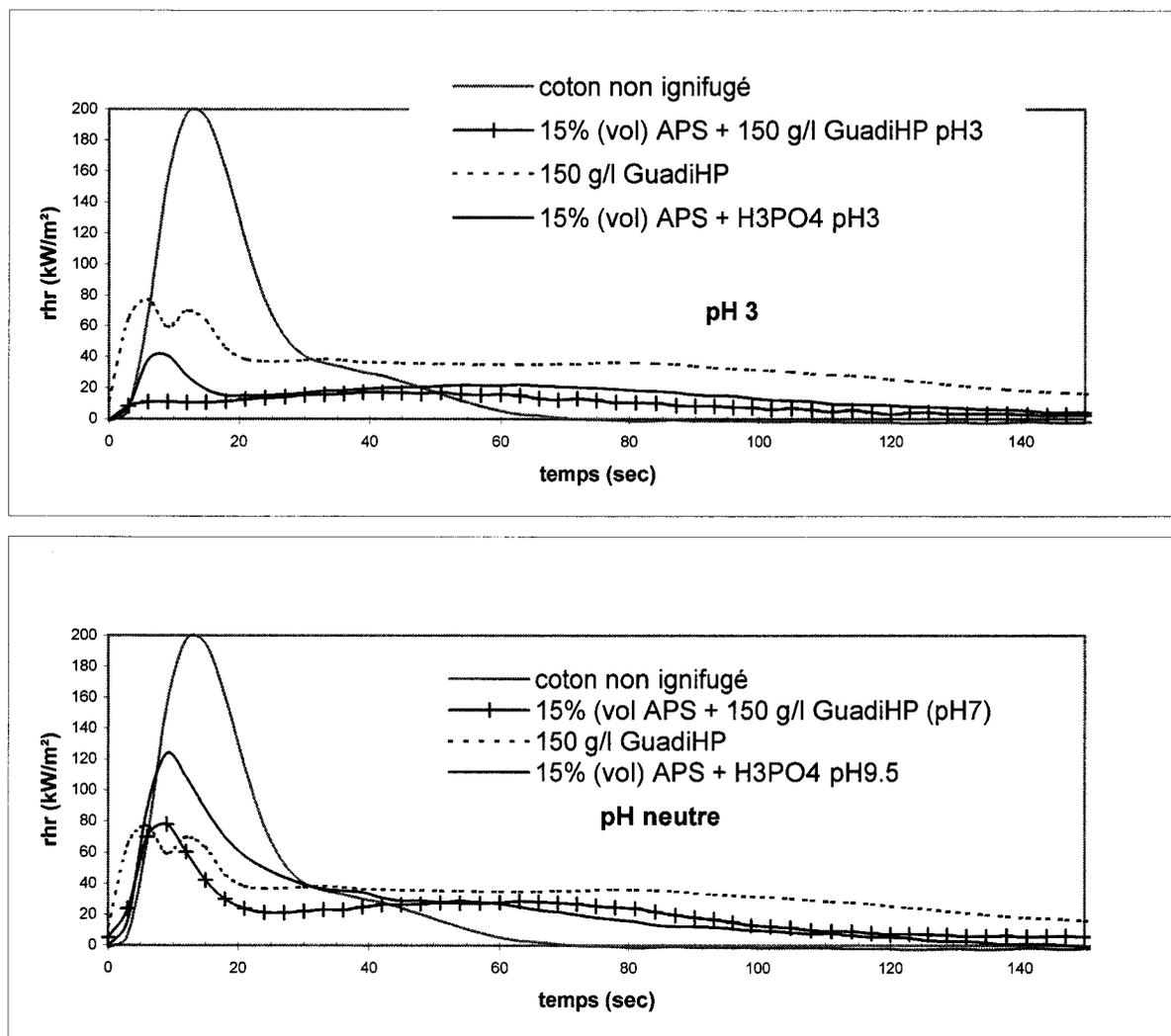


Figure 2-1 Débit calorifique dégagé par le tissu ignifugé par le mélange APS + GuadiHP sous une irradiance de 50 kW/m², comparé aux débits calorifiques dégagés par le tissu ignifugé par les composantes.

Le taux de libération de chaleur du coton traité est inférieur à celui du coton non ignifugé. Le mélange APS + GuadiHP diminue encore plus la chaleur libérée lors de la combustion que ses composants prises séparément. La vitesse de libération de chaleur est présentée sur la Figure 2-2. Le mélange favorise la réduction de vitesse de libération de chaleur. C'est en catalyse acide que la vitesse de libération de la chaleur est la plus réduite.

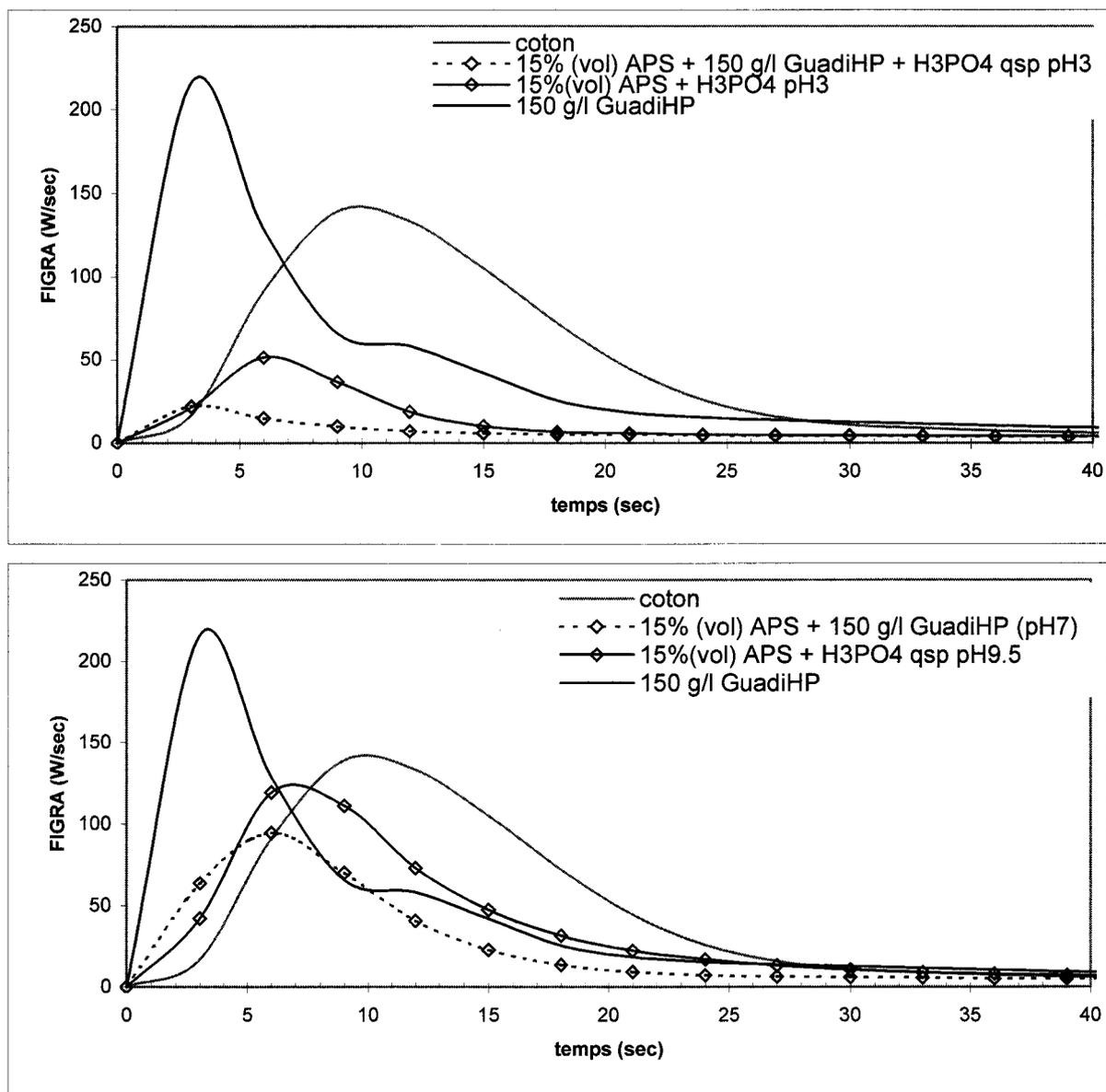


Figure 2-2 **figra dégagé par le tissu ignifugé par le mélange APS + GuadiHP sous une irradiance de 50 kW/m², comparé aux débits calorifiques dégagés par le tissu ignifugé par les composants.**

La Figure 2-3 compare la perte de masse du coton ignifugé par le mélange d'une part et ses composantes d'autre part. La stabilité thermique est maximale dans le cas du mélange et minimale pour la GuadiHP.

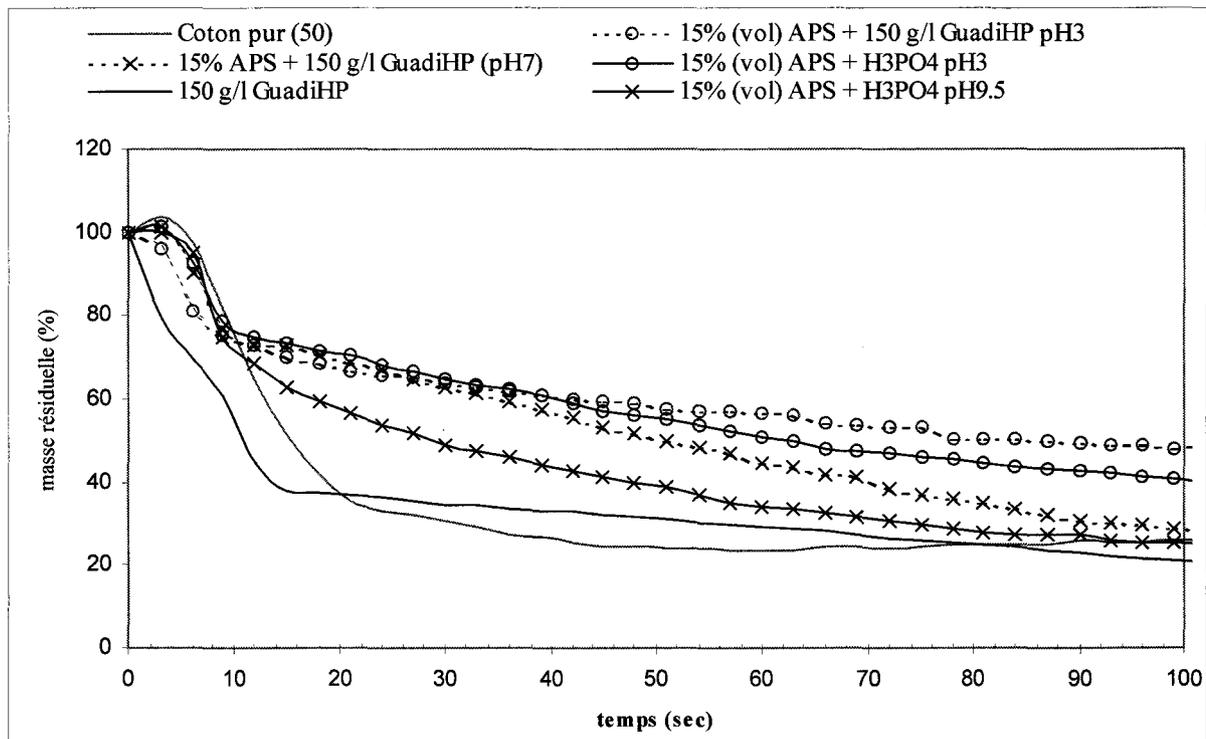


Figure 2-3 Comparaison de la perte de masse du tissu ignifugé par le mélange APS + GuadiHP à différents pH et ses composantes, sous une irradiance de 50 kW/m².

Le dégagement d'oxyde de carbone du coton traité augmente par rapport au tissu non traité. Le retardateur de flamme à base de GuadiHP en dégage davantage que le retardateur de flamme à base de APS (Figure 2-4).

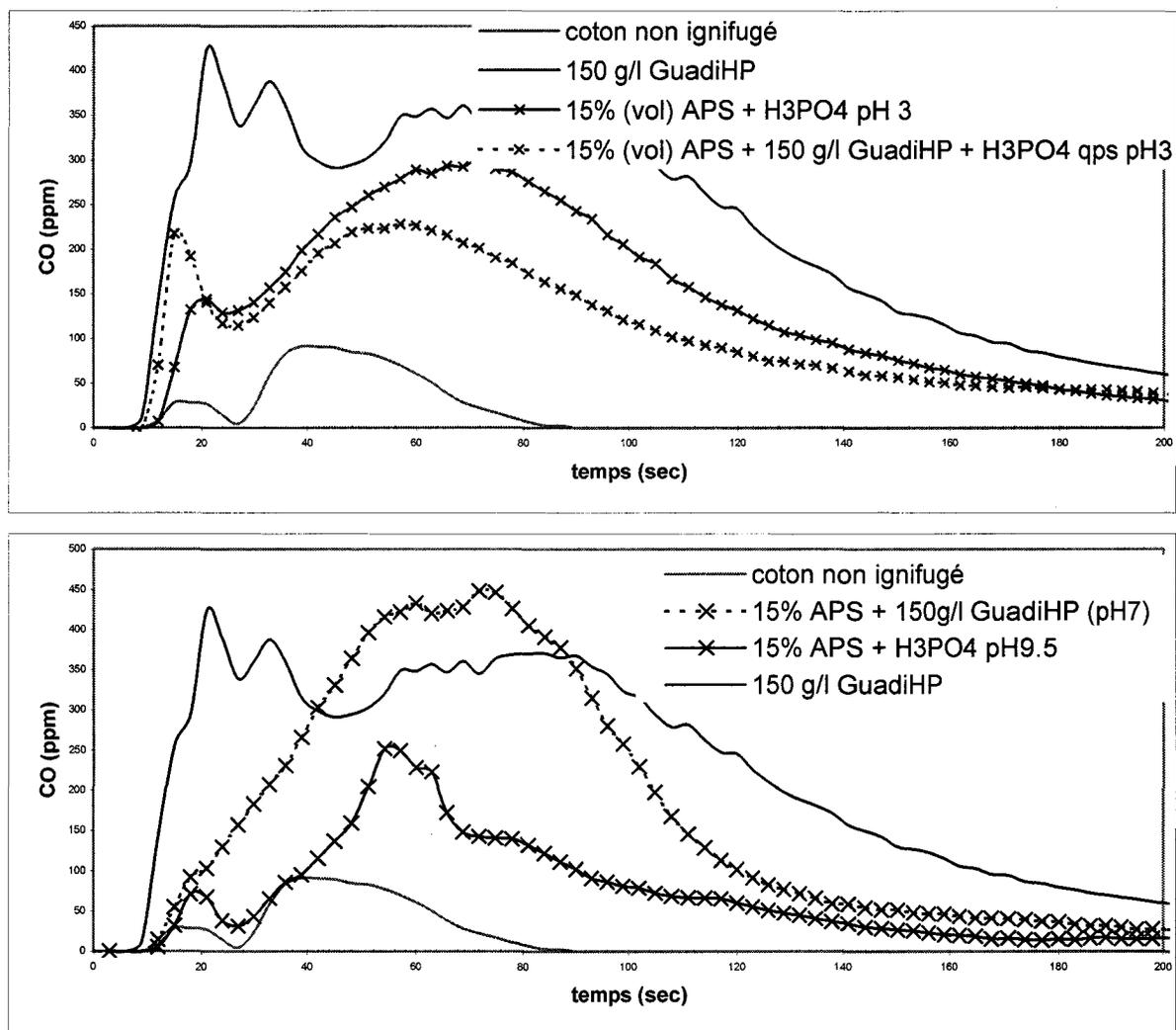


Figure 2-4 CO dégagé par le tissu ignifugé par le mélange APS + GuadiHP sous une irradiance de 50 kW/m², comparé au CO dégagé par le tissu ignifugé par les composantes.

Le dégagement de CO₂ du coton traité est diminué par rapport au coton non traité (Figure 2-5). L'effet est plus marqué en catalyse acide. Contrairement au coton brut pour lequel, il est noté en début de combustion majoritairement un dégagement de CO₂ puis progressivement du CO se libère et ce dégagement se poursuit bien après la fin du dégagement de CO₂; pour les cotons ignifugés, les dégagements de CO et de CO₂ ont lieu en même temps. Le dégagement de CO₂ s'arrête plus vite pour les tissus ignifugés que pour le coton non traité. La fin de libération de CO₂ marque l'ascension du dégagement de CO. Il est mis en évidence une combustion un peu plus incomplète encore dans le cas du mélange GuadiHP + APS : en effet, en catalyse acide, le taux de CO₂ est minimum dans le cas du mélange pour un taux de CO intermédiaire entre les composantes ; en catalyse basique, le

taux de CO₂ du mélange est comparable aux composantes pour un taux de CO un peu supérieur.

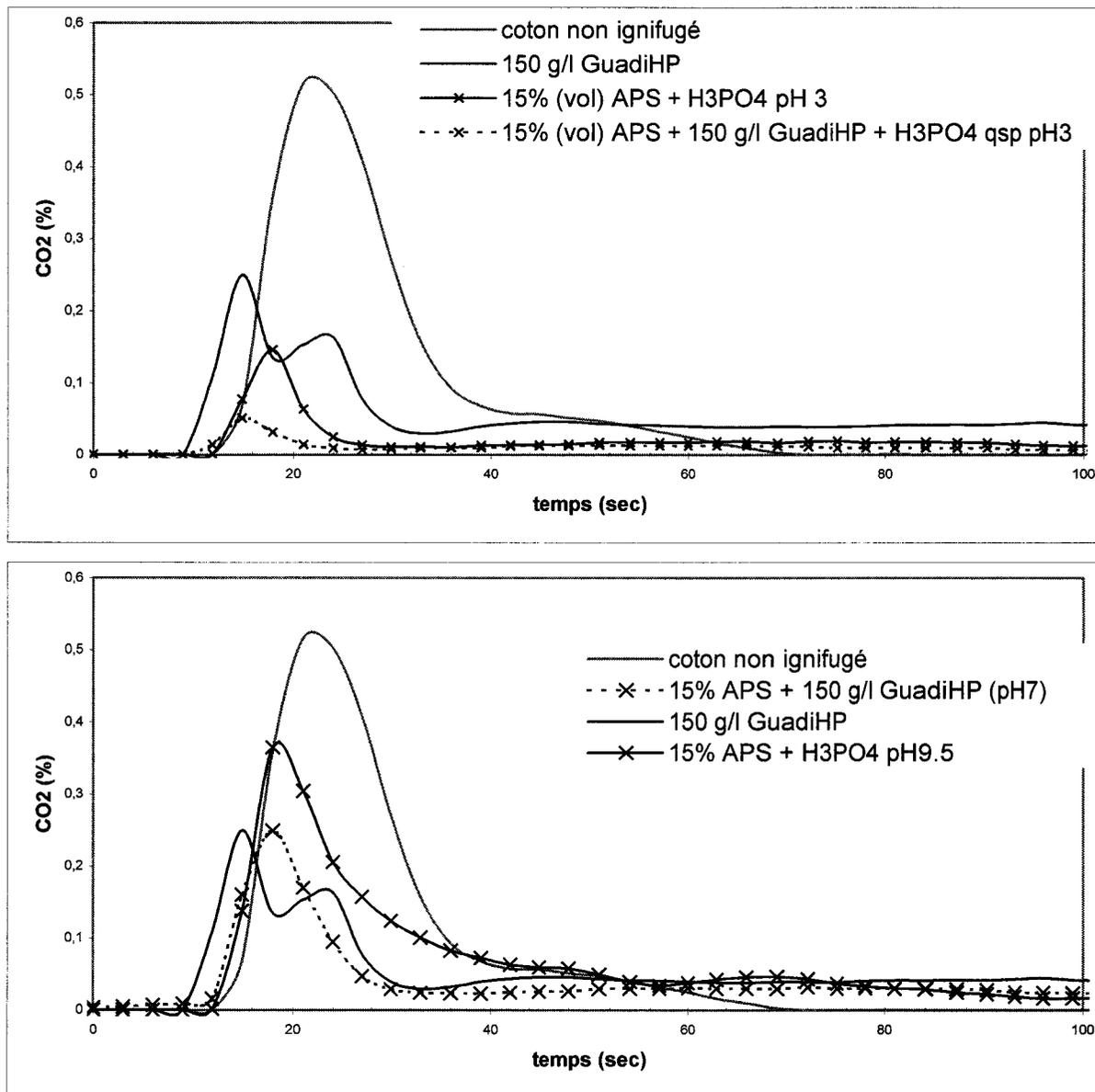


Figure 2-5 CO₂ dégagé par le tissu ignifugé par le mélange APS + GuadiHP sous une irradiance de 50 kW/m², comparé au CO₂ dégagé par le tissu ignifugé par les composantes.

Le dégagement des fumées démarre dès l'inflammation du tissu. Lors de leur combustion, la quantité de fumées dégagées par les tissus traités est nettement supérieure à celle du coton non traité. La guanidine dihydrogène phosphate libère davantage de fumées que l'APS (Figure 2-6). Le mélange APS + GuadiHP a un comportement similaire à l'APS seul. L'opacité des fumées du mélange est équivalente ou supérieure à celle du coton ignifugé par l'APS

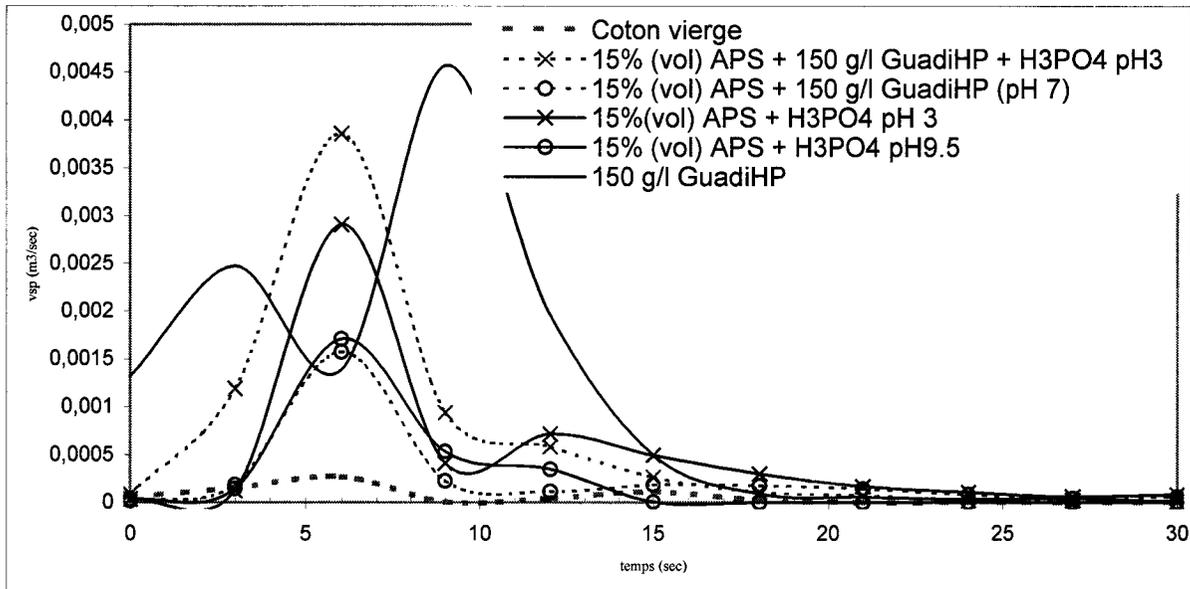


Figure 2-6 Comparaison de l'opacité des fumées du tissu ignifugé par le mélange APS + GuadiHP à différents pH et ses composantes, sous une irradiance de 50 kW/m².

La vitesse de libération des fumées est présentée sur la Figure 2-7. La vitesse de développement des fumées n'est pas ralentie dans le cas du mélange par rapport à l'APS. Elle est supérieure au coton non traité. La vitesse est aussi maximale dans le cas de la GuadiHP. Les retardateurs de flamme à base de APS limitent la vitesse de développement des fumées, d'autant plus en catalyse basique. Le mélange GuadiHP + APS a un comportement voisin de APS.

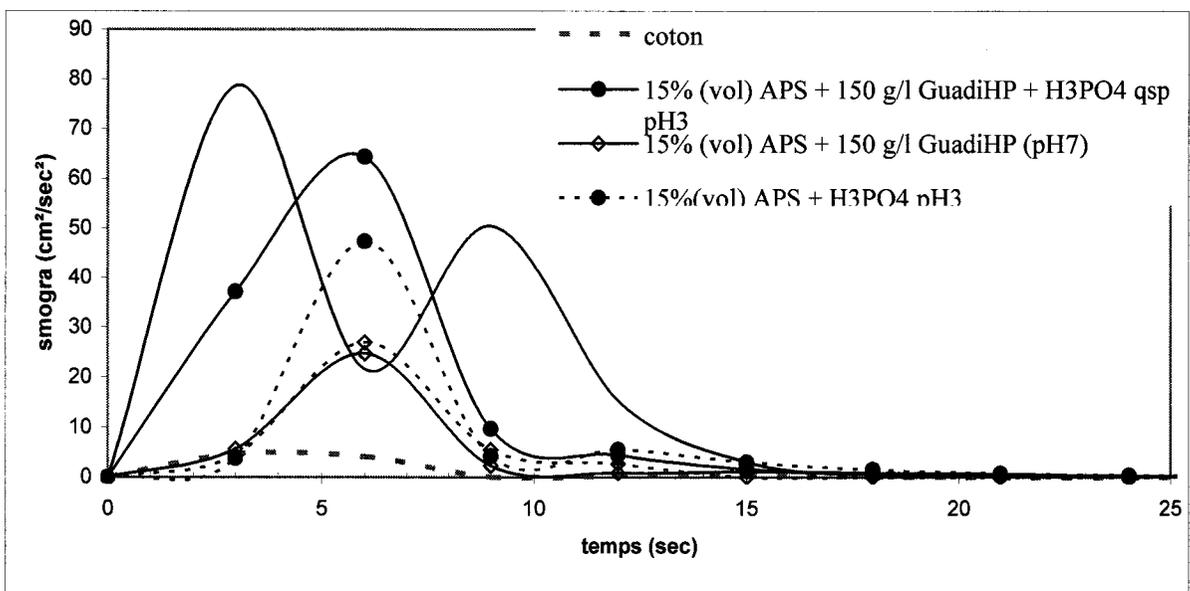


Figure 2-7 smogra par le tissu ignifugé par le mélange APS + GuadiHP sous une irradiance de 50 kW/m², comparé aux débits calorifiques dégagés par le tissu ignifugé par les composantes.

3. Stabilité thermique

La Figure 3-1 suivante illustre la dégradation thermique du coton ignifugé sous flux d'air et sous flux d'azote, simulant ainsi à la fois la partie thermooxydante et la partie pyrolytique de la flamme et mettant ainsi en évidence le rôle de l'oxygène de l'air dans la dégradation thermique.

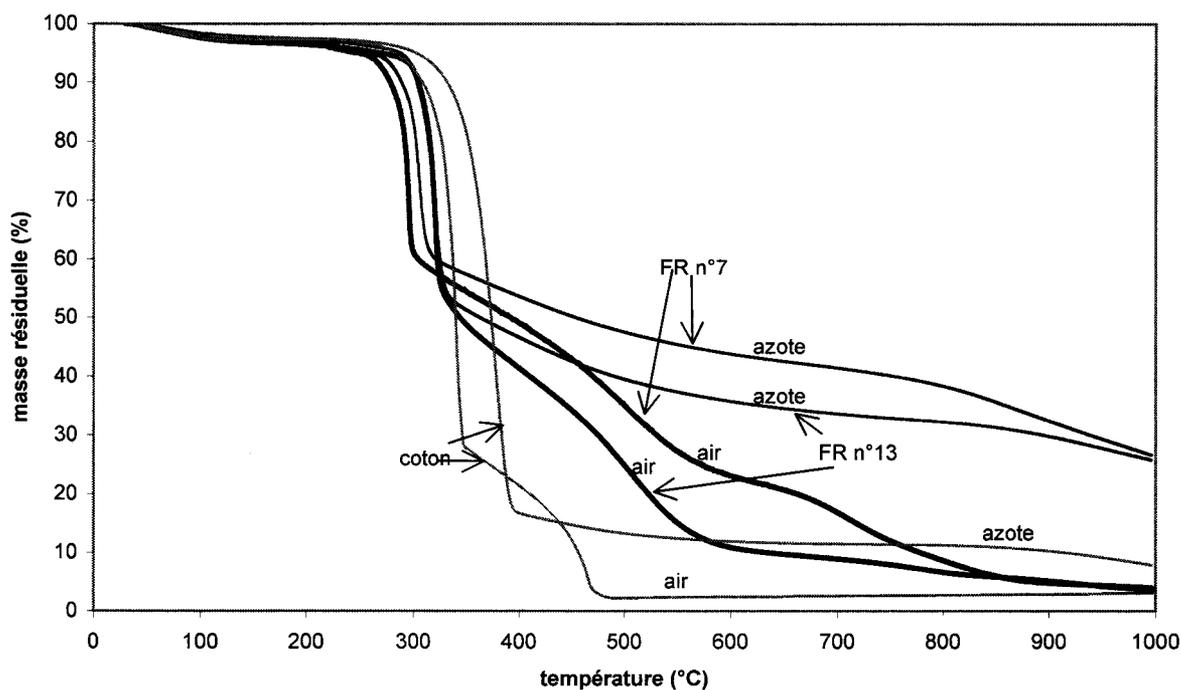


Figure 3-1 ATG du coton ignifugé et non traité, sous air et sous azote, vitesse de chauffe 10°C/min.

La comparaison de la dégradation thermique sous flux d'air et sous flux d'azote met en évidence une similitude d'allure entre les courbes. Les 3 étapes de dégradation du tissu sont retrouvés : 1^{er} la déshydratation marquée par une lente et faible perte de masse, 2^{ème} la dépolymérisation correspondant à une baisse importante et rapide de la masse, et enfin 3^{ème} la formation d'un résidu carboné /Ref. 79/. Les courbes de dégradation du coton traité par FR obtenues sous flux d'air et sous flux d'azote se superposent pendant les deux premières étapes de la dégradation. La masse du tissu apprêté par les formulations FR diminue moins que celle du coton non traité lors de la 2^{ème} étape de la dégradation. Au cours de la 3^{ème} étape de la dégradation thermique, la masse du tissu continue à diminuer ; sous flux d'azote, elle se stabilise plus rapidement.

En fin de dégradation vers 800°C, la masse résiduelle du coton traité FR n'est pas très différente de celle du coton non traité sous flux d'air. Par contre sous flux d'azote, la masse résiduelle du coton traité FR est bien supérieure à celle du coton non traité jusqu'à la fin de l'essai de dégradation.

L'ignifugation du tissu améliore sa stabilité thermique. Toutefois, le résidu carboné est plus stable sous flux d'azote que sous flux d'air. Il continue à s'oxyder par élévation de température en présence d'oxygène.

4. Résistance à l'eau

Les tissus traités par les formulations FR1 à FR4 sont évalués quant à leur performance au feu au brûleur électrique après trempage à l'eau dure et à l'eau de type III d'une part, et après lavages ménagers à 40°C, 60°C et 95°C suivant la norme NF EN ISO 105-C06 d'autre part. Les résultats sont présentés sur les Figure 4-1 et Figure 4-2. La tenue au feu après trempage à l'eau dure ou de type III diminue voire devient nulle.

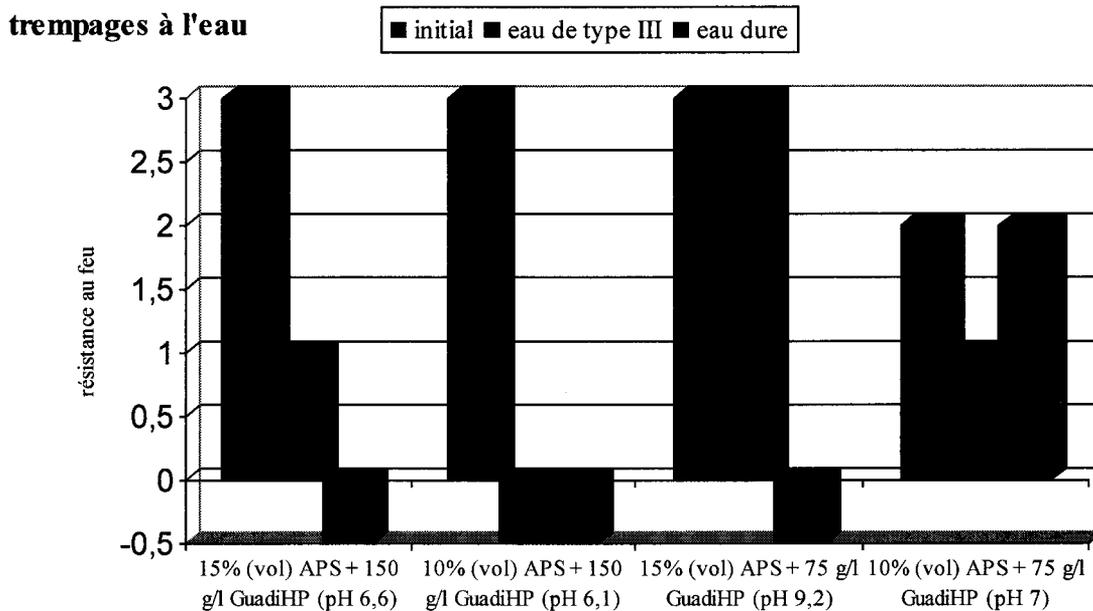


Figure 4-1 Tenue au feu au brûleur électrique du croisé ignifugé par des formulations APS + GuadiHP et séché à 120°C avant et après trempages suivant la norme NF EN 71-2

De même, la tenue au feu après lavage ménager diminue.

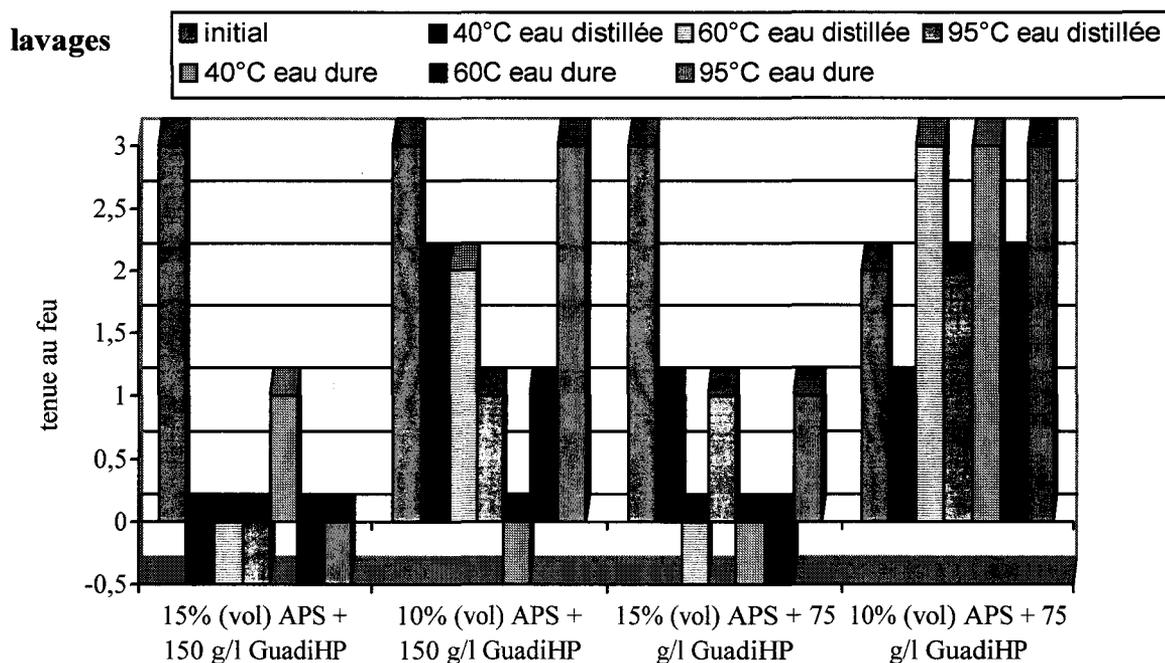


Figure 4-2 Tenue au feu au brûleur électrique du croisé ignifugé par des formulations APS + GuadiHP et séché à 120°C avant et après lavages suivant la norme ISO 105-C06.

L'hypothèse formulée plus haut d'une auto réticulation qui améliorerait les propriétés de permanence au feu du tissu ignifugé par la guanidine phosphatée, est mise en œuvre ci-après pour améliorer la permanence de l'ignifuge APS acidifié par l'acide phosphorique.

La Figure 4-3 présente les résultats de la performance au feu au brûleur électrique après essai de trempage ou lavage du tissu ignifugé par 10% (vol) APS + H₃PO₄ qsp pH 4 + 150 g/l GuadiHP avec ou sans mélamine, en 1 ou 2 bains.

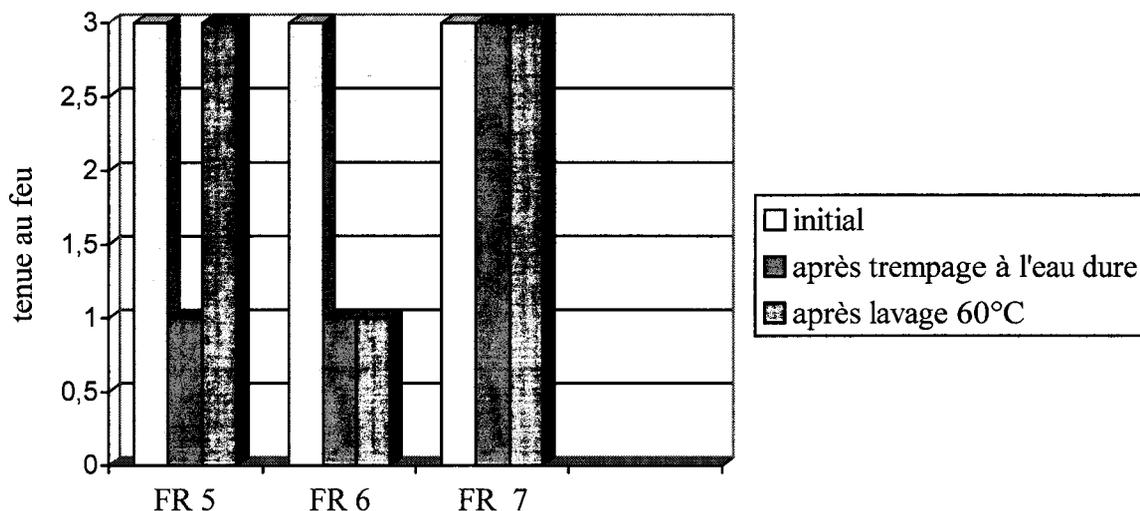


Figure 4-3 Comparaison de la tenue au brûleur électrique du croisé ignifugé par un mélange de APS et guanidine avec et sans mélamine.

La performance au feu n'est pas influencée par l'ajout de mélamine, ni par le procédé en plusieurs bains/fouardages.

Le procédé en deux fouardages améliore la permanence à l'eau (c'est-à-dire après trempage ou lavage) du tissu FR. Le premier fouardage consiste à appliquer le FR sur le coton et le deuxième fouardage emprisonne l'apprêt FR par auto réticulation de la mélamine.

Cette tendance est confirmée pour les formulations suivantes 15% (vol) APS + H₃PO₄ qsp pH4 ou 9.5 + 150 g/l GuadiHP + 3.2 g/l mélamine/catalyseur /**Ref. 119**/.

5. Caractérisation chimique

La ³¹P RMN du solide donne des informations sur la structure chimique du FR lié au coton. En catalyse basique, le glissement chimique se déplace vers les champs faibles. Il est de 2.4 ppm en catalyse basique, de 0.3 ou 0.4 ppm en catalyse acide. Le phosphore se trouve sous forme d'orthophosphate. Il n'est pas noté de différence de structure chimique au niveau du phosphore que le FR APS soit appliqué seul ou en mélange avec la guanidine phosphatée (Figure 5-1).

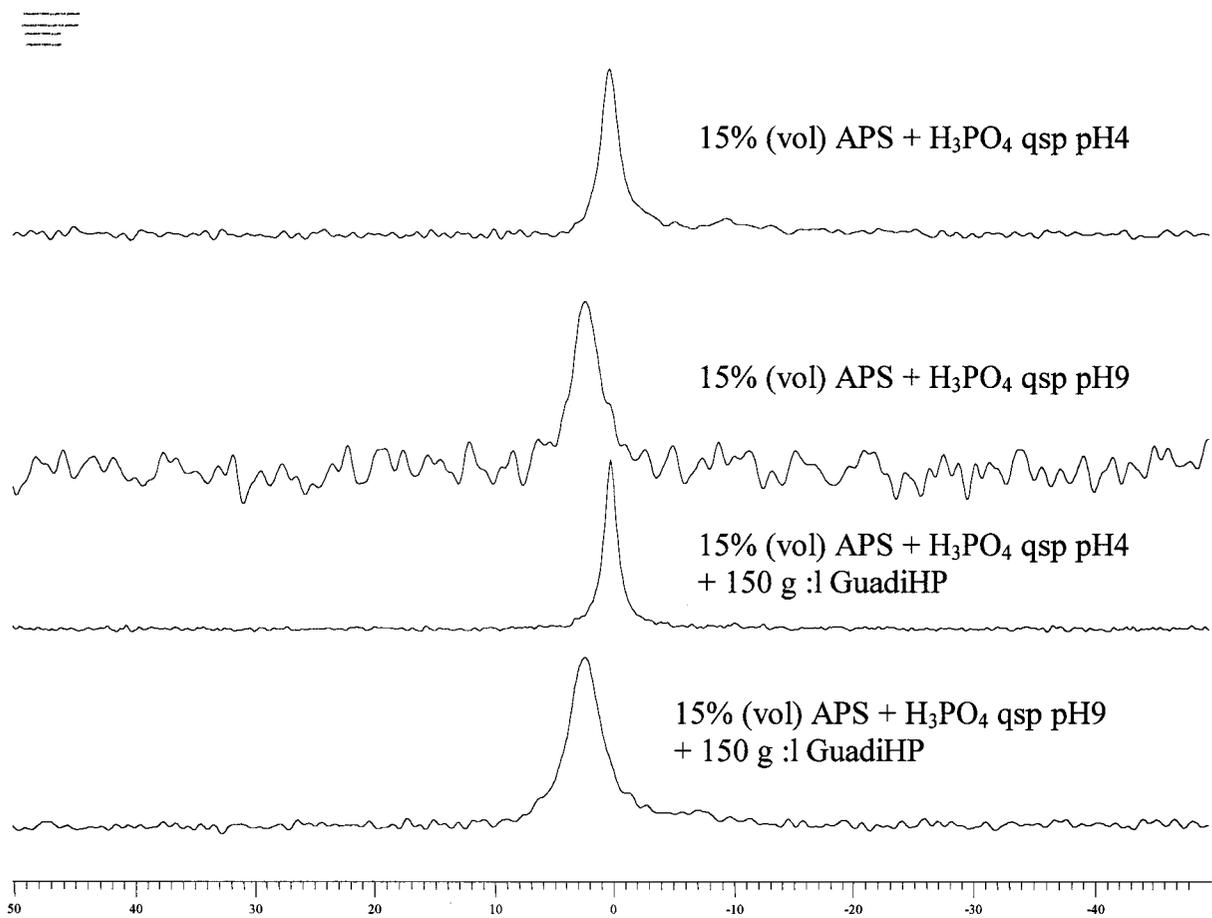


Figure 5-1 MAS³¹PRMN découplé du coton traité par 15%(vol) APS acidifié par H₃PO₄ et par le mélange 150 g/l GuadiHP + 15% (vol) APS acidifié par H₃PO₄, et séché à 120°C

Conclusions

Lors de la dégradation thermique, le rôle de l'oxygène n'est mis en évidence que sur l'oxydation du résidu carboné.

Le retardateur de flamme base de APS retarde davantage le temps d'ignition du coton que la guanidine phosphatée. La vitesse de libération de chaleur du coton traité par APS est inférieure à celle du coton traité par la guanidine _ ceci est encore plus marqué en catalyse acide. Le retardateur de flamme APS limite davantage les fumées et leur vitesse de libération que la guanidine phosphatée. L'alcoxyde de silicone présente plus d'atouts que la guanidine phosphatée en tant que retardateur de flamme.

Il n'est pas mis en évidence de synergie entre les deux retardateurs de flamme. Lors de la combustion du tissu, la libération de chaleur est légèrement réduite dans le cas du mélange. La combustion est plus incomplète. Le dégagement des fumées n'est pas augmenté par rapport à l'APS seul.

La tenue à l'eau de l'apprêt retardateur de flamme du mélange n'est pas améliorée comparée aux composantes prises séparément. Toutefois, une application en deux foulardages, avec en deuxième foulardage une auto réticulation de la mélamine, est favorable à une tenue à l'eau.

Conclusion générale

Cette étude a mis en évidence les caractéristiques d'un produit agissant en tant que retardateur de flamme d'une part, et du tissu ignifugé d'autre part.

Des analyses thermiques d'enthalpie différentielle ont mis en évidence les propriétés suivantes du retardateur de flamme :

- La température de décomposition du FR est inférieure à celle du coton ; il agira donc avant que le coton n'atteigne sa température de dégradation.
- Qu'il s'agisse de la guanidine phosphatée ou du FR à base d'aminopropyltriéthoxysilane, leur décomposition est endothermique. Ces FR ne contribuent pas à entretenir la chaleur transmise au coton.

Les caractéristiques de la dégradation du tissu ignifugé mises en évidence par des analyses thermogravimétriques du tissu ou par le cône calorimètre sont synthétisées ci-après :

- La température de décomposition du tissu ignifugé est inférieure à celle du coton non traité. En dégradant le coton avant sa température de dégradation vers 345°C, la formation de lévoglucosane ou autres produits volatils inflammables est limitée ; l'ignifuge agit avant que le coton ne se dégrade.
- Le flux de chaleur dégagé par le tissu ignifugé est inférieur à celui dégagé par le coton non traité.
- Le tissu ignifugé libère davantage d'oxyde de carbone que le coton non ignifugé, et en général réduit la quantité de dioxyde de carbone dégagé. La combustion du tissu ignifugé est plutôt orientée vers la formation d'oxyde de carbone. La littérature indique que la transformation de C en CO libère moins de chaleur que la transformation de C en CO₂. Donc cette orientation contribue d'autant moins à entretenir la chaleur transmise au coton.
- La stabilité thermique du coton ignifugé est améliorée, sauf pour l'ignilys et la guanidine phosphatée.
- Par contre, le tissu ignifugé présente l'inconvénient de libérer davantage de fumées, à l'exception de l'ignilys et des formulations à base de APS.

Les résultats des analyses de la teneur en phosphore du tissu ignifugé et de ses performances au feu amènent à conclure que l'efficacité du phosphore n'est pas liée à sa quantité.

Les retardateurs de flamme agissent de manière différente. Actuellement, la tenue au feu des matériaux est optimisée soit :

- En augmentant leur résistance à l'ignition,

- En diminuant la propagation de flamme par dilution des gaz combustibles et/ou du comburant. Cette diminution est obtenue par émission d'un gaz inerte et/ou par modification du régime de la flamme, à savoir par émission d'espèces gazeuses radicalaires qui agissent comme des agents de terminaison pour les réactions radicalaires en chaîne responsables de la flamme.
- En diminuant le flux de chaleur émis lors de la combustion par diminution du taux de « fuels » libérés dans la phase gaz et/ou en modifiant la composition et donc le pouvoir calorifique du matériau.

Les FR commerciaux et les nouvelles molécules testées en tant que FR se retrouvent dans ces mécanismes d'action. L'ignilys et la guanidine phosphatée présentent de bonnes performances retardatrices de flamme. Ces FR n'améliorent pas la stabilité thermique du tissu. Leur efficacité ne repose donc pas sur la formation d'un résidu carboné, mais plus probablement sur le dégagement d'ammoniaque (produit volatil non inflammable) qui diluera les gaz de combustion. La guanidine phosphatée se comporte comme un sel phosphoré et azoté au niveau de sa performance au feu et de sa permanence. Les performances au feu mesurées au brûleur électrique et par le LOI sont similaires à l'ignilys. La non permanence à l'eau de la guanidine phosphatée et de l'ignilys ne résulte pas d'un échange d'ions alcalino-terreux de l'eau dure. Une permanence à l'eau avec diminution toutefois de la performance au feu, a été obtenue par auto réticulation de la mélamine du tissu ignifugé par la guanidine phosphatée ou l'ignilys.

L'efficacité des autres produits commerciaux et des ignifuges à base d'aminopropyltriéthoxysilane en catalyse acide repose sur la déshydratation de la cellulose avec la formation d'un résidu carboné. Les FR à base de APS orientent beaucoup moins que les autres FR commerciaux, la réaction de dégradation vers CO c'est-à-dire que la combustion du coton traité par les FR commerciaux est plutôt orientée vers une combustion incomplète, que les FR à base de APS. Par contre les ignifuges à base de APS génèrent moins de fumées que les ignifuges commerciaux solides à l'eau. Les solutions retardatrices de flamme à base de APS en milieu acide présentent une bonne stabilité thermique, voire meilleure que les FR commerciaux.

La guanidine phosphatée et l'aminopropyltriéthoxysilane donnant des propriétés FR au coton, solides à l'eau dans le cas de APS. La guanidine phosphatée et l'aminopropyltriéthoxysilane en catalyse acide confèrent au coton un toucher comparable aux FR commerciaux. Le toucher

le plus souple est obtenu avec la guanidine dihydrogène phosphate.
L'aminopropyltriéthoxysilane en catalyse basique conduit à un toucher plus raide.

Perspectives

Ces nouveaux retardateurs de flamme pour la cellulose étudiés dans ce manuscrit : guanidine phosphate et APS pourraient être étudiés quant à leur influence sur le virage des coloris qu'ils pourraient engendrer.

Il serait intéressant de connaître leur positionnement comparativement aux FR commerciaux quant à la nouvelle réglementation européenne qui est prévue dans un très proche avenir. Cette réglementation s'appuie sur un test commun aux différents pays à savoir le test SBI (Single Burning Item) et sur sa classification associée : les euroclasses. Le classement B est probablement le classement le plus sévère pour les matériaux qui ne sont naturellement pas incombustibles. Les critères retenus pour ce classement sont présentés sur le Tableau 5-1 :

Tableau 5-1 Exigence du classement B dans la nouvelle réglementation européenne du bâtiment

	Chaleur libérée	Production de fumées	Chute de gouttes ou particules
SBI prEN 13823	FIGRA ≤ 120 W/sec THR600sec ≤ 7.5 MJ	s1 SMOGRA ≤ 30 m ² /sec ² TSP600sec ≤ 50 m ²	d0 Pas de chute
		s2 SMOGRA ≤ 180 m ² /sec ² TSP600sec ≤ 200 m ²	d1 Pas de chute > 10 sec
		s3 dans les cas contraires	d2 dans le cas contraire
EN ISO 11925-2	Propagation de flamme < 150 mm		

Le cône calorimètre donne une approche de ces résultats. Selon ce test et à une irradiance de 50 kW/m², les formulations à base de APS en catalyse acide ou basique conduiraient à un classement B du coton selon le seul critère du FIGRA et C pour les formulations à base de guanidine phosphatée (pour la classification C, la valeur limite supérieure du FIGRA vaut 250 W/sec). Quant aux autres paramètres définis pour la classification, la masse de l'échantillon mise en œuvre n'étant pas comparable entre un essai au cône calorimètre et l'essai SBI (1.5 m × 1.0 m), l'ordre de grandeur des résultats est totalement différent.

Pour assurer une meilleure garantie quant à la solidité à l'eau des FR, il conviendrait de tenter de créer des liaisons P-C qui offrent une meilleure tenue au lavage /Ref. 23/.

Bibliographie

- Ref. 1 M. Husson
Comportement au feu
L'industrie Textile, **1249** (1993).
- Ref. 2 Extrait de la législation française
L'ignifugation des fibres de cellulose, teinture & apprêts, n° **116**, 50-71 (1970)
- Ref. 3 B. Smith, I. Block
Textiles in perspective
Prentice hall, Englewood Cliffs, NJ (1984).
- Ref. 4 B. Vidal
Que sais-je ? histoire de la chimie, **35** (1998).
- Ref. 5 M. Meunier, Ciba Geigy
Les principaux types d'agents d'ignifugation textile : non durables, semi-durables, durables, procédé pyrovatex (conférence IFTH Lyon, 1985).
- Ref. 6 J.P. Cordin, D. Poncet
Les apprêts ignifuges
L'industrie textile, **1249**, 48-51 (1993).
- Ref. 7 Fire Statistics, United Kingdom, 1998, The Home Office, The Government Statistical Office, UK, ISSN 0143 6384 (1999).
- Ref. 8 Consumer Protection Act (1987), the Furniture and Furnishings (Fire) (Safety) Regulations, 1988, SI1324 (1988), London, HMSO (1988).
- Ref. 9 Theresa A. Perenich,
Protective clothing, use of flame retardant textile finishes,
Protective clothing, système and material,
The university of Georgia, Athens, 173-196 (1994).
- Ref. 10 M. Forestier,
Exposé sur la législation en France et à l'étranger,
L'ignifugation des fibres de cellulose, Teinture et apprêts, n° **116**, 6-8 (1970).
- Ref. 11 Polymers: fibers and textiles, a compendium, 431-487
J.I. Kraschwitz (Editor), A Wiley Interscience (Publisher) (1990).
- Ref. 12 S. Bourbigot, X. Flambard, M. Ferreira, E. Devaux, F. Poutch
Characterisation and reaction to fire of "M5" rigid rod polymer fibres
Journal of Materials Science, soumis
- Ref. 13 S. Bourbigot et X. Flambard
Heat resistance and flammability of high performance fibres : A review
Fire and Materials : Flammability of Textiles,

- A.R. Horrocks et S. Bourbigot (Editors), Wiley Interscience (Publishers), à paraître fin 2002 / début 2003
- Ref. 14 A.R. Horrocks, B.K. Kandola
Flame retardant cellulosic textiles
Fire retardancy of polymers - the use of intumescence,
The royal society of chemistry (Publisher), M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel (Editors), 343-362 (1998).
- Ref. 15 Horrocks A R.
Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles-the role of char formation and intumescence
Polym. Deg. Stab , **54**, 143-154 (1996).
- Ref. 16 Heidari S and Kallonen
Hybrid fibres in fire protection
Fire Materials, , **17**, 21-24, (1993).
- Ref. 17 R. Horrocks, MY Wang, ME Hall, JS Pearson
Flame retardant textile back-coatings. Part 2 : effectiveness of phosphorus-containing flame retardants in textile back-coating formulations
Polymer International (1999).
- Ref. 18 T. Kashiwagi, JW. Gilman, MR. Nyden, SM. Lomakin
Polymer combustion and new flame retardants
Fire retardancyof polymers - the use of intumescence,
The royal society of chemistry (Publisher), M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel (Editors), 175-202 (1998).
- Ref. 19 JW. Gilman, Takashi Kashiwagi, EP. Giannelis, E. Manias, S. Lomakin, JD. Lichtenhan, P. Jones
Nanocomposites: radiative gasification and vinyl polymer flammability
Fire retardancyof polymers - the use of intumescence,
The royal society of chemistry (Publisher), M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel (Editors), 203-221 (1998).
- Ref. 20 Ishida H. ; Campbell S. ; Blackwell
J. Chem. Mater., **12**, 1260 (2000).
- Ref. 21 Lan T. ; Pinnavaia T.
J. Chem. Mater., **6**, 2216 (1994).
- Ref. 22 Messersmith P.B. ; Giannelis E.P.
Chem. Mater., **6**, 1719 (1994).
- Ref. 23 R.H. Barker, M.J. Drews
Flame retardants for cellulosic materials,

- Cellulose chemistry and its applications, T.P. Nevell and S.H. Zeronian (Editors), John Wiley & Sons (Publishers), New York, **chap. 17**, 423-454 (1985).
- Ref. 24 M. Lewin
Physical and chemical mechanisms of flame retarding of polymers,
Fire retardancy of polymers - the use of intumescence,
The royal society of chemistry (Publisher), M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel
(Editors), 1-32 (1998).
- Ref. 25 J.L. Gay Lussac, *Annales Chim.*, 1821, **18 (2)**, 211.
- Ref. 26 G. Edel,
Evolution des problèmes posés par le comportement au feu des textiles de cellulose,
L'ignifugation des fibres de cellulose, *Teinture et apprêts*, n° **116**, 9-14 (1970).
- Ref. 27 D.P. Oulton
Fire Retardant Textile,
Chemistry of the textiles industry, C.M. Carr (Editor), 102-124 (1992).
- Ref. 28 C. Hawkyard
100 years on : is cotton still king ?,
Journal of the Society of Dyers and Colourists, **112**, n° 9, 223-227 (1996).
- Ref. 29 T.P. Nevell and S.H. Zeronian
Cellulose chemistry fundamentals,
Cellulose Chemistry and its applications, T.P. Nevell and S.H. Zeronian (Editors), John Wiley
& Sons (Publishers), New York, **chap 1**, 15-29 (1985).
- Ref. 30 G. Capron
Les fibres textiles d'origine végétale, animale et minérale,
Terminologie chimico-textile, édition textile et technique, tome 1, **chap. 1**, 9-86 (1947).
- Ref. 31 S.P. Rowland, N.R. Bertoniere,
Chemical methods of studying supramolecular structure,
Cellulose chemistry and its applications, T.P. Nevell and S.H. Zeronian (Editors), John Wiley &
Sons (Publisher), New York, **chap. 4**, 112-117 (1985).
- Ref. 32 D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht
Structure and reactivity of cellulose
Comprehensive Cellulose Chemistry, **vol. 1**, fundamentals and analytical methods, Wiley-VCH
(Editor), 9-14 (1998).
- Ref. 33 D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht
Structure and reactivity of cellulose
Comprehensive Cellulose Chemistry, vol. 1, fundamentals and analytical methods, Wiley-VCH
(Editor), 135-141 (1998).

- Ref. 34 Camil Tremblays, Dystar
Colorants réactifs,
L'industrie Textile, **1311**, 59-61 (1999).
- Ref. 35 D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht
Structure and reactivity of cellulose
Comprehensive Cellulose Chemistry, vol. 1, fundamentals and analytical methods, Wiley-VCH
(Editor), 107-118 (1998).
- Ref. 36 G. Camino
Fire retardant polymeric materials,
G. Nelson (Editor), ACS (Publisher), **chap. 10**, 461-492 (1995).
- Ref. 37 T.P. Nevell, S.H. Zeronian
Thermal degradation of cellulose,
Cellulose chemistry and its applications, T.P. Nevell and S.H. Zeronian (Editors), John Wiley &
Sons (Publishers), New York, **chap. 11**, 266-289 (1985).
- Ref. 38 Caractéristiques des fibres pour habillement et ameublement, document technique ITF Lyon,
Edition de l'industrie textile (1987).
- Ref. 39 U. Einsele
Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus von Flammschutzmitteln bei Cellulosefasern
Textil-Industrie 72, **12** (1970).
- Ref. 40 G. Michallet
Les apprêts chimiques,
L'industrie textile, **1218**, 66-73 (1991).
- Ref. 41 V. Jeleniewski, D. Robinson
Some flammability characteristics of the Australian army DPCU,
Defense Science and Technology Organisation Aeronautical and maritime research laboratory
(Publisher), Australia (1995).
- Ref. 42 S. Backer, GC Tesoro, TY Toong, NA Moussa
Textile Fabric Flammability
Cambridge, Mass., USA MIT Press (1976).
- Ref. 43 JE Hendrix, GL Drake, WA Reeves
Effects of fabric weight and construction on OI values for cotton cellulose
J. Fire Flammability, **3**, 38 (1972).
- Ref. 44 M. Smislaert, Centexbel
Le développement des fumées et la toxicité des produits de combustion (conférence ITF Lyon,
1985).
- Ref. 45 M. Lambert, Monsanto
Mécanismes de l'ignifugation, conférence prononcée à IFTH, Lyon (1985).

- Ref. 46 J. Troitzsch
International Plastics flammability handbook 2nd edition, Hanser Pub. (1990).
- Ref. 47 R. Aenishanslin, N. Bigler, Ciba
Contribution à la théorie et à la pratique des apprêts ignifuges sur coton, L'ignifugation des fibres de cellulose, Teinture et apprêts, n° 116, 37-44 (1970).
- Ref. 48 M. Le Bras,
Etude du processus retardateur de flamme induit par la carbonisation ablative de matériaux polymères – application aux matériaux intumescents,
Doctorat d'état, université de Lille 1 (1998).
- Ref. 49 Montaudo G., Scamporrino E., Vitalini D.
Intumescent Flame Retardants for polymers,
Journal of polymer science, vol. 21, 3361-3371 (1983).
- Ref. 50 TW Tolbert, JS Dugan, P Jaco JE Hendrix, Springs Industries Inc.
US Patent, 333174 (1989).
- Ref. 51 AR Horrocks, SC Anand BJ Hill
UK Patent, GB 2279084 B (1995).
- Ref. 52 C. Cazé, E. Devaux, G. Testard, T. Reix
New intumescent systems : an answer to the flame retardant challenges in the textile industry,
Fire retardancy of polymers - the use of intumescence, The royal society of chemistry (Publisher), M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel (Editors) 363-375 (1998).
- Ref. 53 T. Reix, G. Testard, Thor France
Les systèmes intumescents,
L'industrie textile, 1307, 63-66 (1999)
- Ref. 54 Carole Magniez
Nouveaux textiles à performances au feu et à tenue à la chaleur améliorée
Thèse de doctorat USTLille (2002).
- Ref. 55 E. Devaux, M. Rochery et S. Bourbigot
Polyurethane/clay and polyurethane/poss nanocomposites as flame retarded coating for polyester and cotton fabrics
Fire and Materials : Flammability of Textiles, A.R. Horrocks et S. Bourbigot (Editors), Wiley Interscience (Publisher), à paraître fin 2002 / début 2003
- Ref. 56 Gilman J.W. ; Kashiwagi T.
SAMPE J., 33(4), 40 (1997).
- Ref. 57 Gilman J.W.
Appl. Clay Sci., 15, 31 (1999).

- Ref. 58 E. Devaux, S. Bourbigot et A. El Achari
Crystallization behavior of PA-6 clay hybrid nanocomposite
Journal of Applied Polymer Science, **86(10)**, 2416-2423, (2002).
- Ref. 59 S. Bourbigot, E. Devaux et X. Flambard
Flammability of polyamide-6 / clay hybrid nanocomposite textiles
Polymer Degradation & Stability, **75(2)**, 397-402 (2002).
- Ref. 60 J.H. Hastie
J. Res. Natl. Bur. Stand., **77A**, 733 (1973).
- Ref. 61 E.C. Creitz
J. Res. Natl. Bur. Stand., **74A**, 521 (1970).
- Ref. 62 G. Fiscus, D. Grünenwald
Ennoblement textile, éditions High Textile, 148-149 (1993).
- Ref. 63 R. Delobel, S. Bourbigot, M. Le Bras, J.M. Leroy
Ammonium polyphosphate pentaerythritol fire retardant additive: structural characterization of carbon in the intumescent coating,
Conference flame retardancy of polymeric materials, opatija, 18. i 19. listopad (1990).
- Ref. 64 R. Chabrier, B. Mourrut,
Le contrôle et l'entretien des textiles de cellulose ignifugés,
L'ignifugation des fibres de cellulose, Teinture et apprêts, n° **116**, 15-31 (1970).
- Ref. 65 Meckel L., Schwabe J.
Waschbeständigkeit der flammhennenden Ausrüstung von Baumwollgewebe,
Melliand Textilberichte Intern., **60**, 73-74 (1979).
- Ref. 66 Kaiser S.R., Riggs C.L.
Effects of softeners and detergents on fire retardant fabrics,
American Dyestuff Reporter, **69**, 30-35 (1980).
- Ref. 67 M.C. Senez,
Le problème de l'ignifugation des fibres cellulosiques,
éditions de l'industrie textile Laboratoire d'applications de Villers-Saint-Paul, Française des matières colorantes
- Ref. 68 Alyangar V.N.
Impact of soils and laundering on flame retardant traits of fabrics, part 2
Indian Textile Journal, **96**, n°12 (1986).
- Ref. 69 M. Lenotte
Les principaux types d'agents d'ignifugation textile : non durables, semi-durables, durables, procédé proban (conférence IFTH Lyon, 1985).

- Ref. 70 Inagaki N., Toyoshima T., Katsuura K.
Synergistic effect on flame retardant cotton fabric by phosphorus-nitrogen systems,
Journal of fire retardant chemistry, **vol. 8**, 51-62, (1981).
- Ref. 71 Shigeko Nakanishi, Fumi Masuko, Toshimasa Hashimoto
Durable flame retardant finished cotton fabrics characterized by thermal degradation behaviours
Journal of applied polymer science, **vol. 71**, 975-987 (1999)
- Ref. 72 E. LecoEUR, I. Vroman, S. Bourbigot, TM. Lam, R. Delobel
Flame retardant formulations for cotton
Polymer Degradation and Stability, **7** (2002).
- Ref. 73 Babraukas V.,
Development of the cone calorimeter – a bench scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption,
Fire and Materials, **8(2)**, 81-94 (1984).
- Ref. 74 S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras et Y. Schmidt
Relation indice limite d'oxygène et Energie d'activation invariante : Application au système Polypropylène-Polyphosphate d'Ammonium-Pentaérythritol
Journal de Chimie Physique, **89**, 1835-1852 (1992).
- Ref. 75 Björn Sundström
Fire Hazards and upholstery – fire growth
Fire Hazards, Testing, Materials and Products.
- Ref. 76 Cellulose Chemistry and its applications
T.P. Nevell, H.S. Zeronian (Editors), John Wiley & Sons (Publishers), New York (1985).
- Ref. 77 D. Price, A.R. Horrocks, M. Akalin
Brit. Polym. J., **20**, 61 (1988).
- Ref. 78 Trask B., Beninale J.
Thermal analyses of flame retardant twills containing cotton, polyester and wool,
Journal of Applied Polymer Science, **32**, n° **5**, 4945-4957 (1986).
- Ref. 79 S. Bourbigot, S. Chlebicki et V. Mamleev
Thermal degradation of cotton under linear heating
Polymer Degradation & Stability, **78 (1)**, 57-62 (2002).
- Ref. 80 L. Marcou, Seppic
Les procédés d'ignifugation des fibres cellulosiques,
L'ignifugation des fibres de cellulose, Teinture et apprêts, n°**116**, 32-36 (1970).

- Ref. 81 S.L. Vail
Cross-linking of cellulose
Cellulose chemistry and its applications, T.P. Nevell and S.H. Zeronian (Editors), Ellis Horwood Ltd (Publisher), New York, **chap. 16**, 384-422 (1985).
- Ref. 82 H. Petersen
Text. Rundsch. 16, 646 (1961)
Melliand Textilbericht **43**, 380 (1962).
- Ref. 83 H. Petersen
Z. Angew. Chem. **76**, 909 (1964).
- Ref. 84 M. Bugajny, M. Le Bras, S. Bourbigot, F. Poutch et J.M. Lefebvre
The use of thermoplastic polyurethanes as carbonization agents in intumescent blends-Part 1: Fire retardancy of polypropylene /thermoplastic polyurethane /ammonium polyphosphate blends
Journal of Fire Sciences, **17(6)**, 494-513 (1999)
- Ref. 85 M. Bugajny, M. Le Bras et S. Bourbigot
The use of thermoplastic polyurethanes as carbonization agents in intumescent blends- Part 2: Thermal behavior of a polypropylene /thermoplastic polyurethane /ammonium polyphosphate blend
Journal of Fire Sciences, **18**, 7-27 (2000)
- Ref. 86 M. Bugajny, M. Le Bras, A. Noël et S. Bourbigot
The use of thermoplastic polyurethanes as carbonization agents in intumescent blends- Part 3: Modification of the dynamic properties of a polypropylene /thermoplastic polyurethane /ammonium polyphosphate formulation with heat and stress
Journal of Fire Sciences, **18(1)**, 1-26 (2000).
- Ref. 87 E. Althaus, M. Takutith
Chimie et ingénierie chimique, mémochimie, De Boeck Université (Editor), VCH Verlagsgesellschaft mbH (Publisher), (1997).
- Ref. 88 D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht
Comprehensive Cellulose Chemistry, **vol. 2**, functionalization of cellulose, Wiley-VCH (Editor), (1998).
- Ref. 89 A. Dupuis
Recherche d'un traitement d'ignifugation du coton performant et permanent au lavage
Projet de fin d'études (2000)
- Ref. 90 T.M. Duncan, D.C. Douglass
On the ³¹P chemical shift anisotropy in condensed phosphates
Chemical Physics, **87**, 339-349 (1984)

- Ref. 91 R.D.Deanin
Flame retardant for polyolefins
Polymeric materials science and engineering, **66**, 320-322 (1992).
- Ref. 92 Andrea Tomanek,
Silicones & industries, Wacker Chemie GmbH Munich (Editor), Polytechnica (Distributor), 10-28 (1995).
- Ref. 93 B. Chabert, G. Nemoz, L. Vincent
Rôle physico chimique de la fibre de renfort dans la mise en œuvre et les propriétés d'un matériau composite,
Atemat Lyon 1983,
Composites, **2**, 58-68 (1984).
- Ref. 94 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,
The royal society of chemistry (Publisher), M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel (Editors), 64-75 (1998).
- Ref. 95 S. Bourbigot et M. Le Bras
Synergy in intumescence: overview of the use of zeolites
Fire retardancy of polymers - the use of intumescence,
The royal society of chemistry (Publisher), M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel (Editors), 222-235 (1998).
- Ref. 96 Edwin P. Plueddemann
Aqueous solutions of silane coupling agents
Silane Coupling Agents (plenum press), Dow Corning Corporation, **chap. 3** (1982).
- Ref. 97 Edwin P. Plueddemann
Chemistry of silane coupling agents
Silane Coupling Agents (plenum press), Dow Corning Corporation, **chap. 2** (1982).
- Ref. 98 C.H.Chiang, H.Ishida, J.L. Koenig
The structure of γ aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces
Journal of Colloid and Interface Science, **74**, n°2 (1980)
- Ref. 99 A. Guillet, Union Carbide Europe Chemicals and Plastics,
Hydrolysis and condensation of organosilanes, Basic chemistry and practical implications,
Mineral and organic functional fillers in polymers – International Symposium, Le Mans, 143-149 (1991).

- Ref. 100 J.K. Bailey, C.W. Macosko, M.L. Mecartney
Modeling the gelation of silicon alcoxides,
Journal of non crystalline solids, **125**, 208-223 (1990).
- Ref. 101 R. W. Jones
Sol-gel preparation of ceramics and glasses
Metals and materials, 748-751 (1988).
- Ref. 102 J.M. Felix, P.Gatenholm, H.P.Schreiber
Controlled interactions in cellulose polymer composites I: effect on mechanical properties
Polymer composites, **14**, n° 6 (1993)
- Ref. 103 *Analytical and spectroscopic investigation of the interaction of CO₂ with amine functional silane coupling agents on glass fibers*
Journal of colloïd and interface science, **vol. 96**, n°1, 69-79 (nov. 1983)
- Ref. 104 R. Sonnier
Etude de l'APS en vue de l'élaboration d'un nouveau produit ignifugeant
Projet de fin d'études (2002)
- Ref. 105 *Silane coupling agents, section I: silane coupling agents – their functions, chemistry, mechanics and methods of use,*
Dow Corning Corporation (1970).
- Ref. 106 C. Flores
Etude de traitements ignifugeants performants,
Projet de fin d'études, ENSAIT (1999).
- Ref. 107 J. Comyn
Silane coupling agent, chap. 8
Structural adhesives, developments in resins ans primers, A.J. Kinloch (Editor), Elsevier (Publisher)
- Ref. 108 J. Comyn & al
Inelastic electron tunneling spectroscopy of some aminosilane coupling agents
J. adhesion, **28**, 171-190 (1989)
- Ref. 109 Thomas, Rosemary, Chittenden
Characteristic infrared absorption frequencies of organophosphorus,
Spectrochimica Acta, **vol. 20**, 489-502 (1964).
- Ref. 110 MJ Van Bommel, TNM Bernards, AH Boonstra
The influence of the addition of alkyl-substituted ethoxysilane on the hydrolysis-condensation process of TEOS
Journal of non crystalline solids, **128**, 321-242 (1991)
- Ref. 111 Nishiyanma N., Horie K., Asakura T.
hydrolysis and condensation mechanisms of a silane coupling agent studied by ¹³C and ²⁹Si

- NMR*
J. Appl. Polym. Sci., **34**, 1619-1630 (1987)
- Ref. 112 A. Sérrier, J.P. Pascault, T.M. Lam
Modeling of interphase in composite materials : characterization of epoxy resin/aminosilane system
Makromol. Chem., Macromol. Symp., **28**, 85-90 (1989)
- Ref. 113 ER Andrew, DJ Bryant, EM Cashell, BA Dunell
Chemical shift in solid sodium triphosphate
Chemical physics letters, **77**, n°3, 614-617 (1981).
- Ref. 114 Van Wazer, Callis, Schoolery, Jones
Principles of phosphorus chemistry. Part II Nuclear magnetic resonance measurements
Nuclear Magnetic Resonance of phosphorus compounds, **78**, 5715-5726 (1956).
- Ref. 115 Crutchfield, Callis, Irani, Roth
Phosphorus nuclear magnetic resonance studies of ortho and condensed phosphates
Inorganic Chemistry, **1**, n°4, 813-817 (1962).
- Ref. 116 JC Roussel
Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire
Techniques de l'ingénieur, P2280, Editions techniques de l'ingénieur, Paris (1996).
- Ref. 117 AR Grimmer, U Haubenreisser
High field static and MAS 31P NMR: chemical shift tensors of polycrystalline potassium phosphates
Chemical Physics letters, **99**, n°5, 6, 487-490 (1983)
- Ref. 118 Callis, Van Wazer, Shoolery, Anderson
Principles of phosphorus chemistry. Part III Structure proofs by nuclear magnetic resonance
Journal Am. Chem. Soc., **79**, 2719-2726 (1957).
- Ref. 119 E. Cunat
Mise au point d'une formulation d'ignifugation permanente sur un tissu cellulosique
Projet de fin d'études, ENSAIT (2001)
- Ref. 120 Laurence Richard-Campisi
Modélisation du comportement au feu et de la dégradation thermique de tissus d'ameublement
Thèse USTLille (1995).
- Ref. 121 S. Kawabata
The standardization and analysis of hand evaluation, 2nd Edition
The hand evaluation and standardization committee, the textile machinery society of japan, Osaka Tiger Printing Co. ltd. (Editor) (1980).
- Ref. 122 Y. Wu
Evaluation des caractéristiques physiques des étoffes par méthodes classiques et KES : études

- de corrélations,*
Thèse Université de Haute Alsace (1992).
- Ref. 123 G. Teyssède, C. Lacabanne
Caractérisation des polymères par analyse thermique,
Techniques de l'ingénieur, vol. **P5**, P 3770, Editions techniques de l'ingénieur, Paris (1996).
- Ref. 124 Journal Officiel, matériaux et éléments de construction, comportement au feu et classification,
n°1540-II.
- Ref. 125 Thornton W.
The relation of oxygen to heat of combustion of organic compounds
Philosophical Magazine and J. of Science, **33**, 116 (1917).
- Ref. 126 Hugget C., J. of Fire and Mater., **8(2)**, 6 (1980).
- Ref. 127 C. Huggett, Fire and Materials, **4**, 6 (1980).
- Ref. 128 Fire and materials, vol. **4**, n°2 (1980).
- Ref. 129 N. Rose
Etude de la dégradation thermique et du comportement au feu de résines époxydes utilisées dans l'aéronautique
Thèse de doctorat, USTLille (1995)
- Ref. 130 Babraukaus V., Parker W.
J. Fire and materials, 31-43 (1987).

Références normatives

- FD P 92-507 Matériaux de construction et d'aménagement, classement selon leur réaction au feu (sept. 1997)
- ISO 4589-2 Détermination du comportement au feu au moyen de l'indice d'oxygène (1996)
- NF EN 71-2 Inflammabilité, partie 2 (fév. 1994), Afnor (Editor)
- NF G 00-001 Dictionnaire des termes normalisés (1988), Afnor (Editor)
- NF G 00-012 Terminologie relative aux tissus (juillet 1970), Afnor (Editor)
- NF G 00-020 Noms génériques pour les fibres chimiques (1971), Afnor (Editor)
- NF G 06-037 Cellulose, détermination de l'indice de viscosité limite et du degré de polymérisation moyen viscosimétrique (1981), Afnor (Editor)
- NF G 07-106 Désignation des tissus (sept. 1985), Afnor (Editor)
- NF P 92-503 Essais de réaction au feu des matériaux, essai au brûleur électrique applicable aux matériaux souples d'une épaisseur ≤ 5 mm (oct. 1975), Afnor (Editor)
- NF P 92-504 Essais de réaction au feu des matériaux, essai de persistance et mesure de vitesse de propagation de flamme (déc. 1995), Afnor (Editor)
- NF P 92-505 Essais de réaction au feu des matériaux, essai applicable aux matériaux thermofusibles, essai de goutte (déc. 1995), Afnor (Editor)
- NF EN 1189 Essais des eaux, dosage des orthophosphates, des polyphosphates et du phosphore total (janvier 1997), Afnor (Editor)
- NF X 02-006 Le système international d'unités (août 1985), Afnor (Editor)
- NF ISO 105-C06
Essais de solidité des teintures, solidité des teintures aux lavages domestiques et industriels (sept. 1997), Afnor (Editor)
- pr NF EN ISO 13943
Sécurité au feu – vocabulaire
- ISO 5660 Fire tests reaction to fire, Part 1: rate of heat from building products cone calorimeter method.
- NF X 70-100 Essai de comportement au feu – analyse de gaz de pyrolyse et de combustion – méthode au four tubulaire (1986), Afnor (Editor)
- ASTM E 1354 Babraukaus V.
Development of cone calorimeter – a bench scale rate of heat release based on

oxygen consumption,

NBS-IR 82-2611, US National Bureau of Standard, 1982.

Annexe :

Partie expérimentale

1. Ressources

1.1. Tissus d'analyse

Deux tissus blanchis en coton cardé sont utilisés dans l'étude, de masse surfacique assez voisine. Il a été montré que le titre des fils n'influence pas les performances retardatrices au feu /Ref. 120/.

n°1 : tissu - coton cardé 100 % - 230 g/m² - croisé de 2 - 22/16 au cm - Nm 28 - Nm 12 - NF G 07.106 - lainé 1 face

n°2 : tissu - coton cardé 100% - 175 g/m² - toile - 18/15 au cm - Nm 34 - Nm 14 - NF G 07.106 - lainé 1 face

Le tissu n°2 a été réservé pour des essais d'orientation.

Le coton ignifugé par le proban est fourni par un laboratoire d'application extérieur.

1.2. Appareillage

- Foulard de laboratoire horizontal, Wagner Matthis AG
- Rame de séchage de laboratoire
- l'analyseur thermique STA 449C de Netzsch, disponible à l'ENSAIT
- l'analyseur thermique TGA 2050 de TA Instruments, disponible à l'ENSAIT
- l'analyseur thermique MTB 10-8 Setaram, disponible à l'ENSCL
- spectromètre Brucker ASX 100, disponible à l'université de Lille 1
- spectromètre Brucker ASX 400, disponible à l'université de Lille 1
- spectromètre Brucker AC 300, disponible à l'université de Lille 1
- spectromètre IR Perkin Elmer (série 1600), disponible à l'ENSAIT
- brûleur électrique, disponible chez Feutrie.
- cheminée LOI de Rhéometric Scientific, disponible au Crépim
- cône calorimètre, disponible au Crépim
- four tubulaire, disponible au Crépim
- machine à laver normalisé Launder-O-meter, définie dans la norme NF EN ISO 105-C06, disponible chez Feutrie.

1.3. Réactifs

N° CAS : matricule du « Chemical Abstracts Service »

- 3-aminopropyltriéthoxysilane, 99 %, fourni par Acros Organics
n° CAS : 919-30-2 $C_9H_{23}NO_3Si$
- mélamine 99%, 2, 4, 6 -triamino-s-triazine, fourni par Acros Organics
n° CAS : 108-78-1 $C_3H_6N_6$
- guanidine dihydrogen phosphate, Fluka
n°CAS : 5423-22-3 $CH_5N_3.H_3PO_4$
- diguanidine hydrogen phosphate, fourni par Fluka
n° CAS : 5423-23-4 $(CH_5N_3)_2.H_3PO_4$
- glyoxal 40 %, fourni par Clariant
n°CAS : 107-22-2 $HCOCHO$
- acide phosphorique
- acide sulfurique, n° CAS : 7664-93-9
- arkofix NM, à base de mélamine formol, fourni par Clariant
- arkofix NG, à base de DMDHEU, fourni par Clariant
- appretan 9414, fourni par Clariant
copolymère autoréticulable d'acrylate de vinyl, anionique à 45% de matière active
- appretan 8674, fourni par Clariant
est une dispersion de copolymère d'acétate de vinyle éthylène chlorure de vinyle,
anionique de pH 6-7, à 50% de matière active.
- Sandoperm PU, Clariant
est une résine polyuréthane thermoréactive, non ionique de pH 5.
- Rhenapprêt PUM, fourni par Thor
est une micro émulsion de polyuréthane autoréticulable, légèrement anionique de
pH5.5.
- Scotchgard FC251, fourni par 3M
- Catalyseur NKB, sel métallique de chlorure de magnésium, fourni par Clariant
- Sicopur VI 3948
- Extendeur Baygard EDW
- Eau de type III

- Urée
n° CAS 57-13-6
- Ignilys, fourni par Feutrie S.A.
- Pyrovatex CP, fourni par Ciba
- Proban, fourni par Rhodia (Albright et Wilson)
- Aflamman IST, fourni par Thor
- Poudre normalisée ECE, fourni par l'ADSOL (association pour la détermination de la solidité des teintures et impressions sur textile, Clichy)

2. Méthodes expérimentales

2.1. Traitement ignifuge du coton

Le coton est foulardé avec un taux d'emport de $80\% \pm 2\%$ (sauf mention contraire dans le rapport) sur un foulard de laboratoire horizontal. Puis il est séché dans une rame de laboratoire ventilée le temps juste nécessaire, à une température donnée.

Les bains d'apprêt sont préparés avec de l'eau épurée. (TH = 1 à 2, exempt de fer, pH \approx 8).

2.2. Extraction au permanence

Nettoyer au préalable la verrerie à l'acide chlorhydrique dilué au 1/10, à chaud pendant 30 min. Rincer à l'eau distillée.

Introduire dans la partie à reflux 15 grammes de tissu, dans le ballon 400 ml d'eau distillée. Chauffer à reflux pendant 2H15.

Après extraction aqueuse, l'analyse du phosphore est confirmée par un bilan matière (teneur en phosphore sur tissu avant et après extraction et teneur en phosphore dans l'extrait aqueux).

2.3. Test de trempage à l'eau

L'essai s'inspire de celui décrit dans la norme NF EN 71-2.

Le tissu est immergé dans l'eau dure pendant 10 min en $RdB = 1/20$. L'opération est répétée deux fois. Puis le tissu est rincé à l'eau de type III pendant deux minutes, il est ensuite séché dans une armoire ventilée ($\approx 60^\circ\text{C}$).

2.4. Test de lavage

Le test est mené selon la norme NF EN ISO 105-C06, selon l'essai E1S (95°C), C1S (60°C) ou A1S (40°C).

Le bain de lavage est préparé soit à l'eau dure, soit à l'eau de type III avec 4 g/l de poudre normalisée ECE. Le pH est ajusté à 10.5 avec du carbonate de sodium. L'échantillon est immergé dans le bain de lavage en $RdB = 1/20$. 10 billes en acier sont ajoutées.

2.5. Dosage du phosphore

Le phosphore est dosé selon la norme NF EN 1189. Le test est basé sur une analyse colorimétrique. Après formation d'un complexe d'antimonyl phosphomolybdate entre les ions orthophosphates et une solution acide contenant des ions de molybdate et d'antimoine, l'acide ascorbique réduit ce complexe pour former un complexe de molybdène fortement coloré en bleu. La concentration en orthophosphate est déterminée par la mesure de l'absorbance de ce complexe par rapport à une solution étalon.

L'extrait aqueux est dosé directement. Le tissu est préalablement minéralisé dans un oxydant fort : acide sulfurique + acide perchlorique.

La précision de l'analyse est estimée à $\pm 0.06\%$.

2.6. Viscosimétrie

Le suivi de la viscosimétrie est réalisé par le viscosimètre de Brookfield. Le mobile utilisé est le S04 à 100 tours/min.

2.7. Evaluation Kawabata

2.7.1. Principe

Dès 1930, Peirce a mené des études expérimentales pour évaluer de manière objective le toucher. Les propriétés mécaniques des étoffes sont une base d'analyse scientifique de l'évaluation de la main du tissu. Durant les années 1970-80, Kawabata développe un outil de mesure permettant de caractériser objectivement une étoffe à partir de 6 groupes de propriétés (tension, flexion, état de surface c'est-à-dire frottement et rugosité, cisaillement, compression) et 16 paramètres physiques et mécaniques au total /**Ref. 121**/. Des corrélations entre ces paramètres et les résultats des tests classiques ont été étudiées /**Ref. 122**/. Il crée le système

d'instrumentation. Pour chacune des propriétés, la courbe de la déformation de l'étoffe en fonction de la contrainte appliquée est établie.

2.7.2. Cisaillement

Les propriétés de cisaillement permettent d'apprécier la rigidité du tissu. Une tension de 10 cN/cm est appliquée perpendiculairement à la force de cisaillement. La vitesse de cisaillement est de 0.478°/sec avec un angle de cisaillement de +8° à -8°. La courbe de cisaillement par unité de largeur en fonction de l'angle de cisaillement permet de définir les trois paramètres suivants :

- G (cN/cm.degré) représente la rigidité de cisaillement et est égal au rapport de la force de cisaillement par unité de longueur sur l'angle de cisaillement. Sa valeur est obtenue par la moyenne de la pente mesurée entre 0.5° et 5°, et celle entre -0.5° et -5° de l'hystérésis.
- 2HG (cN/cm) représente la différence des efforts de cisaillement à 0.5° du cycle. C'est la moyenne de l'hystérésis à -0.5° et 0.5°.
- 2HG5 (cN/cm) représente de la même façon la différence des efforts de cisaillement à 5° du cycle.

2.7.3. Etat de surface

L'éprouvette glisse sur une table de mesure horizontale, aller et retour. Sa vitesse de déplacement est de 1 mm/sec. Une pré tension constante de 20 cN/cm est appliquée sur la largeur du tissu. La tête de mesure est différente pour la mesure du coefficient de frottement et pour la mesure de la rugosité et elle est appliquée avec une force respectivement de 50 cN et 10 cN sur l'éprouvette. L'essai permet de définir la valeur moyenne du coefficient de friction MIU, la déviation moyenne du coefficient de friction MMD et la déviation moyenne de la rugosité de surface SMD (mm).

$$\text{MIU} = \frac{1}{X} \int_0^x \mu dx \quad \text{MMD} = \frac{1}{X} \int_0^x |\mu - \bar{\mu}| dx \quad \text{SMD} = \frac{1}{X} \int_0^x |T - \bar{T}| dx$$

Avec μ : force de frottement/force de compression

x : déplacement de la tête de mesure sur l'échantillon

X : 2 cm

T : épaisseur de l'échantillon à la position x

$\bar{\mu}, \bar{T}$: valeur moyenne de μ, T

2.7.4. Préparation des échantillons

Les essais sont menés dans un laboratoire climatisé à 20°C, 65% humidité relative. Les essais de cisaillement sont réalisés sur des éprouvettes de 5 × 20 cm. Pour l'essai de rugosité/frottement, la taille de l'éprouvette est de 20 × 2 cm environ. Les essais sont réalisés en sens chaîne et trame, sur la face non lainée.

2.8. Analyses spectrométriques

2.8.1. Infrarouge à transformée de Fourier

Les tissus ou les bains d'apprêt sont analysés par FTIR sur un spectromètre Perkin Elmer. Le spectre est enregistré sur une plage de fréquence de 4000 à 400 cm⁻¹.

Le produit (liquide) à analyser est placé entre 2 pastilles de KBr.

Pastillage du bromure de potassium :

- Mélanger intimement 1 à 2 % (% par rapport à la masse de KBr) du produit à analyser (s'il est en poudre) avec 100 à 150 g de KBr séché
- Placer la poudre finement broyée dans le cylindre de la presse hydraulique entre 2 pastilles d'acier. Les faces polies en vis-à-vis. Placer au-dessus le piston face biseautée vers le bas. Et dégazer sous vide.
- Appliquer une force de 10 tonnes pendant plusieurs minutes : procéder par palier de 2 tonnes toutes les 2 minutes.

Les pastilles de KBr sont très hygroscopiques. Elles seront conservées dans un dessiccateur dès leur préparation.

2.8.2. RMN

La résonance magnétique nucléaire permet l'analyse de la structure des molécules.

Les spectres découplés en ³¹P, ¹³C, ¹H liquide sont enregistrés avec un spectromètre type Bruker AC 300, en tube de 5 mm. Fenêtre d'observation : 20 kHz pour ³¹P et ¹³C et 4000 Hz pour ¹H, temps d'acquisition 0.410 sec pour le ³¹P, 0.610 sec pour le ¹³C et 0.244 sec pour ¹H. Chaque échantillon est préparé dans le solvant D₂O.

Le spectre en ²⁹Si liquide a été enregistré sur le spectromètre type Bruker ASX 400 avec une sonde BB10 et à une température 300K, en tube de 10 mm, spectre découplé du proton,

impulsion 30° , temps de répétition des impulsions 2.46 sec. Chaque échantillon est préparé dans le solvant D_2O . Le nombre d'accumulations est de 4096.

Les spectres des tissus ignifugés en ^{31}P ont été enregistrés sur le spectromètre type Bruker ASX100, utilisé avec une sonde de 7 mm, dans les conditions de la rotation à l'angle magique de l'échantillon (MAS), avec le découplage dipolaire des protons (DD) et la polarisation croisée (CP) entre 1H et ^{31}P . Les vitesses de rotation utilisées sont d'environ 5 kHz. Le délai de répétition est de 10 sec, la fenêtre d'observation est de 31.25 kHz. Fréquence résonance du proton 100 MHz. Fréquence résonance du phosphore 40.5 MHz. La référence utilisée pour la mesure des déplacements chimiques est l'acide phosphorique.

2.9. Analyses thermiques

Les organes de l'analyseur thermique sont :

- une microbalance à four symétrique
- un régulateur de température
- une interface reliée à un logiciel d'enregistrement des données
- un ensemble de régulation des débits dans les deux tubes permettant de s'affranchir de la poussée d'Archimède

Le mouvement de la balance est couplé à un capteur très sensible permettant de détecter la moindre variation de masse. Une boucle d'asservissement, activée optiquement, maintient le bras de la balance en position horizontale de référence en régulant la quantité de courant traversant la bobine du capteur. Une source lumineuse infrarouge et deux diodes photosensibles détectent tout mouvement du fléau.

Si la masse de l'échantillon varie, le fléau se trouve déséquilibré et la source lumineuse atteint les photodiodes de manière inégale. Le signal de déséquilibre correspondant est mesuré par le programme de contrôle et est ramené à zéro, ce qui modifie proportionnellement la quantité de courant fournie au mouvement de balance et ramène le fléau dans sa position horizontale de référence. La quantité de courant nécessaire est proportionnelle au changement de masse de l'échantillon.

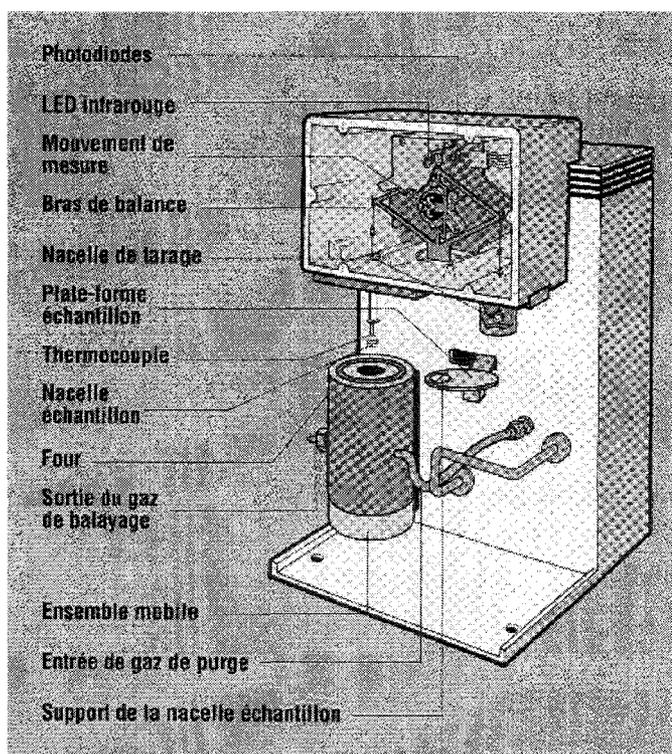


Figure 2-1 Schéma d'un analyseur thermogravimétrique

Ces appareils peuvent fonctionner sous balayage d'air ou d'azote. La plage de balayage s'étend de 0°C à 1000C.

2.9.1. Analyse enthalpique différentielle

Le principe repose sur la mesure des variations d'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à un témoin, nécessaires pour imposer un programme de température contrôlée /Ref. 123/.

Les thermogrammes sont obtenus à l'aide du microcalorimètre à flux thermique Polymer Laboratories PL-DSC, sur des échantillons 10 à 15 mg préalablement séchés à l'étuve.

L'essai est mené sous débit d'azote, sur une plage de température de 0 °C à 450 °C. La montée en température est de 10 °C/min.

2.9.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique suit les variations de masse d'un échantillon et de température en fonction du temps

Les analyses thermogravimétriques sont menées à l'aide d'une thermobalance MTB 10-8 Setaram, sous un débit d'air de 50 ml/sec à un vitesse de montée en température de

7.5°C/min., sur une plage de température de 20°C à 800°C. Les analyses sont réalisées sur 10 mg de tissu environ.

D'autres essais ont été menés sur la TGA 2050 de TA Instruments, sous un débit d'air ou d'azote de 50 ml/sec à une vitesse de température de 10°C/min., sur une plage de température de 20°C à 800°C ou 1000°C.

L'incertitude sur la perte de masse est de $\pm 1 \%$ et sur la température $\pm 1 \%$.

2.9.3. Analyse simultanée ATG/DSC

Les analyses combinées DSC/ATG ont été réalisées sur la STA 449C de Netzsch sous débit d'air de 50 ml/sec, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min., sur une plage de température de 20°C à 800°C.

2.10. Test au brûleur électrique

Le test est mené suivant la norme NF P 92-503. Il s'agit d'un test retenu pour le classement M, dans les bâtiments de construction. Il est décrit dans le journal officiel n° 1540-II /Ref. 124/.

Une éprouvette (180 × 300 mm) est soumise à l'action :

- d'un rayonnement calorifique
- de gaz chauds balayant la surface des éprouvettes
- d'une flamme de gaz appliquée à intervalles définis pour enflammer les gaz de pyrolyse

Au cours de l'essai, la durée éventuelle d'inflammation après retrait de la flamme pilote est relevée, ainsi que la persistance de zones incandescentes, la chute de gouttes enflammées ou non, l'apparition de fumées, l'aspect des parties détruites.

2.10.1. Descriptif de l'appareil

Feutrie S.A. dispose d'un équipement muni d'une grille 2 fois plus petite que celle préconisée dans la norme (Figure 2-2). Les classements M2 et M3 ne peuvent donc pas être affirmés.

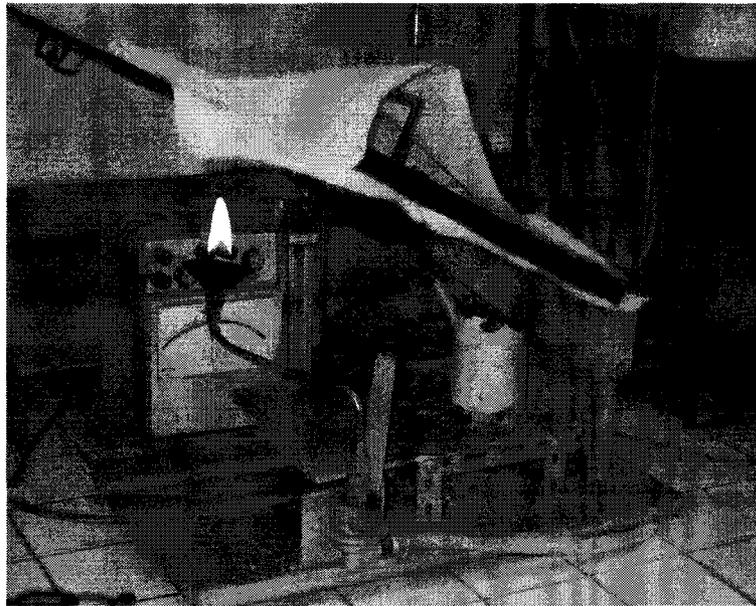


Figure 2-2 Photo du brûleur électrique

2.10.2. Conditions de l'essai

Les échantillons sont conditionnés en atmosphère $23\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ et $50\% \pm 10\%$ d'humidité.

L'éprouvette est placée dans les conditions les moins favorables, à savoir la face lainée exposée à la chaleur radiante. Le tissu est placé indifféremment dans le sens chaîne ou dans le sens trame.

2.10.3. Appréciation de l'aptitude de la tenue au feu

Une cotation arbitraire (non officielle) est adoptée pour distinguer les comportements du tissu ignifugé au brûleur électrique. Cette cotation est basée sur le nombre d'applications de la flamme pilote nécessaire pour l'embraselement du tissu.

Tableau 2-1 Estimation de la performance au feu

cotation	Nombre de rémanences à la flamme vive
3	Classement M1
2.5	Classement M2 ou M3
2	5 rémanences minima
1	1 rémanence minimum
-0.5	Aucune rémanence

2.11. Détermination du classement M /Ref. 124/

Cette classification M est établie d'après J.O. n° 1540-II et la norme FD P 92-507.

- Matériau souple, épaisseur ≤ 5 mm.

test	critères de décision	classement
NF P 92-503	- inflammation (rémanence de flamme) ≤ 5 sec. - pas de propagation de points en ignition	M1
sinon (si l'un ou les 2 critères ne sont pas respectés)		
NF P 92-503	- longueur détruite ≤ 35 cm	M2
sinon		
NF P 92-503	- longueur détruite ≤ 60 cm - largeur détruite ≤ 9 cm	M3
sinon		
NF P 92-504	- vitesse de propagation de flamme ≤ 2 mm/sec.	M4
sinon		M5

- Cas des matériaux fusibles :

- Après chacune des étapes ci-dessus (pour la détermination M1, M2, M3) :

test	critères de décision	classement
NF P 92-505	- inflammation de l'ouate	M4
sinon		
NF P 92-503	- chute de gouttes non enflammées	Mx
	- chute de gouttes enflammées	Mx-1
x : 1, 2 ou 3 suivant l'étape à laquelle on se trouve		

- S'il y a percement du matériau, lors de l'essai au brûleur électrique

Classement dans le cas du percement du matériau (avant 20 sec.)		
test	critères de décision	classement
NF P 92-504	- pas de chute de gouttes enflammées - pas de persistance, ni de propagation de flamme après retrait du brûleur	M1
sinon		
NF P 92-504	- pas de chute de gouttes enflammées - persistance de flamme sans propagation jusqu'au 2ème repère après retrait du brûleur	M3
sinon		
NF P 92-504	- vitesse de propagation ≤ 2 mm/sec	M4
sinon		M5

Et dans tous les cas,

NF P 92-505	- inflammation de l'ouate	M4
-------------	---------------------------	----

2.12. Indice Limite d'Oxygène

L'indice limite d'oxygène (LOI) apporte une évaluation du comportement au feu. Le LOI apprécie le pouvoir ignifugeant d'un tissu par le taux maximal d'oxygène nécessaire pour entretenir sa combustion. Il indique la concentration minimale en oxygène (en%) dans un mélange oxygène/azote pour enflammer le tissu.

Si l'indice est inférieur à 21 (% d'oxygène contenu dans l'air), l'atmosphère ambiante entretient la combustion.

Une éprouvette de tissu (80 × 140 mm) est placée verticalement sur un support dans une chambre O₂/azote à teneur donnée en oxygène. On allume l'extrémité supérieure de l'éprouvette à l'aide d'une flamme pilote. Il ne s'agit pas d'une inflammation entretenue ; la flamme est retirée dès que le tissu est enflammé. Le temps de combustion et la longueur brûlée sont mesurés. Différents essais successifs sont menés en variant la concentration en oxygène /norme ISO 4589-2/.

2.12.1. Descriptif de l'appareil

Un porte éprouvette en U muni de repères à 20 mm et 100 mm du bord supérieur est placé dans une cheminée d'essai (hauteur : 450 mm, Ø : 95 mm). Voir Figure 2-3. La cheminée est

alimentée en oxygène et azote avec dispositif de mesurage et de contrôle des débits. Voir Figure 2-4. L'éprouvette est enflammée par son bord supérieur par une source d'allumage au propane. La hauteur de flamme projetée vers le bas à la verticale est réglée à $16 \text{ mm} \pm 4 \text{ mm}$.

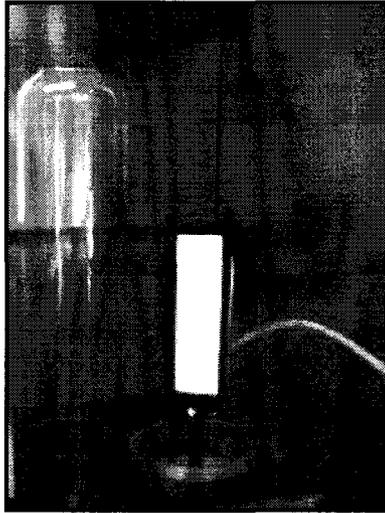


Figure 2-3 Photo du porte éprouvette et de la cheminée du test LOI

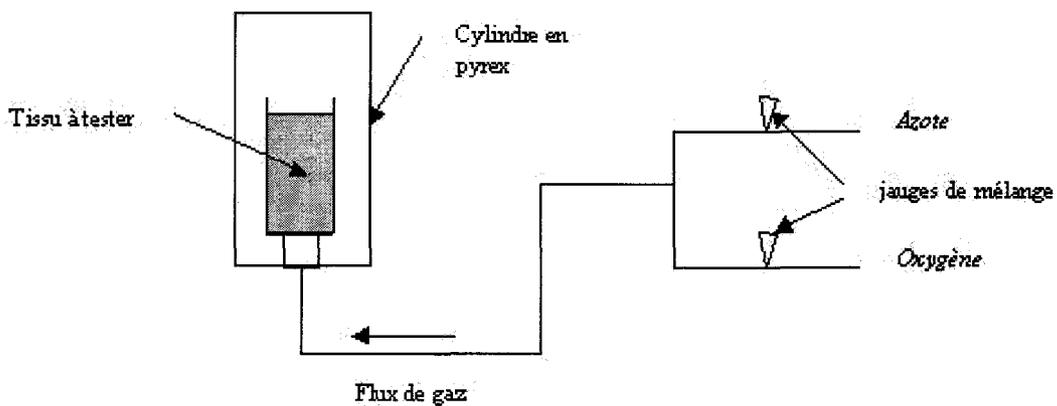


Figure 2-4 Schéma de principe du mélange de gaz de la cheminée d'essai

2.12.2. Conduite de l'essai

Les éprouvettes sont conditionnées à $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et $50 \% \pm 5 \%$ d'humidité relative pendant 88 heures. La valeur de LOI est calculée par l'équation suivante :

$$\text{LOI} (\%) = \frac{[\text{O}_2]}{([\text{O}_2] + [\text{N}_2])} \times 100$$

L'Indice Limite d'Oxygène est déterminé à l'unité près. Le nombre adéquat d'éprouvettes type V (soit $140 \times 52 \text{ mm}$) est testé, indifféremment en sens chaîne ou trame.

Le débit d'air est réglé à $16,3 \pm 0,8$ l/min.

2.13. Essai au cône calorimètre

2.13.1. Principe

Vytenis Babraukas (Fire Research – National Bureau of Standards) a conçu le cône calorimètre au début des années 1980. Son principe de fonctionnement est la consommation d'oxygène /Ref. 73/.

Le calorimètre à cône permet à la fois une qualification et quantification des phénomènes liés au feu : inflammation, combustion, émission de fumées... Il simule le comportement d'un matériau dans les conditions réelles de feu. Cette technique repose sur les découvertes de Thornton en 1917. Il montra que pour un grand nombre de liquides et gaz, la quantité de chaleur relâchée rapportée à la masse d'oxygène consommée lors de la combustion est une constante E /Ref. 125/. Huggett étend cette relation à la plupart des matériaux combustibles et montre que cette constante E a une valeur moyenne de $13,1 \cdot 10^3$ kJ/kg ($\pm 0,7 \cdot 10^3$ kJ/kg) /Ref. 126/, /Ref. 127/, /Ref. 128/.

2.13.2. Calcul des grandeurs mesurées

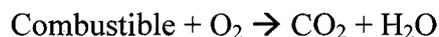
• Chaleur libérée

Le débit calorifique

La chaleur de combustion n'est pas représentative du taux de propagation du feu et de sa sévérité. C'est la vitesse à laquelle la chaleur est libérée qui importe. Soit, sous des conditions réelles de feu, le paramètre déterminant est le « taux de chaleur libérée ».

La mesure du débit calorifique repose sur la consommation d'oxygène nécessaire lors de la combustion et lui est proportionnelle.

La combustion d'un matériau quelconque s'écrit :



Soient,

ΔH_c (kJ/g) la quantité de chaleur libérée par gramme de combustible au cours de la combustion

E (kJ/g) la quantité de chaleur libérée par la combustion du combustible par gramme d'oxygène consommée

r_0 le rapport de la masse d'oxygène consommée sur la masse de combustible

alors $E = \Delta H_c / r_0$

La chaleur libérée, notée q , est égale à q (kJ) = $E \times$ masse d' O_2 consommée

En rapportant cette chaleur libérée par rapport au temps, la simple connaissance de la déplétion massique en oxygène provoquée par la combustion d'un matériau permet de calculer le flux de chaleur relâchée, soit le débit calorifique noté q' .

Soient

$m'^0_{O_2}$ le débit massique d'oxygène entrant (kg/sec)

m'_{O_2} le débit massique d'oxygène dans les gaz d'échappement pendant la combustion (kg/sec)

Alors $q' = E \times (m'^0_{O_2} - m'_{O_2})$ (1)

Les gaz qui entrent dans l'analyseur sont uniquement constitués d'oxygène et d'azote. Car avant d'être mesurés, les gaz d'échappement sont filtrés. Ils passent dans un piège froid (0°C à 3°C) et sont débarrassés de leur eau et du dioxyde de carbone. La fraction molaire d'oxygène, notée X_{O_2} , s'écrit :

$$X_{O_2} = \frac{\frac{m'_{O_2}}{M_{O_2}}}{\frac{m'_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{m'_{N_2}}{M_{N_2}}} \quad (2)$$

$$\text{d'où } m'_{O_2} = m'_{N_2} \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} \frac{X_{O_2}}{1 - X_{O_2}} \quad (3)$$

avec,

m'_{N_2} le débit massique d'azote (kg/sec)

M_{O_2} et M_{N_2} les masses molaires respectives de l'oxygène et de l'azote (kg/mol)

$X^0_{O_2}$ la fraction molaire d'oxygène entrant

X_{O_2} la fraction molaire d'oxygène dans les produits de combustion

par analogie $m'^0_{O_2} = m'_{N_2} \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} \frac{X^0_{O_2}}{1 - X^0_{O_2}}$ (4)

et alors (1) devient :
$$q' = E.m'_{N_2} \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} \frac{X_{O_2}^0 - X_{O_2}}{(1 - X_{O_2}^0)(1 - X_{O_2})} \quad (5)$$

Le débit massique d'azote s'exprime en fonction du débit d'air :

$$\frac{m'_a}{M_a} = \frac{m'_{N_2}}{M_{N_2}} + \frac{m'_{O_2}}{M_{O_2}} \quad (6)$$

avec m'_a le débit massique de l'air (kg/sec)

et M_a la masse molaire de l'air (kg/mol)

donc (3) devient :
$$q' = E.M_{O_2} \frac{m'_a}{M_a} \frac{X_{O_2}^0 - X_{O_2}}{1 - X_{O_2}} \quad (7)$$

Le débit d'air n'est pas directement mesurable, il est différent du débit de ventilation. Il faut tenir compte du facteur d'expansion des gaz α et du facteur de consommation de l'oxygène qui n'affecte qu'une partie de l'air entrant Φ .

$$\phi = \frac{m'_{O_2} - m'_{O_2}}{m'_{O_2}} = \frac{X_{O_2}^0 - X_{O_2}}{(1 - X_{O_2})X_{O_2}^0} \quad (8)$$

Soit m'_e (en kg/sec), le débit massique des gaz d'échappement, $m'_e = (1 - \phi)m'_a + \alpha\phi m'_a$. Il est déterminé en appliquant la loi de Bernoulli :

$$m'_e = C \cdot \sqrt{\frac{\Delta P}{T}} \quad (9)$$

C constante de calibrage

ΔP différence de pression (Pa)

T température des gaz dans le dispositif (K)

$$M_{O_2}/M_a = 1.1$$

Le débit calorifique q' est donc égal à :

$$q' = 1.1 \times E \times C \sqrt{\frac{\Delta P}{T}} \frac{\phi}{1 - \phi + \alpha\phi} X_{O_2}^0$$

Le débit calorifique est donc estimé à partir de la mesure du débit massique d'évacuation des effluents gazeux dans la cheminée (m'_e) et de la concentration en oxygène (X_{O_2}).

Le débit d'air est mesuré en sortie du conduit d'évacuation par deux capteurs de pression et un thermocouple. Le système est un tube de Venturi.

La mesure d'oxygène est effectuée par un analyseur d'oxygène. L'oxygène possédant des propriétés paramagnétiques est attiré dans un champ magnétique non uniforme dans la direction du champ le plus fort. La mesure relève d'une différence de pression entre les tubes d'arrivée et de sortie proportionnellement à la concentration en oxygène après passage dans le champ magnétique /Ref. 129/.

Le flux calorifique, noté rhr , est déterminé par le rapport du débit calorifique sur la surface totale de la face de l'échantillon exposée au rayonnement. Ce paramètre permet de suivre l'évolution de la combustion d'un matériau, d'estimer la vitesse de développement de la flamme et le temps nécessaire à son extinction /ASTM E 1354/.

Le taux de propagation de chaleur est évalué par la valeur du $figra$, défini comme :

$$FIGRA \text{ (W/sec)} = rhr \text{ (kW)}/\text{temps (sec)} \times 1000$$

● Production de fumées

La mesure d'opacité des fumées repose sur la loi de Beer Lambert.

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

Cette valeur quantifie en fonction du temps et donc en fonction des différentes phases de la combustion des matériaux l'opacité des fumées. C'est une donnée dynamique.

Le coefficient d'extinction k est donné par la loi de Beer Lambert :

$$I = I_0 e^{-kl} \quad I : \text{intensité du faisceau lumineux après son passage à travers la fumée}$$

I_0 : intensité initiale du faisceau lumineux

l : la longueur du trajet optique

Le débit volumique des fumées (m^3/sec) peut s'écrire : $V' = m'_e / r_0(T)$, où $r_0(T)$ (en kg/m^3) est la masse spécifique de l'air en fonction de la température.

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

$$VSP = V' \left(1 - \frac{I}{I_0} \right) = V' (1 - e^{-kl})$$

L'opacité des fumées donnée par unité de surface spécifique (m^2/g), notée sea est égal :

$$sea = \frac{kV'}{M'}, \text{ où } M' \text{ est la vitesse de perte de masse (kg/sec)}$$

Le taux de production des fumées (m^2/sec), noté rsp , vaut :

$$rsp = kV' = k \times m'_e / r_0(T)$$

Le taux de développement des fumées (en cm^2/sec^2) est évalué par la valeur du smogra défini par :

$$smogra = rsp / \text{temps} \times 10000$$

La teneur en CO et CO₂ se mesure par des analyseurs infrarouges à longueurs d'onde spécifiques.

2.13.3. Descriptif de l'appareil

Le calorimètre à cône est composé de :

- un four à tronc conique muni d'une résistance chauffante, permettant de travailler à des flux thermiques variant de 10 à 110 kW/m²
- une balance montée sur une table anti-vibratoire, permettant de suivre la perte de masse au cours du temps
- un porte échantillon
- une étincelle électrique pour l'ignition du matériau à analyser
- un système d'évacuation des fumées avec une ventilation régulée
- un analyseur paramagnétique d'oxygène
- un système laser pour la mesure d'opacité de fumées

Le cône est équipé d'un système informatique d'exploitation des données.

La Figure 2-5 présente un schéma du calorimètre.

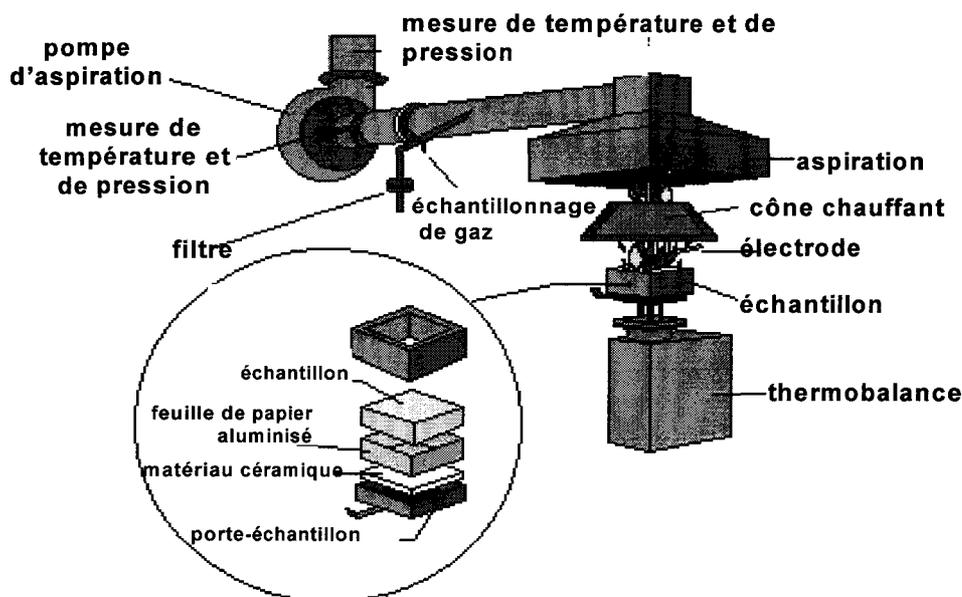


Figure 2-5 Schéma du cône calorimètre

2.13.4. Conduite de l'essai

Les essais sont menés suivant la norme ISO 5660-1.

Les échantillons sont conditionnés en atmosphère à 23 °C et 50 % humidité relative.

Les échantillons sont brûlés dans des conditions d'air ambiant. Les concentrations en oxygène et les débits de gaz dégagés sont mesurés en dynamique durant l'expérimentation.

Les échantillons, de dimension 100 × 100 mm, sont posés sur une double épaisseur et maintenus en position lors du test par un cadre métallique.

Le flux thermique appliqué permet de simuler les phases d'un incendie (Tableau 2-2 et Figure 2-6).

Tableau 2-2 Les phases de l'incendie simulée par le flux thermique /Ref. 130/

10 kW/m ²	Inflammation du matériau
30 kW/m ²	Simulation d'un feu couvant
50 kW/m ²	Incendie déclaré dans un local ventilé
75 kW/m ²	Simulation de l'allumage du matériau après flash over

Le flux radiant externe est réglé de façon à avoir ignition de l'échantillon. Les flux radiants de 25 kW/m² et 35 kW/m² simulent un feu en développement. Le flux de 50 kW/m² simule un incendie déclaré.

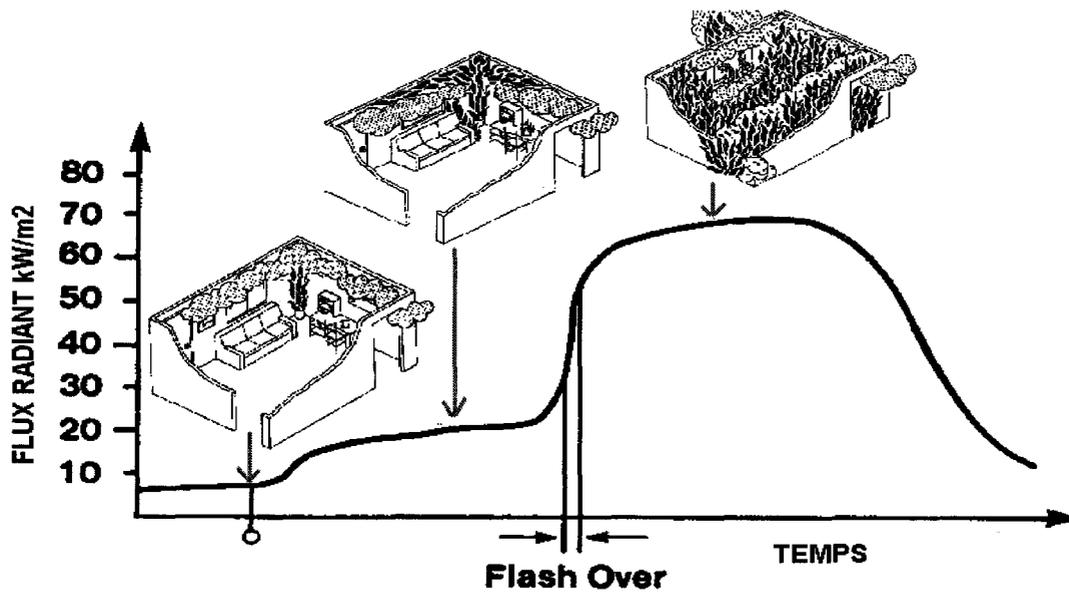


Figure 2-6 Echelle d'évaluation de la gravité d'un incendie en fonction du flux radiant externe.

2.14. Four tubulaire

Cette méthode 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. Elle permet 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'analyse concerne les gaz CO et CO₂. Ces gaz sont analysés grâce à des analyseurs spécifiques (détecteurs IR non dispersifs avec des plages d'absorption respectivement comprises entre 2220-2000 cm⁻¹ et entre 2400-2220 cm⁻¹) placés en bout de ligne qui permettent l'analyse en temps quasi réel.