

N° : 3721

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

Par

Christophe DREVELLE

Ingénieur ENSCL

Conception et Développement de Systèmes Retardateurs de Flamme pour Fibres Synthétiques

Soutenu le 16 décembre 2005, devant la Commission d'Examen

Prof. J.C. BOIVIN Président du jury

Prof. R. DELOBEL Directeur

Dr. M. LE BRAS Directeur

Prof. G. CAMINO Rapporteur

Dr. J. TROITZSCH Rapporteur

Dr. S. DUQUESNE Examineur

Prof. S. BOURBIGOT Examineur

Dr. C. MAGNIEZ Examineur

REMERCIEMENTS

Je remercie Monsieur le Professeur R. Delobel, directeur du laboratoire des Procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels (PERF) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour m'avoir guidé tout au long de cette étude.

J'adresse mes plus sincères remerciements et ma plus grande gratitude à Monsieur le Professeur G. Camino et à Monsieur le Docteur J. Troitzsch qui ont accepté de juger ce travail.

Je suis infiniment reconnaissant envers la Docteur Mademoiselle S. Duquesne et le Docteur M. Le Bras, Ingénieur de Recherche, pour leurs encadrements, leurs précieux conseils, leur rigueur et leur humanité. Qu'il trouve en ce mémoire le témoignage de mes remerciements.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur J.C. Boivin, Monsieur le Professeur S. Bourbigot et la Docteur C. Magniez qui ont accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie toutes les partenaires du projet NEREFITE et particulièrement la commission européenne pour leur soutien financier et pour leur contribution au bon déroulement de cette étude. Mes remerciements s'adressent particulièrement à la Docteur Madame C. Magniez et Monsieur M. Vouters (IFTH), au Professeur S. Grayson et au Docteur S. Kumar (Interscience Communications), au Professeur P. Hornsby et au Docteur A. Ahmadnia (University of Brunel), à Messieurs Duranel et Pavy (Total Petrochemicals) pour leur accueil chaleureux et leur aide durant ces 3 années de projet.

Je remercie Monsieur le Directeur de l'ENSCL pour la confiance qu'il m'a accordé.

Mes remerciements s'adressent aussi à la Professeur N. Toth (Research Laboratory of Materials and Environmental Chemistry, Budapest), au Professeur J.M. Lefebvre, au Docteur J.M. Gloaguen (LSPES, Villeneuve d'Ascq), ainsi qu'à Mme B. Castel (IFTH, Villeneuve d'Ascq) pour leur aide de dernière minute et leur précieux conseils.

J'associe également à ces remerciements tous ceux qui ont participé à la réussite de ce travail, Monsieur B. Revel pour les analyses RMN, Messieurs F. Poutch, N. Dubusse, O. Dobosz, L. Pankewitch et S. Segura pour leurs aides et surtout pour leur professionnalisme et leur bonne humeur.

Je remercie de tout cœur l'équipe du Laboratoire et en particulier Jérôme, Fred, Flo, Nico, Gianni, Pierre, Maxence, Maude, Aurore, Fabienne, Nadine, Benoîte pour leur soutien et leur sympathie. Je remercie également mes camarades thésards et le personnel du laboratoire. J'adresse également mes remerciements au personnel technique de l'ENSCL.

Je tiens à remercier Julia, ma mère, mes frères et mes amis pour m'avoir soutenu dans les moments difficiles.

A mon père.

SOMMAIRE GENERAL

GLOSSAIRE	1
------------------	----------

INTRODUCTION GENERALE	2
------------------------------	----------

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

1 LES POLYPROPYLENES	6
2 LES NON-TISSES	11
3 IGNIFUGATION ET NON-TISSES	28
4 CONCLUSION	37

CHAPITRE 2 : MATIERES PREMIERES ET PRODUITS FINIS

1 LES MATIERES PREMIERES	47
2 TRAITEMENTS DE SURFACE	70
3 TRAITEMENT EN MASSE	81
4 CONCLUSION	99

CHAPITRE 3 : EVALUATIONS DES PROPRIETES RETARD AU FEU

1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES	106
2 PROPRIETES RETARD AU FEU DES FORMULATIONS ETUDIEES	110
3 CONCLUSION	146

*CHAPITRE 4 : COMPREHENSION DES
PERFORMANCES RETARD AU FEU*

1	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	150
2	CARACTERISATIONS ET COMPREHENSION	152
3	CONCLUSION	196

CHAPITRE 5 : PROPRIETES MECANIQUES

1	ANALYSES DES PROPRIETES MECANIQUES	199
2	RESULTATS	203
3	CONCLUSION	208

CONCLUSION GENERALE	211
----------------------------	------------

GLOSSAIRE

AED : Analyse Enthalpique Différentielle

ACP : Analyse en Composantes Principales

APP : PolyPhosphate d'Ammonium

Char : terme anglais pour désigner le boullier carbonée des systèmes intumescents

CP : Polarisation Croisée

DD : Découplage Dipolaire

FR : retard au feu, retardateur de flamme

IR : Infra Rouge

IRTF : Infra Rouge à Transformée de Fourier

IOL : Indice d'Oxygène Limite

MAS : angle magique pour la RMN du solide (Magic Angle Spinning)

Meltblown : terme anglais signifiant fondu – souffler, relatif à un procédé textile

NEREFITE : New Fire Retardant Textiles

PP : polypropylène

PU : polyuréthane

RHR : Rate of Heat Released (vitesse de dégagement de chaleur, paramètre obtenu au calorimètre à cône)

RMN: Résonance Magnétique Nucléaire

spun : terme anglais signifiant filer, relatif à un procédé textile

tar : terme anglais pour désigner des résidus goudronnés et huileux

TCO : quantité totale de CO dégagée, paramètre obtenu au calorimètre à cône (Total CO)

TCO₂ : quantité totale de CO₂ dégagée, paramètre obtenu au calorimètre à cône (Total CO₂)

THE : quantité totale de chaleur dégagée, paramètre obtenu au calorimètre à cône (Total Heat Evolved)

TPU : polyuréthane thermoplastique

TSV : quantité totale de fumée dégagée, paramètre obtenu au calorimètre à cône (Total Smoke Volume)

INTRODUCTION GENERALE

Dans de nombreux domaines d'applications, les polymères synthétiques remplacent avantageusement les matériaux traditionnels tels le métal, la laine, le bois ou le verre. En effet, ils allient, entre autres, facilité de mise en œuvre et de mise en forme, bonnes propriétés mécaniques, faible densité et coût modéré. Ainsi, la production de matières plastiques a été multipliée par 100 au cours des 30 dernières années et est estimée en 1999 à 168 millions de tonnes^[1]. Le chiffre d'affaire de la filiale plastique française a atteint 40 milliards d'euros en 2001 réparti, entre autres, entre l'emballage (39%), le bâtiment et travaux publics (24%), les transports (13%) et l'ameublement (4%)^[2]. La production mondiale de matière plastique concerne principalement le polyéthylène, le polypropylène, le polychlorure de vinyle et le polystyrène qui représentent respectivement 28,5 – 16 – 14,5 et 7,5 % en masse.

Malgré tous ces avantages, les plastiques peuvent constituer un danger en cas d'incendie^[3]. Actuellement, l'opinion publique est très consciente des dangers éventuels imputables aux polymères lors d'incendie. Des catastrophes telles que l'incendie du tunnel sous le Mont Blanc^[4] en 1999 (France) et de l'usine de Polypropylène de BASF^[1] en 1995 (UK) illustrent la nécessité de développer des stratégies de protection au feu dans le domaine des transports, du bâtiment... De plus, les statistiques parlent d'elles-mêmes : aux Etats Unis, 3 millions de feux annuels provoquent 29000 handicaps, 4500 décès et les dégâts excèdent 8 milliards de US\$^[5]. Dans l'union européenne, 4000 personnes meurent et 80 000 sont blessées au cours d'incendie chaque année^[6].

Depuis quelques années l'industrie textile décline, particulièrement en France^[7] depuis la crise de 1974. Cependant, les textiles techniques apparaissent et se développent de plus en plus. Ils peuvent permettre aux industries de faire la différence par rapport au marché asiatique. Parmi ces textiles techniques sont présents les non-tissés, qui sont un des seuls secteurs qui se développent à un rythme de 10 % par an, depuis 1995^[8]. Les non-tissés sont des produits humbles qui ne font pas la une, ils sont souvent cachés dans un produit fini, mais notre monde moderne ne saurait plus s'en passer (couches pour bébé, géotextiles, voiles de protection, essuyage,...).

L'Europe aide à la réhabilitation de l'industrie textile par le biais de programme européen de recherche et développement. Ainsi, dans le cadre du 5^{ème} PCRD (programme

cadre de la communauté européenne pour des actions communautaires de recherche, de développement technologique et de démonstration (1998 - 2002)), le programme NEREFITE (*New Fire Retardant Textiles*) a commencé en 2001 pour trois ans de recherche et de développement sur des non-tissés synthétiques ignifugés pour le domaine des transports et de l'ameublement. Un autre programme de recherche et développement a vu le jour en octobre 2004 : FLEXIFUNBAR (*Flexible Functional Barrier for textile, leather and paper*) qui étudie les propriétés "barrière" des matériaux. Il fait parti du 6^{ème} PCRD. La présente étude est menée dans le cadre du projet NEREFITE dans lequel trois types de fibres synthétiques pour non-tissés ont été étudié : le polypropylène, le polyamide 6 et le polyéthylènetéréphtalate.

Ainsi, le problème posé par la réduction des risques d'incendie concomitante à l'utilisation de matériaux polymères synthétiques est très complexe. Il constitue un enjeu non seulement scientifique mais également économique et social car au capital perdu s'ajoute la perte de vies humaines. Dans le cadre du doctorat, l'étude est focalisée sur l'ignifugation de non-tissé de polypropylène (PP). Différents procédés seront mis en œuvre (extrusion, enduction d'envers et imprégnation) et différentes formulations d'ignifugation seront étudiées. Dans une première partie, un état de l'art du PP, des non-tissés et de leur ignifugation est fait afin de déterminer les différentes solutions envisageables pour l'ignifugation de non-tissés de PP. Dans une deuxième partie, les matières premières et les différents produits obtenus sont analysés et caractérisés puisque nous utilisons des matières premières industrielles, ce qui n'évite pas la présence d'impureté. Dans une troisième partie, le comportement retard au feu des différents échantillons est présenté et la compréhension est abordée dans une quatrième partie. Les propriétés mécaniques seront abordées dans une cinquième partie.

1. Troitzsch, J., *International Plastics Flammability Handbook. Principles, Regulations, Testing and Approval. 2nd Ed.* 1990. 517 pp.
2. Profession-plastique, *Production Mondiale de matières plastiques*, in <http://www.proplast.org/chf22.asp#pro>: Paris.
3. Irvine, D.J., J.A. McCluskey, and I.M. Robinson, *Fire hazards and some common polymers*. *Polymer Degradation and Stability*, 2000. **67**(3): p. 383-396.
4. Centre-Hospitalier-Universitaire, *Mission administrative d'enquête technique sur l'incendie survenu le 24 mars 1999 au tunnel routier du Mont Blanc*, in *Rapport d'étape du 13 Avril 1999*, <http://www.chu-rouen.fr/ssf/envir/incendie.html>, Editor. 1999: Rouen.
5. Fowell, A.J., *Fire and Flammability of Furnishings and Contents of Buildings*. ASTM STP 1233, 1992.
6. *Alliance pour la sécurité Incendie du Consommateur en Europe*. <http://www.acfse.org>, 2001.
7. Aballain, O., *Le textile du Nord, une histoire tourmentée*. 20 minutes, 2004. **512**: p. 3.
8. *Non-tissés, une croissance à deux chiffres*. 2002, *Plastiques & Elastomères Magazine*.

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART

SOMMAIRE

1	LES POLYPROPYLENES^[1]	6
1.1	PREPARATION	6
1.2	PROPRIETES	9
2	LES NON-TISSES^[5-12]	11
2.1	FORMATION D'UNE NAPPE	14
2.2	CONSOLIDATION	20
2.3	FINITION	27
3	IGNIFUGATION ET NON-TISSES	28
3.1	GENERALITES DE L'IGNIFUGATION	28
3.2	IGNIFUGATION LORS DE LA FINITION	34
3.3	IGNIFUGATION DE LA FIBRE	35
3.4	IGNIFUGATION DU PP	36
4	CONCLUSION	37

L'industrie textile est confrontée en tant que producteur et utilisateur de polymères au problème de la tenue au feu des matières synthétiques telles que le polypropylène (PP), le polyamide ou encore le polyester. Les étoffes non-tissées synthétiques ont, dans de nombreux domaines d'application, une importante croissance liée à leur facilité de mise en œuvre. Leur essor est toutefois limité, pour différentes applications, malgré leur coût modéré, du fait de leur manque de résistance à la flamme.

Cette étude a pour objectif le développement de non-tissés de PP ignifuges présentant les mêmes propriétés que le PP. Un aperçu de ces propriétés permettra de mieux appréhender ce développement. De plus, il est nécessaire d'avoir les connaissances de base sur les non-tissés : que sont-ils ? Comment sont ils produits ? Quelles sont leurs utilisations ? Ainsi il sera plus facile de déterminer comment agir sur les procédés pour atteindre notre objectif. Enfin, une bonne connaissance des solutions actuelles d'ignifugation et de leurs limites permettra également d'orienter nos recherches.

1 LES POLYPROPYLENES^[1]

Le polypropylène (PP), comme le polyéthylène (PE), le poly(chlorure de vinyle) (PVC) et le polystyrène (PS), est un thermoplastique de grande diffusion. Sa production représente plus du cinquième de la production totale des matières plastiques. Son développement exceptionnel au cours des dernières décennies est dû à une amélioration constante des procédés industriels de fabrication, à ses propriétés intéressantes dont sa température de fusion (130 à 170 °C), et à la possibilité de faire varier largement ses propriétés en le copolymérisant de différentes manières et en lui ajoutant charges et renforts. Le polypropylène est utilisé dans presque tous les secteurs et en particulier dans l'emballage, l'industrie automobile, l'électroménager, le sanitaire et le textile.

1.1 PREPARATION

Sous le nom de polypropylène se cache en réalité tout un ensemble de matériaux, parmi lesquels on peut au moins distinguer les homopolymères, les copolymères et les compounds. Un homopolymère est préparé en liant chimiquement des unités toutes identiques, le propylène en l'occurrence. Un copolymère est un assemblage de plusieurs monomères, en général propylène et éthylène, suivant des proportions et des modes variables. Les compounds sont des mélanges plus ou moins complexes.

Dans la famille des homopolymères, il existe les polymères présentant un enchaînement régulier (cas des PP commerciaux) et ceux présentant des irrégularités d'enchaînement. Cette propriété est liée à la polymérisation, qui consiste "à ouvrir" la double liaison C=C pour provoquer un enchaînement des maillons (Figure I - 1).

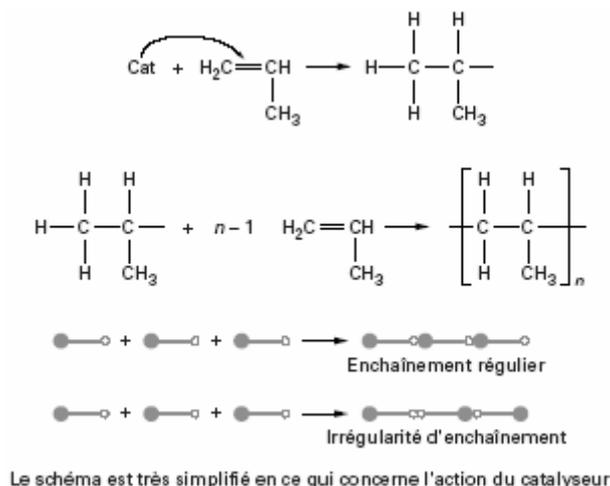
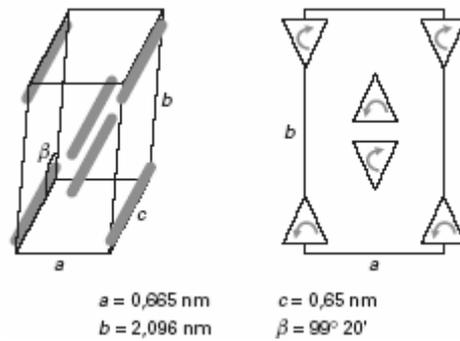


Figure I - 1 : Principe de la polymérisation.

D'autre part, le carbone, portant le groupe CH₃ est asymétrique, ce qui entraîne plusieurs possibilités de répartition spatiale du groupe méthyle. Il existe alors des polymères isotactiques (les groupements méthyles sont tous situés du même côté de la chaîne du polymère), syndiotactiques (les groupements se situent alternativement de part et d'autre), atactiques (répartition au hasard) ou encore hémiisotactiques (un groupement méthyle consécutif sur deux se situe du même côté du plan et l'autre se situe au hasard). La quasi-totalité des polypropylènes industriels est isotactique (jusqu'à 99 % avec les catalyseurs modernes). Les plus anciens procédés de polymérisation conduisaient à la formation d'un pourcentage non négligeable de polymère atactique qui devait être extrait avant commercialisation. En effet, les propriétés du PP atactique sont celles d'une cire et sont très éloignées des propriétés du polymère isotactique. Ce polymère trouve cependant un débouché important dans le domaine des colles thermofusibles. Le PP syndiotactique n'a reçu jusqu'à présent que peu d'applications industrielles.

Lors du refroidissement du polymère fondu, les chaînes régulières et isotactiques sont susceptibles de s'organiser pour former une maille cristalline. Plusieurs mailles sont possibles, mais la maille généralement observée est de type monoclinique ; c'est la forme cristalline α du PP (Figure I - 2).

Figure I - 2 : Structure monoclinique ou α .

Le polypropylène est un semi-cristallin, c'est-à-dire qu'une partie seulement des chaînes est impliquée dans l'arrangement cristallin. Le reste forme une partie amorphe. La structure la plus fréquente consiste en l'alternance de lamelles cristallines dans laquelle les chaînes d'axe perpendiculaire à la lamelle sont repliées sur elles-mêmes et de zones interlamellaires amorphes (Figure I - 3). Lors du refroidissement à partir du fondu, les lamelles s'organisent en superstructures appelées sphérolites (Figure I - 4). Les produits commerciaux ont un taux de cristallinité variant de 50 à 70 % qui dépend du taux d'isotacticité et des conditions de transformation.

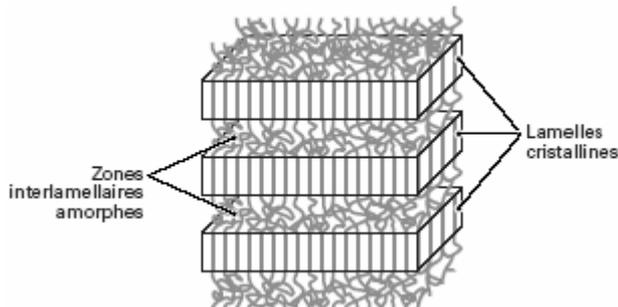


Figure I - 3 : Lamelles cristallines et zones amorphes.

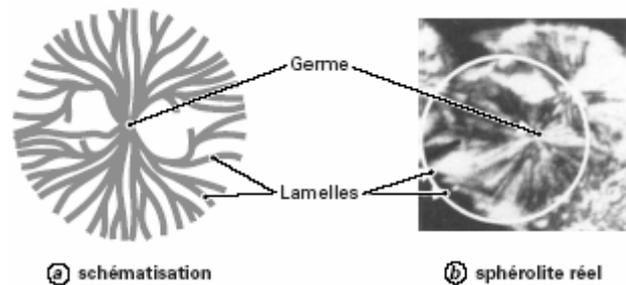


Figure I - 4 : Sphérolites.

Les chaînes du PP peuvent être modifiée ou fonctionnalisée par greffage de fonction spécifique. Un exemple est le greffage d'acide acrylique ou d'anhydride maléique (1 à 5 % en masse). Le greffage de telles fonctions permet d'augmenter la polarité du PP (polymère apolaire par nature) et ainsi d'améliorer sa compatibilité avec des polymères polaires tels que le polyamide ou le polycarbonate pour former des alliages de polymères aux propriétés particulièrement intéressantes. La fonctionnalisation du PP est réalisée à l'état fondu dans des extrudeuses à double vis ou dans des malaxeurs internes. Les PP modifiés chimiquement sont des polymères de "spécialités" dont le prix de vente est élevé ; leur marché étant bien plus limité que celui des PP non modifiés.

1.2 PROPRIETES

L'indice de polymolécularité I_p (rapport entre la masse molaire en masse et la masse molaire en nombre) pour un polypropylène courant est de l'ordre de 5 à 6. Pour certaines applications, une distribution plus étroite ($I_p = 3$ à 4) peut être obtenue par action de peroxydes au cours de l'étape de granulation ou bien en utilisant les catalyseurs métallocènes. On parle alors de PP "à rhéologie contrôlée".

Les principales propriétés des PP (homopolymères, copolymères à blocs et statistiques) sont rassemblées dans le Tableau I - 1.

Tableau I - 1 : Caractéristiques des polypropylènes.

Propriétés	Homopolymères non chargés	Copolymères à blocs	Copolymères statistiques
<i>Propriétés physiques</i>			
Masse volumique (kg/m^3)	900 à 910	890 à 905	890 à 900
Indice de fluidité à chaud à 230°C sous 2.16 kg (g/10 min)	1 à 55	0.8 à 100	1.7 à 40
Absorption d'eau (%)	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Perméabilité aux gaz ($\text{m}^2/(\text{Pa.s})$)			
	hydrogène	4.9E-17	
	oxygène	7.5E-17	
	azote	3.7E-18	
	vapeur d'eau	3.7E-18	
<i>Propriétés thermiques</i>			
Température de fusion (°C)	160 à 170	160 à 168	130 à 164
Température de ramollissement Vicat sous 1kg (°C)	150 à 155	140 à 147	120 à 145
Température maximale d'utilisation en service continu	100	100	100
Conductivité thermique ($W/(m.K)$)	0.22	0.22	0.22
Capacité thermique massique ($J/(kg.K)$)	1700	1700	1700
Coefficient de dilatation linéique ($1/K$)	1.1E-04	1.1E-04	1.1E-04
<i>Propriétés mécaniques</i>			
Contrainte de seuil d'écoulement en traction (MPa)	32 à 38	17 à 33	27 à 30
Résistance à rupture (MPa)	31 à 42	28 à 38	28 à 38
Allongement à rupture (%)	100 à 600	800 à 900	450 à 900
Résistance en flexion (MPa)	42 à 58	35 à 49	40 à 45
Module d'Young en traction (MPa)	1200 à 1700	1100 à 1500	900 à 1300
Résistance au choc (Izod) à 23°C (éprouvettes entaillées) (kJ/m^2)	2.5 à 6	7 à 50	5 à 20
Dureté Shore D	72 à 74	67 à 73	68 à 73

Ces propriétés sont étroitement liées à la structure du PP (cristallinité, masse molaire) (Tableau I - 2).

Tableau I - 2 : Influence des paramètres structuraux sur les principales propriétés des polypropylènes.

Propriétés	Variation des propriétés*	
	Cristallinité	Masse molaire
Température de fusion	↗	→
Température de ramollissement Vicat	↗	→
Résistance en traction	↗	↗
Module d'Young	↗	→
Résistance au choc	↘	↗
Perméabilité aux gaz	↘	→
Indice de fluidité à chaud (IF)	→	↘
Viscosité à l'état fondu	→	↗

* ↗ augmente, → varie peu, ↘ diminue.

La masse volumique du polypropylène en fait le polymère industriel le moins dense. La masse volumique varie légèrement avec le taux de cristallinité qui dépend du taux d'isotacticité et des conditions de mise en œuvre. L'indice de fluidité à chaud des PP peut varier sur une très large gamme (0,8 à 100 g/10 min). Cette propriété est directement reliée à la masse molaire du polymère. La température de fusion des homopolymères et des copolymères à blocs est d'environ 165 °C. Celle des copolymères statistiques est inférieure et de l'ordre de 145 °C. Ces températures permettent de comprendre que les corps creux soient aptes au remplissage à chaud et que les objets soient stérilisables. Les zones amorphes du polymère ont un comportement qui dépend de la température et en particulier de la température de la transition vitreuse (T_g). Quelques degrés en dessous de T_g , le matériau devient fragile et cassant. Or la température T_g de l'homopolymère est à environ + 5 °C ce qui interdit certaines applications (pare-chocs automobile). Par contre, les copolymères statistiques présentent une température T_g vers - 5 °C et certains copolymères à blocs vers - 30 °C. L'utilisation d'agent plastifiant est aussi possible.

La rigidité des homopolymères est supérieure à celle des copolymères, qui présente une résistance au choc plus élevée. Plus la masse molaire moyenne d'un homopolymère est élevée (c'est-à-dire plus son IF est faible), plus sa résistance à la rupture augmente. Le module d'Young dépend de l'isotacticité et de la masse molaire. Un homopolymère de taux d'isotacticité égal à 99 % a un module en flexion de 2100 MPa. Un polymère de masse molaire élevée est moins rigide qu'un polymère de masse molaire plus faible. L'influence de la température sur la rigidité du PP est très importante. À 100 °C, le module de torsion est de l'ordre de 100 MPa contre 900 MPa à la température ambiante et 2000 MPa à - 40 °C. La résistance au choc du PP homopolymère dépend du taux d'isotacticité, de la masse molaire et de la taille des sphérolites (donc des conditions de mise en œuvre et des agents nucléants). Elle est très variable en fonction de la température. En dessous de 5 °C, seuls les copolymères à blocs ou les PP modifiés par un élastomère peuvent être utilisés. Le polypropylène est très résistant au stress-cracking. Dans ce domaine, ses propriétés sont très supérieures à celles du polyéthylène. Les copolymères résistent mieux à la fissuration que les homopolymères. Un polymère de masse molaire élevée a une meilleure résistance à la fissuration qu'un de masse molaire faible.

Le polypropylène offre une bonne barrière à l'eau. La perméabilité aux gaz dépend du taux de cristallinité et de l'orientation des macromolécules des objets fabriqués. La partie cristalline est la moins perméable. Un film biorienté (étiré dans les deux directions du plan) en

PP est deux fois moins perméable aux gaz qu'un film non orienté. La perméabilité à l'oxygène est trop élevée pour un certain nombre d'applications dans l'emballage alimentaire. Cela conduit à fabriquer des récipients multicouches comportant généralement une couche d'EVOH intermédiaire [poly (éthylène/alcool vinylique)].

Enfin, les polypropylènes sont des matériaux très combustibles et qui génèrent des gouttes enflammées en brûlant. Il brûle très rapidement avec très peu de dégagement de fumée et sans conduire à une carbonisation¹. Les produits volatils formés lors de la dégradation du polypropylène sont principalement des diènes, des alcanes et alcènes et majoritairement avec 9 carbones dans leur chaîne^[2, 3]. La température d'auto-ignition du PP est élevée, environ 570°C, et il a une vitesse de dégradation rapide en comparaison du bois ou d'autres matériaux cellulosiques. La chaleur de combustion du polypropylène est d'environ 40 kJ/kg^[4] et cette valeur est élevée en comparaison d'autres polymères utilisés pour la fabrication de fibres. Son comportement au feu doit donc être amélioré. Cette amélioration peut être obtenue par ajout d'agents ignifugeants au cours des procédés de mise en œuvre et/ou de mise en forme des produits finis. Ainsi, nous allons à présent nous intéresser au procédé de fabrication des non-tissés de PP afin de pouvoir identifier à quel stade du procédé un traitement ignifuge peut être envisagé.

2 LES NON-TISSES^[5-12]

La présence du "non" dans "non-tissé" traduit le fait que l'on n'a pas su lors de sa création définir ce produit si ce n'est en disant ce qu'il n'était pas. Un non-tissé est un textile qui se présente sous la forme d'une étoffe constituée de fibres ou filaments disposées de manière à créer une surface et dont la cohésion est obtenue par des moyens autres que ceux des textiles traditionnels. Une définition plus officielle est celle extraite de la norme ISO 9092 : 1988. Un non-tissé est défini comme une feuille manufacturée, constituée de voile ou de nappe de fibres orientées dans une direction ou au hasard, liées par friction et/ou cohésion et/ou adhésion à l'exclusion du papier et des produits obtenus par tissage, tricotage, touffetage², couturage incorporant des fils ou filaments de liage ou feutrés par foulage humide qu'ils soient ou non aiguilletés. Afin de distinguer les non-tissés réalisés par voie humide des papiers, on considère qu'un matériau est non-tissé si plus de 50% en masse de son contenu

¹ Carbonisation : étape qui conduit à la formation de résidu carboné.

² Touffetage : méthode de fabrication des revêtements de sol, qui consiste à piquer des boucles de fibres ou de fils à une base, à l'aide d'un dispositif muni de multiples aiguilles, pour ensuite les coller à un envers, qui sert de support. Il convient de remplacer le terme *tuftage*, dérivé du mot anglais *tuft*, par *touffetage*, qui est formé à partir du mot français *touffe*.

fibreuse est constitué de fibres (à l'exclusion de fibres végétales extraites chimiquement) ayant un rapport longueur / diamètre supérieur à 300. Dans le cas où cette première condition n'est pas remplie, si plus de 30% en masse de son contenu fibreuse est constitué de fibres (à l'exclusion de fibres végétales extraites chimiquement) ayant un rapport longueur / diamètre supérieur à 300 et sa masse volumique est inférieure à 0,40 g/cm³.

L'INDA (*Association of the Nonwoven Fabrics Industry*, qui garde les initiales de son ancien nom *International Nonwovens & Disposables Association*^[13]) propose une définition, qui a été adoptée par les Etats-Unis et le Canada, complètement différente de l'ISO. Un produit non-tissé est une nappe de fibres ou de filaments naturels ou synthétiques, organiques ou inorganiques, qui n'ont pas été transformés en fils¹ et qui ne sont pas liés de manières prépondérantes par liaison hydrogène mais par une quelconque combinaison des moyens suivants : apport d'adhésif ; fusion thermique des fibres devant être liées d'abord par dissolution et ensuite resolidification de leurs surfaces ; création d'entrelacements physiques ou *tufts*² parmi les fibres ; rétention en place des fibres de la nappe, ou à partir d'autres fibres.

Les dernières années ont connu un accroissement ininterrompu de la demande de non-tissés; celle-ci a pu être satisfaite grâce aux progrès et à l'ingéniosité technologiques des producteurs de matières premières et d'équipement, tout autant que par l'habileté des producteurs et des transformateurs de non-tissés. La diversité des non-tissés est infinie. Suivant leur utilisation, leur épaisseur est comprise entre 0,1 mm à plusieurs centimètres, et leur poids au m² peut être d'une dizaine de grammes et dépasser 800 g pour les revêtements de sols. Les différences essentielles entre une structure non-tissée, une structure tissée et une structure tricotée sont visibles en Figure I - 5. La structure non-tissée est réalisée à partir d'un enchevêtrement aléatoire de fibres ou de filaments alors que les tissus ou tricots sont réalisés à partir de fils entrecroisés pour les tissus et entremêlés sous forme de mailles pour les tricots. Les techniques de fabrication des non-tissés permettent d'atteindre des vitesses 6 à 200 fois supérieures à celles des tricots et des tissus ; la fabrication de non-tissés permet de se passer de l'étape de fabrication de fils.

¹ Fils : éléments textile de grande longueur, constitué de filaments continus.

² Tuft : imitation velours réalisée par l'insertion de fils au travers d'un support sous forme de boucles coupées ou non (utilisation principale = moquette).



Figure I - 5 : Structures de non-tissé (a), tissé (b) et tricoté (c) vues au microscope.

Les propriétés mécaniques des textiles vont bien sûr être fortement influencées par leur structure. La Figure I - 6 montre qu'un tissé a une contrainte à rupture élevée avec une élongation faible et qu'un tricoté une contrainte à rupture faible avec une élongation importante. Les non-tissés (aiguilleté et *spunbond*) se situent de façon intermédiaire pour la contrainte à rupture et l'élongation. Ainsi la fabrication de non-tissés permet de couvrir un large domaine de propriétés mécaniques. Ces structures sont complémentaires des structures classiques tissées et tricotées.

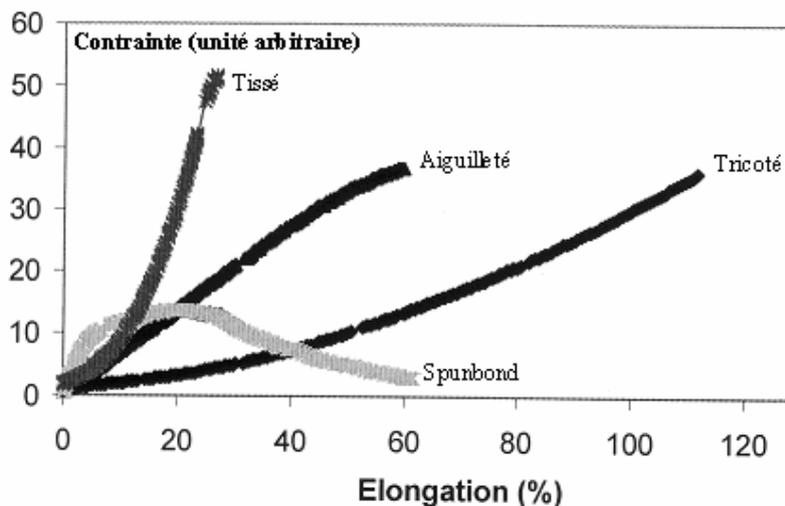


Figure I - 6 : Influence de la structure des textiles sur les propriétés mécaniques en traction.

Les options multiples rencontrées dans la fabrication de structures non-tissées permettent de réaliser des produits présentant des performances nouvelles.

La production des non-tissés est issue des industries du textile, du papier, du plastique et du cuir. Elle a évolué pour devenir une industrie autonome et novatrice, qui répond aux besoins actuels. En Europe de l'Ouest pour l'année 2000, la production de non-tissés représente 1 025 kt tous polymères confondus, dont 800 kt de PP^[14-17]. Cette large utilisation est attribuable aux caractéristiques du PP et notamment à son faible coût.

Les non-tissés sont majoritairement utilisés dans l'hygiène, la construction et le génie civil et dans l'essuyage (ménager et industriel). La grande majorité des fibres utilisées est d'origine pétrolière (polypropylène, polyester, aramide,...). Très peu de non-tissés contiennent de la cellulose ou des fibres d'origine naturelle, bien que de plus en plus de consommateurs recherchent des produits biodégradables. Certains produits sont à base de fibres de verre (produits de renfort dans le bâtiment, pièces composites en aéronautique,...), de céramique,...

La fabrication de non-tissés se divise, en pratique, en trois étapes successives, bien que continues : la formation d'un voile ou nappe, la consolidation de cette nappe, et la finition.

2.1 FORMATION D'UNE NAPPE

Au premier stade, la fabrication des non-tissés comporte la formation d'un voile, nappe, feuille, ou matelas de fibres ; celles-ci proviennent soit de balles de fibres coupées soit de filaments continus issus d'une masse de polymères granulés fondus et extrudés. Les moyens utilisés pour y parvenir font appel à la mécanique des solides ou des fluides et à la thermique par l'emploi de machines issues du textile, de la papeterie ou de l'industrie des plastiques (extrusion). Les paramètres importants pour cette étape seront le poids au m² ou grammage et la largeur du produit fini. De manière générale, la nappe sera réalisée sur une sorte de tapis qui la guidera vers la phase de consolidation. Suivant les procédés employés au moment de sa formation, le voile sera réalisé en milieu sec, liquide ou en cours de solidification. Le choix de l'utilisation de fibres ou de filaments continus va déterminer les méthodes de fabrication. Les nappes de fibres sont obtenues suivant 3 techniques : la voie textile ou sèche, la voie humide, et la voie pneumatique ou *airlaid*. Les nappes de filaments continus sont issues de deux techniques de formation : la voie fondue ou *spun* et la voie fondue-soufflée ou *meltblown*.

Le Tableau I - 3 présente les différentes voies de formation des nappes de fibres ou de filaments et en donnent les principales caractéristiques.

Tableau I - 3 : Caractéristiques des différentes voies de formation d'une nappe

	Voie textile	Voie humide	Voie pneumatique	Voie fondue
Longueur des fibres	20 – 150 mm	< 20 mm	jusqu'à 15 mm	filaments continus
Vitesse machine	5 – 150 m/min	300 m/min	environ 400 m/min	600 m/min
Grammage	30 – 3000 g/m ²	10 – 400 g/m ²	70 – 2000 g/m ²	3 – 1000 g/m ²
Nature des fibres	tout type de fibres (naturelles, artificielles et synthétiques ¹)			synthétiques thermoplastiques, inorganiques
Formation du voile	mécanique (carde), aérodynamique	suspension	aléatoire	dépose de filaments sur un tapis
Organisation structurelle de la nappe	orientée, semi-orientée, aléatoire	semi-orientée, aléatoire	aléatoire	orientée ou aléatoire

Les facteurs importants à prendre en considération dans les procédés de formation de la nappe sont la qualité du voile, la vitesse de réalisation, le coût et la polyvalence des systèmes. Les systèmes de régulation électroniques qui pilotent les lignes sont fréquents. Il n'est pas simple de comparer les systèmes sur le plan économique car cela dépend du produit à réaliser. Cependant, les systèmes "voie sèche" sont plus polyvalents en ce qui concerne le type de fibres et les épaisseurs réalisables, les systèmes "voie humide" ou "voie fondue" permettent quant à eux des productions très rapides en particulier dans le cas des voiles fins.

La "voie textile", appelée aussi "cardée nappée", utilise les cardes et les procédés aérodynamiques pour la formation du voile. Les étoffes ainsi produites sont considérées comme "non-tissés voie sèche". Ces procédés utilisent de la matière textile sous forme de fibres et les industriels considèrent que les structures de renfort sous forme de grilles ou de fils tricotés ou cousus en font partie bien que la définition ISO ait tendance à exclure ces dernières formes du domaine des non-tissés. Cette solution présente une grande polyvalence : les fibres utilisables sont variées et peuvent avoir des longueurs comprises entre 20 et 150 mm. L'ensemble des méthodes de liage existantes permet la consolidation. C'est une solution relativement économique en investissement : cette technique est celle qui se rapproche le plus de celles utilisées dans l'industrie textile (le matériel traditionnel textile peut s'y adapter).

Le cardage, procédé mécanique, commence par l'ouverture de balles de fibres, lesquelles sont ensuite mélangées et amenées à la cardeuse (par un tapis roulant), formée d'un ou de plusieurs tambours rotatifs hérissés de fils fins ou de dents qui peignent les fibres pour former une sorte de voile (Figure I - 7). La configuration des cardes dépendra très précisément du grammage

¹ le terme "synthétique" réfère à quelque chose qui n'existe pas naturellement et le terme "artificiel" à quelque chose qui existe dans la nature et que l'être humain a répliqué.

désiré et/ou de l'orientation envisagée du produit fini. Les fibres peuvent être orientées dans la longueur du voile (sens machine) ou disposées au hasard. Dans le premier cas, les voiles de fibres ont une bonne résistance à la traction mais une faible résistance à l'allongement dans le sens machine. Ces caractéristiques sont inversées dans le sens travers. Les vitesses de formation et la composition du voile peuvent être modulées en fonction du plus ou moins large éventail des propriétés désirées.

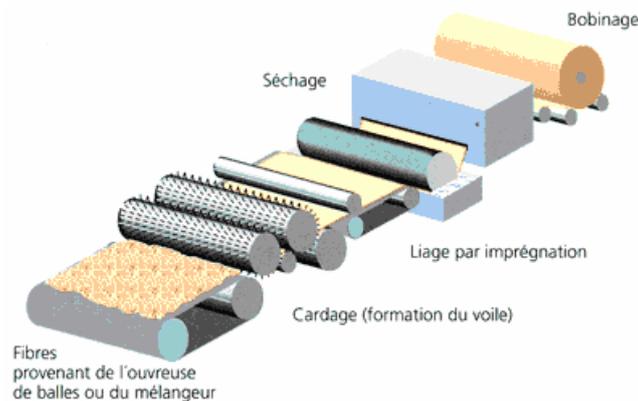


Figure I - 7 : Représentation schématique de la formation de la nappe par la "voie textile" (cardage).

L'orientation des fibres dans un voile de cardage entraîne une résistance plus élevée dans une ou deux directions. En disposant les fibres au hasard, la ténacité devrait être équilibrée dans les deux sens. C'est un des buts des nappes aérodynamiques ; l'autre but étant est de pouvoir utiliser des fibres qui ne peuvent être cardées (par exemple, les fibres cassantes telles que les fibres de verre et de céramique ou les fibres rigides telles que les fibres métalliques). La technique de la formation de la nappe dans ce cas repose sur une ouvraison mécanique des flocons de fibres au moyen d'un cylindre garni de grosses dents (Figure I - 8), suivie d'une projection des fibres sur un tambour perforé ou sur un tapis. La nappe se forme alors par aspiration.

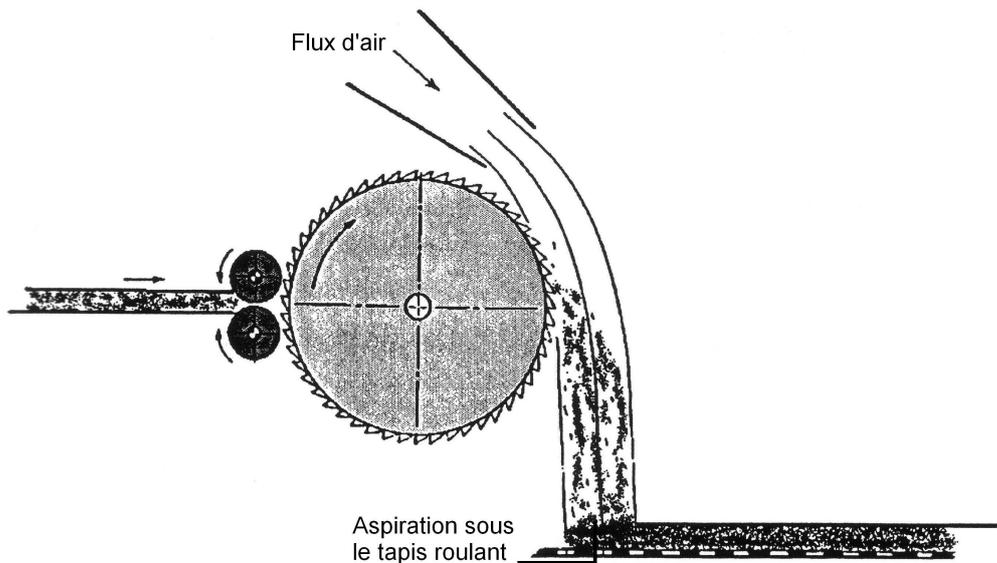


Figure I - 8 : Représentation schématique de la voie aérodynamique.

La géométrie des appareils de nappage aérodynamique diffèrent par leur système de soufflage ou d'aspiration. Les grammages des non-tissés issus de ces nappeurs varient de 30 à 3000 g/m². Les vitesses des machines, qui dépendent du grammage, varient de 5 à 150 m/min. Par rapport à la plupart des voiles de carde, les voiles obtenus par voie aérodynamique se caractérisent par une densité plus faible, une douceur plus grande et l'absence de structure laminaire. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir utiliser une grande variété de fibres, homogènes ou en mélange. D'autre part, des fibres de diamètres, de longueurs, de formes et de densités différentes traitées simultanément dans un flux d'air vont se séparer et conduire à la formation de voiles présentant deux faces de densités et porosités différentes. Les produits ainsi obtenus trouvent des applications dans le domaine de la filtration.

La "voie humide" utilise les mêmes technologies que celles utilisées dans l'industrie papetière. Elles diffèrent par leur vitesse machine (plus lent pour les non-tissés) et le contenu fibreux (plus élevé dans le cas des non-tissés). Le "véhiculeur" de fibres le plus couramment utilisé est l'eau. Une pâte, très diluée, d'eau et de fibres est amenée sur un tapis mobile d'où l'eau est ensuite aspirée (Figure I - 9). Le voile est ensuite déshydraté, consolidé par compression entre des cylindres et asséché. A ce stade intervient souvent une imprégnation du voile par liants.

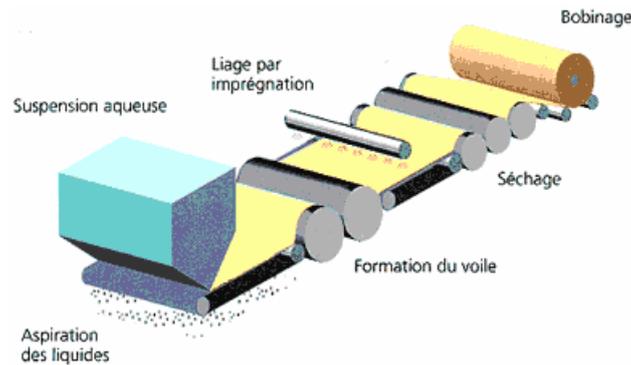


Figure I - 9 : Représentation schématique de la "voie papetière".

La "voie humide" offre le plus de possibilités en ce qui concerne l'orientation des fibres du voile, depuis un parallélisme presque parfait des fibres jusqu'à une disposition aléatoire. Elle permet l'utilisation d'une large gamme de fibres naturelles, minérales, synthétiques ou artificielles, de longueurs variées mais inférieures à 20 mm. Cette technique nécessite par ailleurs de lourd investissement.

Dans la "voie pneumatique", aussi appelée *Airlaid*, l'air est utilisé pour véhiculer les fibres (Figure I - 10) et non plus l'eau comme dans le cas de la "voie humide". Le mélange fibreux est amené sur le système de formation de la nappe, constitué de tambours munis de perforations ou de fentes. Les fibres passent dans les fentes ou les perforations poussées par le jet d'air. Elles sont ensuite déposées sur une toile métallique pour former la nappe. Le mélange fibreux qui n'a pas traversé le cylindre (ou tambour) est recyclé en début de chaîne. L'air est évacué à travers des caisses aspirantes situées sous la toile.

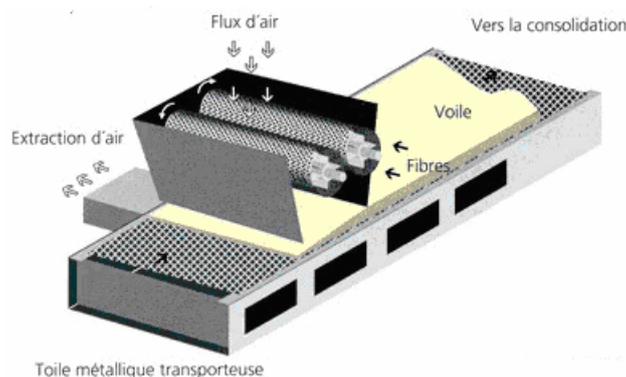


Figure I - 10 : Représentation schématique du procédé *Airlaid*.

Cette technique permet d'utiliser toutes natures de fibres mais ne s'applique qu'à des fibres courtes (longueur inférieure à 15 mm). La vitesse de travail est d'environ 400 m/min et les voiles obtenus présentent des grammages variant de 70 à 2000 g/m². Les produits issus de ce procédé sont extrêmement bouffants, et présentent un haut pouvoir absorbant.

La "voie fondue" ou "filature directe" fût découverte il y a 100 ans environ par les techniciens du verre qui avaient pour but de fabriquer des feutres d'isolation. Cette technique fût reprise par Dupont de Nemours aux Etats-Unis vers les années 50 et appliquée aux polymères thermoplastiques. Les filaments issus des filières sont nappés directement (*spun* et *flash spinning*). Dans le procédé *spun*, le polymère (polypropylène, polyester, polyamide) en granulé est fondu et extrudé par des filières (Figure I - 11). Les filaments sont ensuite refroidis, étirés, puis déposés sur un tapis transporteur pour former un voile dont une série de dispositifs (électrostatiques, pneumatiques, et/ou mécaniques) assure l'uniformité. A ce stade, une certaine adhésion des filaments entre eux peut se produire du fait de leur température relativement élevée. Des vitesses proches de 600 m/min sont réalisables en voile léger.

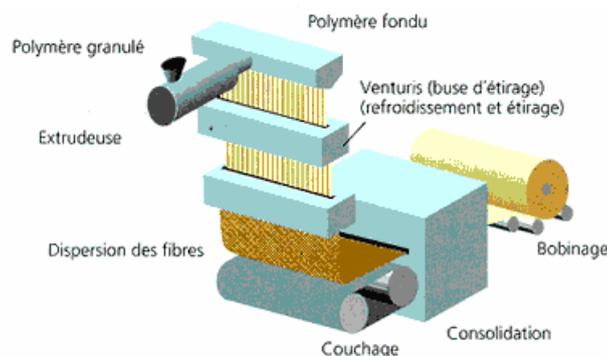


Figure I - 11 : Représentation schématique de la voie fondue.

Ce procédé conduit à la fabrication de non-tissés présentant une excellente résistance à la déchirure, une aptitude à la déformation plastique, une ténacité élevée mais n'est applicable qu'à un nombre limité de matières premières. Les nappes obtenues sont caractérisées par un faible taux de reprise d'humidité et une résistance totale aux micro-organismes. D'autre part, la co-extrusion de deux composants est utilisée pour de nombreux non-tissés voie fondue, le plus souvent afin d'obtenir de nouvelles propriétés ou d'autres caractéristiques de consolidation du voile.

D'autres voiles sont obtenus selon le procédé *flash spinning*. Le polymère est d'abord dissout dans un solvant approprié, puis la solution est pulvérisée dans un conteneur maintenu à basse pression ; le solvant s'évapore brusquement et laisse un nuage de fibres longues, très fines, qui sont ensuite recueillies et consolidées entre elles. Cette voie est utilisée surtout pour les fibres acryliques, les chlorofibres...

Enfin, le procédé *melt-blown* (fusion – soufflage), dérivé de la voie fondue traditionnelle, présente la particularité de sur-étirer les filaments extrudés à la sortie de la filière. Des nappes de microfilaments avec des diamètres compris entre 0,5 et environ 10

microns sont ainsi obtenues. Dans ce procédé (Figure I - 12), un polymère de faible poids moléculaire et de distribution étroite des poids moléculaires est entraîné à sa sortie de la filière dans un courant d'air sous haute pression à une vitesse proche de la vitesse du son et à très haute température. La matière fondue se solidifie alors en un voile fibreux. Les filaments sont alors recueillis sur un tambour perforé tournant ou sur un tapis convoyeur.

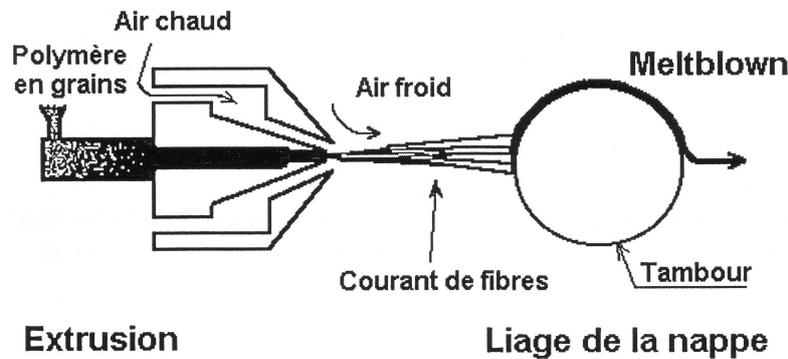


Figure I - 12 : Représentation schématique du procédé *meltblown*.

La turbulence de l'air assure une orientation isotrope des filaments. Selon la distance entre la filière et le collecteur, les filaments peuvent encore être visqueux lorsqu'ils atteignent le tambour ou le tapis, ce qui peut permettre d'obtenir en plus de l'enchevêtrement des filaments, un niveau de cohésion au sein de la nappe. Le vide effectué dans le tambour collecteur ou sous le tapis assure un meilleur effet de placage et d'orientation. Les produits obtenus présentent une structure fine et isotrope, de très faibles résistances en traction et à l'abrasion, et de grammages variant de 3 à 1000 g/m². Ces produits sont souvent utilisés dans des structures multicouches pour des domaines tels que la filtration ou l'hygiène. L'investissement est limité mais le contrôle du procédé est délicat et le coût en énergie élevé.

Les voies sèches et fondues représentent plus de 80 % de la production de non-tissés en Europe de l'Ouest. Cependant d'autres procédés commencent à voir le jour et recourent à l'emploi conjoint de deux ou plusieurs techniques de formation du voile. Un exemple est la combinaison voie fondue "*spun*" et fusion-soufflage où plusieurs voiles sont produits par chacune des méthodes puis assemblés (technologie *Spun/Meltblown/Spun*, SMS ou technologie *Spun/Meltblown/Meltblown/Spun*, SMMS).

2.2 CONSOLIDATION

La consolidation, ou liage des non-tissés, est une opération d'assemblage des fibres ou films par des procédés mécaniques, chimiques, ou physiques (chaleur et pression) et dont le but est d'améliorer la résistance des voiles obtenus. Le degré de liage sera déterminant pour l'étoffe en termes de ténacité, porosité, flexibilité et densité (épaisseur et volume). L'opération

de liage ou de consolidation est réalisée le plus souvent immédiatement après la réalisation de la nappe dans une séquence du procédé ou plus rarement ultérieurement après un stockage du produit sous forme de rouleaux. Trois types de consolidation existent principalement : le liage chimique (liage par adhésion), le liage thermique (consolidation par cohésion), et le liage mécanique (liage par friction). Dans certains cas, plusieurs méthodes de liage sont employées successivement afin d'améliorer les propriétés de l'étoffe. Les méthodes chimiques regroupent les dépôts de liants par imprégnation, pulvérisation, impression ou moussage ainsi que l'emploi de solvants qui visent à modifier ou dissoudre partiellement des fibres afin de les rendre adhésives. Les méthodes physiques combinent en général chaleur et pression pour souder les fibres entre elles à leur croisement ou selon une trame particulière. Enfin, les méthodes mécaniques de consolidation regroupent aiguilletage, couturage et hydroliage. Le choix d'une méthode de liage est lié à son coût et à la polyvalence du procédé, mais surtout aux propriétés désirées (absorption, ténacité, douceur, gonflant, pureté). Les considérations environnementales tant sur le processus de fabrication qu'en ce qui concerne le produit fini sont de plus en plus prises en compte lors du choix d'un procédé.

Le liage chimique consiste généralement en l'application d'un agent liant à l'état liquide. Il permet de créer des ponts de colles entre les fibres afin de donner la cohésion à la nappe fibreuse (Figure I - 13). La quantité de liant varie de 5 à 60 % massique. Actuellement, trois types d'agents liants sont principalement utilisés : les polymères et copolymères d'acide acrylique, les copolymères de styrène butadiène et les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle. Les systèmes utilisant des liants à base aqueuse sont généralement préférés mais d'autres systèmes comme les adhésifs en poudre, les mousses (permettant d'appliquer des liants avec peu d'eau et une forte concentration en matières solides), et dans certains cas, les liants en phase organique peuvent également être utilisés. L'application de ces liants peut se faire de multiples manières.

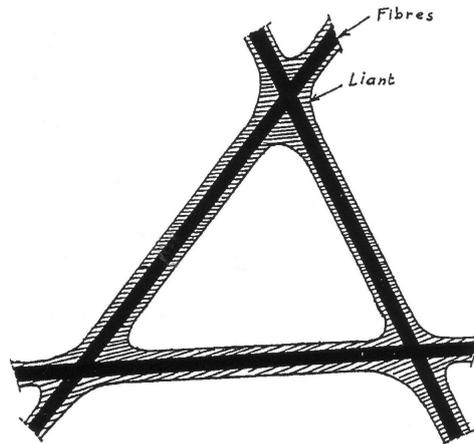


Figure I - 13 : Représentation schématique du liage des fibres par un liant chimique.

L'imprégnation (Figure I - 14) est une technique similaire aux techniques d'ennoblissement utilisées dans le textile traditionnel. La nappe ou voile passe dans un bain de liant (colle) et est ensuite essorée entre deux cylindres (rouleaux d'exprimage) qui homogénéisent et régulent la quantité de liant à incorporer dans la nappe. Ce type de liage est employé conjointement à des procédés de formation du voile qui nécessitent un liage rapide tels que le procédé par cardage et dans le cas d'applications qui demandent une ténacité, une rigidité et un recouvrement maximal des fibres.

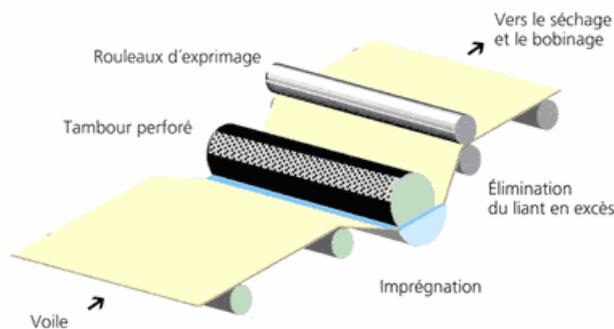


Figure I - 14 : Représentation schématique du liage chimique par imprégnation.

La pulvérisation consiste quant à elle à pulvériser une colle en surface du non-tissé. Les pistolets de pulvérisation sont similaires aux pistolets à peinture. Cette technique permet d'obtenir des produits souples qui sont liés uniquement en surface. Ce type de liage est employé lorsque l'application nécessite épaisseur ou gonflant.

Enfin, il existe 2 techniques d'impression, celle utilisant un rouleau gravé et celle utilisant un cadre rotatif. Ces techniques permettent de déposer des motifs de colle en surface du non-tissé. Dans le cas de rouleaux gravés (Figure I - 15), le non-tissé passe entre 2 rouleaux, un rouleau gravé et un contre rouleau lisse. Le rouleau gravé est en rotation et baigne dans un bain de colle, il emporte donc de la colle dans ces gravures. Une racle permet d'éliminer la

colle qui se dépose sur le cylindre aux endroits non gravés. Quand le rouleau gravé rencontre la nappe du non-tissé, la colle est déposée sur celle-ci.

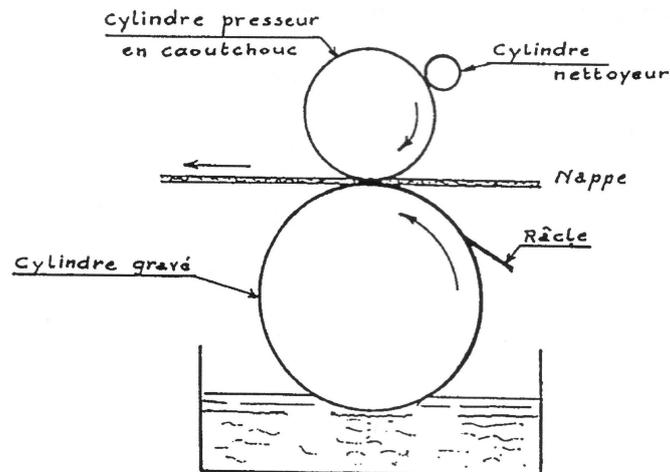


Figure I - 15 : Représentation schématique de l'impression avec un rouleau gravé.

Pour le cadre rotatif (Figure I - 16), la colle est déposée dans le cadre rotatif perforé. La colle passe à travers les perforations du cadre et est déposée sur la nappe sous forme de motifs.

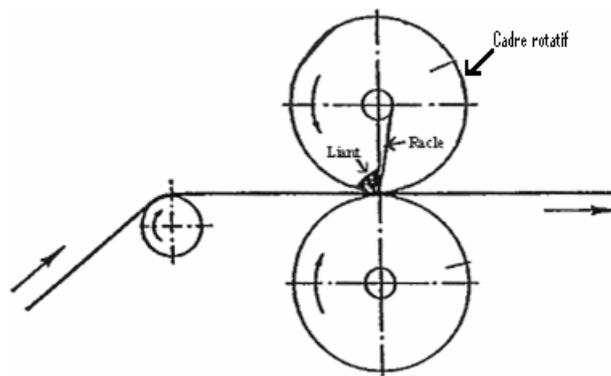


Figure I - 16 : Représentation schématique de l'impression avec un cadre rotatif.

Cette technique est utilisée lorsque le non-tissé doit présenter des motifs particuliers ou si des raisons fonctionnelles commandent de laisser jouer librement les fibres, sans trop les enduire. En effet, cette méthode ne lie pas les fibres du voile en profondeur.

Après avoir déposé le liant sur la nappe, l'ensemble est séché. Une étape de réticulation peut être ajoutée pour obtenir un gainage des fibres par la colle.

Le liage thermique, appelée aussi calandrage à chaud, met à profit les propriétés thermoplastiques de certaines fibres synthétiques pour créer la cohésion du voile par un échauffement contrôlé. Dans certains cas, on peut utiliser la fibre constitutive du voile pour effectuer le liage mais le plus souvent, une fibre à température de fusion plus basse, une fibre hétérophile (à double composante) ou encore une poudre thermofusible est utilisée. Elle est introduite dès la formation du voile. Les fibres adhésives fusibles sont commercialisées

depuis les années 1940 et les poudres depuis le milieu des années 1970. Les non-tissés liés thermiquement représentent aujourd'hui une grande part des non-tissés, trouvant des applications dans des procédés tels que le *spunbond* (mot à mot "filer - coller", la consolidation suit l'étape de filage), le *meltblown*, l'*airlaid*, les films texturés et le complexage de non-tissés. Ces procédés se sont beaucoup développés dans les années 90 pour des raisons de faible coût, d'absence de liant chimique, de développement de nouvelles fibres ou machines et d'amélioration des procédés et de la productivité. Les modes de liage thermique actuellement utilisent le chauffage par conduction, par convection ou encore par radiation.

Le mode de chauffage par conduction transmet la chaleur (généralement issue d'un gaz) par contact direct entre la voile et des calandres chauffantes (cylindres lisses ou gravés). Pour la plupart des applications, les cylindres sont gravés de façon à lier le non-tissé par points, ce qui lui permet de conserver une plus grande souplesse. Les cylindres lisses donnent des produits plus résistants mais aussi plus rigides. Les produits calandrés sont des produits fins, il n'est pas possible de consolider par calandrage des produits de grammage élevé. Le calandrage à chaud (Figure I - 17) est performant, il génère peu de pertes thermiques, mais les hautes pressions exercées par les cylindres ont tendance à détruire le gonflant de l'étoffe.

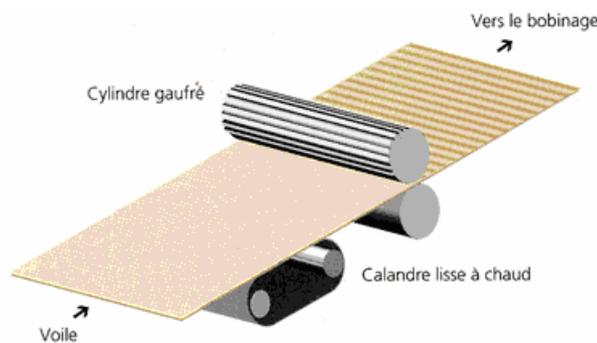


Figure I - 17 : Représentation schématique du calandrage à chaud.

Le chauffage par convection est la méthode la plus employée pour les non-tissés de grammage moyen ou élevé. Elle permet de garder le gonflant des non-tissés. Un tapis transporteur plat déplace la nappe à travers des fours à air. Une zone de refroidissement permet de fixer l'épaisseur du produit et surtout de le refroidir pour éviter de le bobiner à chaud. La vitesse de production et le temps de séjour dans le four sont adaptés à la longueur du four lors de sa conception.

Enfin, le chauffage par radiation tend à concentrer le liage en surface car la chaleur radiante ne peut pénétrer la nappe en profondeur en raison de l'écran constitué par les fibres. Pour des structures épaisses ou gonflantes cela produit une intensité de liage graduelle dans l'épaisseur

du produit. Les chauffages radiants sont utilisés dans les cas où l'on recherche un chauffage instantané et des zones de chauffage peu étendues.

Dans le cas du liage mécanique, le renforcement du voile provient de la friction des fibres qui résulte de leur enchevêtrement physique. Il existe trois types de liage mécanique : l'aiguilletage, le couture-tricotage ou la technologie Malivlies¹ et enfin l'enchevêtrement par jet d'eau.

L'aiguilletage peut s'appliquer à la plupart des fibres. Des aiguilles spécialement conçues pénètrent et traversent le voile, entraînant les fibres qu'elles mêlent et enchevêtrent (Figure I - 18). Des voiles de caractéristiques différentes peuvent être aiguilletés ensemble pour obtenir une gradation de propriétés, difficile à obtenir par d'autres moyens.

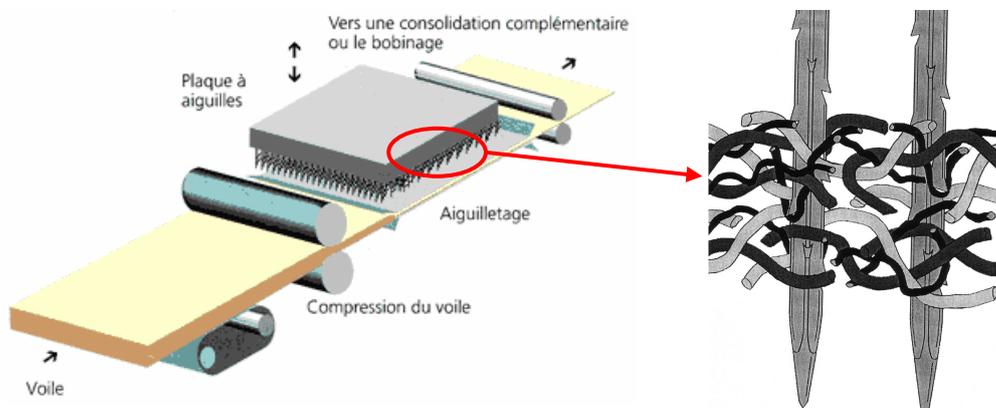


Figure I - 18 : Représentation schématique de la consolidation par aiguilletage.

Le degré de liage dépendra de la profondeur de pénétration des aiguilles dans la nappe, de la densité d'aiguilletage (nombre de coup d'aiguille par unité de surface) et du nombre de faisceaux de fibres créés par chaque pénétration (type d'aiguille et nombre de barbes² en action). Les applications actuelles sont vastes : automobile, couvertures, entoilage, filtration, géotextiles, isolation, revêtements de toiture, support d'enduction, tapis, tentures murales, matelassage³.

Le couture – tricotage ou piqûrage utilise des aiguilles et platines similaires à celles des machines de tricotage pour créer une liaison avec ou sans fil ajouté. Ces techniques, développées dès 1940 par la Tchécoslovaquie et l'Allemagne de l'est, ne sont pas toujours assimilées aux non-tissés mais peuvent l'être dans le cas où aucun élément n'est ajouté. Les

¹ Mali-(-mo, -pol, -vlies, -watt) : techniques consistant à produire des étoffes par couture-tricotage de nappes (fibres, fils, non-tissés).

² Barbe : encoche présente sur la section de travail d'une aiguille.

³ Matelassage : technique de construction d'un tissu consistant à intercaler une épaisseur de rembourrage, généralement du duvet ou de la bourre, entre deux matériaux maintenus solidaires par piqûre ou joints qui forment sur toute la surface du composite un dessin régulier.

aiguilles constituent alors un pseudo-fil à partir du voile. Pour réaliser la couture, il est nécessaire que la nappe de non-tissé soit constituée de fibres longues (entre 60 et 80 mm). Ces fibres sont accrochées par les aiguilles (Figure I - 19) pendant qu'elles traversent la nappe, et forment une petite mèche qui réalisera le point de couture. Les étoffes obtenues trouvent des applications en équipement de la maison, vêtement de sport, filtration, emballage et enduction.

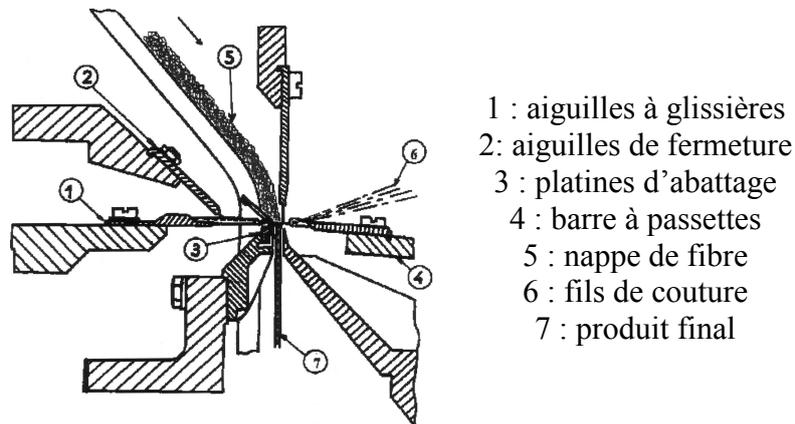


Figure I - 19 : Représentation schématique du couturage.

L'enchevêtrement par jet d'eau est une technique appliquée aux voiles cardés ou formés par voie humide, mais aussi à ceux obtenus par voie fondue. La nappe fibreuse, placée sur un tambour reçoit des jets d'eau provenant de buses disposées dans des rampes (Figure I - 20). Le liquide projeté en jets très fins pénètre la nappe, déplace les fibres et provoque par des mouvements tourbillonnaires l'entrecroisement et l'interconnexion des fibres. Ce liquide est aspiré par des boîtes fixées sous le tambour et est recyclé après filtration. La disposition et le réglage des jets permettent d'obtenir une grande variété de textures. La pression des jets détermine dans une large mesure la résistance du matériau obtenu, mais la conception de base de l'équipement joue aussi son rôle. La surface de l'écran déterminera l'aspect de l'étoffe (lisse ou à motifs).

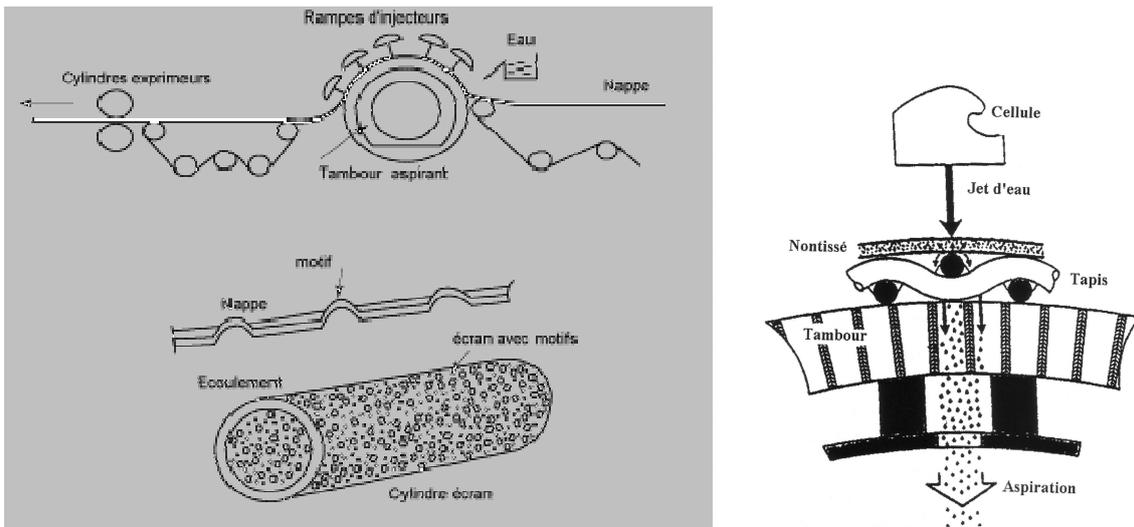


Figure I - 20 : Représentation schématique du liage jet d'eau.

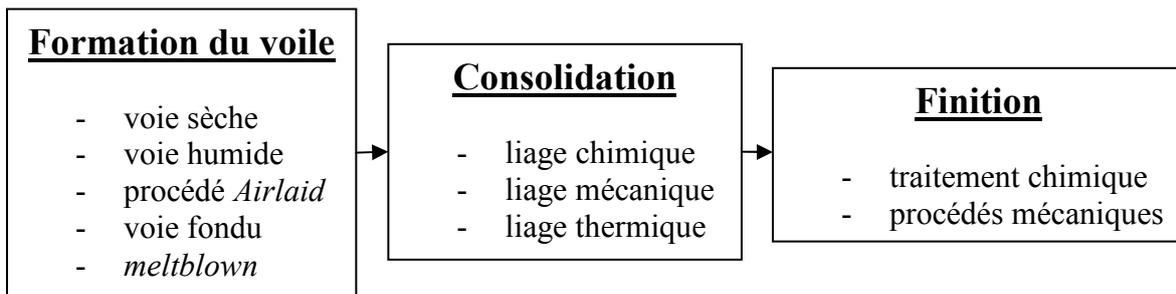
Les caractéristiques générales des produits hydroliés sont un toucher "très textile" (douceur, drapé, gonflant), des propriétés mécaniques (ténacité, allongement, abrasion), une bonne absorption (vitesse et rétention) et une certaine pureté (les additifs de liage et de fabrication n'existent pas). Commercialisées depuis les années 1970, ces étoffes trouvent des applications en entoilage, literie, compresses, support d'enduction, recouvrement de toitures, essuyage, champs opératoires, casaque de chirurgien,...

2.3 FINITION

La dernière étape de fabrication des non-tissés consiste en la finition dont le but est de donner aux non-tissés des propriétés finales spécifiques : esthétiques ou fonctionnelles. Un grand nombre de traitements chimiques (enduction, impression, flochage¹, teinture) ou de procédés mécaniques peuvent être utilisés. Ainsi, les non-tissés peuvent être rendus hydrophobes, ignifuges, poreux, antistatiques, absorbants, conducteurs, perméables à l'air... Les non-tissés peuvent également être combinés à d'autres matières dans le but d'élaborer des produits complexes.

Ainsi, est-il possible de résumer le procédé de fabrication d'un non-tissé par le schéma suivant :

¹ Flochage : technique d'ornementation d'étoffe par laquelle un adhésif est appliqué sur l'étoffe entière. Des fibres très courtes sont projetées sur le support par saupoudrage, par air forcé ou par attraction électrostatique. Dans l'impression, les fibres adhèrent seulement sur les parties imprimées et sont éliminées des surfaces non imprimées par action mécanique.



Le procédé le plus largement utilisé est le procédé *spunbond* (formation du voile par voie fondue suivie d'une consolidation par liage thermique) en raison de son faible coût. Le procédé qui nous intéresse dans le cadre de cette étude utilise la voie sèche (cardage) pour former le voile et le liage est effectué par aiguilletage. Ainsi, le traitement ignifuge peut être réalisé soit en amont du procédé (en rendant la fibre intrinsèquement ignifuge) soit par traitement chimique au cours de la finition.

Analysons dans une troisième partie, les différents procédés d'ignifugation des matériaux polymères et en particulier celle concernant le PP.

3 IGNIFUGATION ET NON-TISSES

3.1 GENERALITES DE L'IGNIFUGATION

En dépit de nombreux avantages, les matières plastiques, de par leur nature organique, constituent un véritable danger en cas d'incendie^[18]. Les statistiques récentes sur les pertes humaines et économiques provoquées par le feu sont sans équivoque : chaque année, dans l'union Européenne, 4 000 personnes trouvent la mort et 80 000 sont blessées^[19]. Aux Etats-Unis, un incendie se déclare toutes les 17 secondes^[20]. Environ 75 % des incendies concernent le bâtiment, les pertes humaines associées sont de 3 500 morts et de 22 000 blessés et le coût direct des incendies s'élève à 10 milliards US \$ (soit environ 0,15% du Produit Intérieur Brut des USA). Par ailleurs, outre ces chiffres, de nombreuses catastrophes hantent la mémoire collective, tel l'incendie du tunnel sous le Mont Blanc dans lequel 42 personnes ont trouvé la mort.

La problématique feu constitue donc un véritable enjeu, à la fois économique et sécuritaire, pour la société. La recherche de solutions permettant de limiter l'inflammabilité des matériaux polymères revêt une importance considérable. Les premiers procédés d'ignifugation^[21] datent du 17^{ème} siècle avec le traitement de tenture de théâtres parisiens en 1638 et le tissage de matériaux textiles pour vêtements "incombustibles" à Oxford la même

année. Cependant le processus de naissance et de développement du feu n'est connu que depuis le 19^{ème} siècle. L'ignition survient lorsqu'une source de chaleur (une résistance chauffante, une flamme...) est mise en présence d'un produit inflammable et d'un comburant. Pour qu'un tel phénomène se produise, il est nécessaire que la quantité de chaleur fournie à un matériau soit suffisante pour entraîner la rupture de liaisons chimiques en son sein, générant ainsi des produits volatiles qui vont pouvoir jouer le rôle de carburant. Ces fragments réagissent en phase gaz de manière exothermique avec l'oxygène de l'air libérant ainsi de la chaleur. Une partie de celle-ci peut être rétrocedée à la phase condensée (le matériau) par des processus radiatifs ou convectifs, entraînant l'entretien de la combustion. Ce processus est schématisé dans la Figure I - 21.

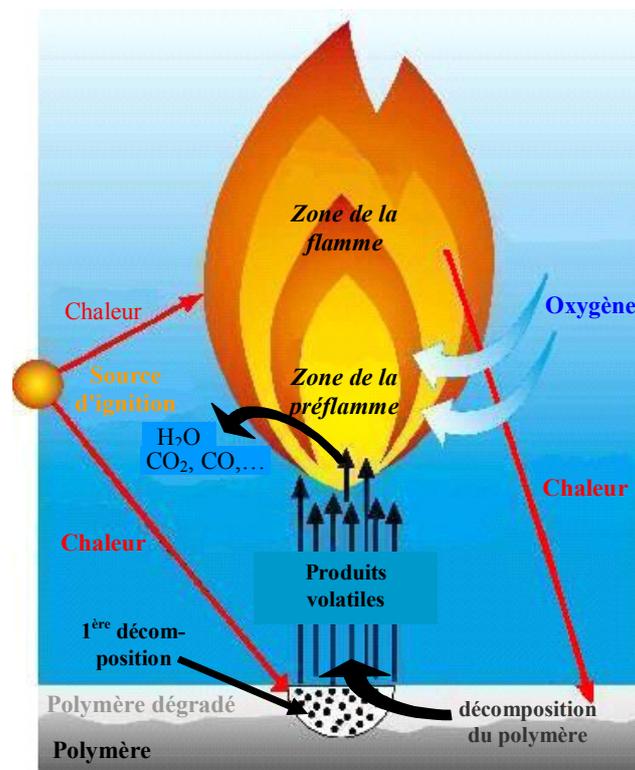


Figure I - 21 : Processus de combustion.

Lors de la combustion du matériau, on distingue : la phase gaz où se forment les produits oxydés (oxydes de carbone, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques) mais aussi les suies, et autres gouttelettes de produits organiques résultant de l'oxydation, et la phase condensée où ont lieu les phénomènes de dégradation thermique, de fusion, de réticulation, de carbonisation, d'encapsulation de gaz, d'hydrolyse, de diffusion d'oxygène, mais aussi les phénomènes de gouttage, d'accumulation de matériau superficiel...

La tenue au feu des matériaux peut être améliorée en augmentant la résistance à l'ignition ; en réduisant la propagation de la flamme (par dilution des gaz combustibles et/ou

du comburant obtenue par décomposition d'un composé libérant un gaz inerte pendant la combustion, tel que H_2O , CO_2 , NH_3 ,...); en modifiant le régime de flamme par émission au sein de la phase gaz d'espèces radicalaires, qui jouent le rôle d'agents de terminaison des réactions radicalaires en chaîne responsables de l'entretien de l'incendie; ou encore en abaissant le flux de chaleur émis lors de la combustion par diminution de la vitesse de libération en phase gaz d'espèces inflammables et/ou par diminution du pouvoir calorifique du mélange résultant de la dégradation du matériau. Cette baisse de pouvoir calorifique peut être obtenue par modification de la composition des produits de dégradation du matériau.

Pour obtenir de tels effets, deux voies s'offrent à nous^[22-25]. Il est possible, d'une part de modifier le monomère et/ou le polymère par greffage de fonctions spécifiques réactives. Cette voie, bien que très efficace, est en général très coûteuse et reste par conséquent peu employée. Une autre solution consiste à ajouter au cours de la synthèse, de la mise en œuvre ou de la mise en forme du polymère des ignifugeants plus communément appelés agents retardateurs de flamme (FR). Cette orientation est beaucoup plus simple et moins coûteuse et sera envisagée dans le cadre de cette étude. Les agents FR communément employés agissent par voies chimiques et/ou physiques, dans la phase condensée et/ou dans la phase gaz. Le Tableau I - 4 donne un schéma simplifié des modes d'actions qui ont pu être inventoriés et des additifs pouvant agir suivant ces modes.

Tableau I - 4 : Principaux modes d'action des agents ignifugeants^[22].

Mode d'action	Ignifugeants
<i>Phase Condensée</i>	
1. Dégradation endothermique de l'agent retardateur de flamme	Hydroxydes métalliques
2. Dilution	Substances inertes (talc, $CaCO_3$...)
3. Formation d'un bouclier thermique limitant l'apport d'énergie par la flamme	Systèmes intumescents, céramisants ou vitrifiants
<i>Phase Gaz</i>	
1. Inhibition radicalaire	Dérivés halogénés, phosphorés, Sb_2O_3
2. Dilution provoquant l'abaissement de la température de la flamme	Produits libérant CO_2 , H_2O ...

En 2003, les additifs halogénés représentent une large part du marché^[26] aussi bien en Europe (22 % de la consommation annuelle d'agents FR (Figure I - 22)) qu'aux USA (20%)^[23]. En général, les composés halogénés aliphatiques ou alicycliques sont plus efficaces que les aromatiques. Ils peuvent être utilisés seuls ou en association avec le trioxyde d'antimoine ou encore avec des composés phosphorés^[27]. Les composés bromés présentent les meilleures performances^[28]. Cette efficacité est liée à leur facilité à libérer de l'acide bromhydrique (HBr). La variété des additifs est très grande et le choix doit être adapté au polymère. Ces agents FR possèdent cependant un lourd handicap : ils sont suspectés d'émettre

vers 600°C des composés hautement toxiques tels que des dérivés de la dioxine ou du benzofurane^[29, 30]. Ceci pose évidemment un problème en termes de recyclage, étape clé dans la vie d'un polymère. De plus, lors d'un incendie, des fumées opaques et corrosives sont émises ce qui entraîne un risque pour l'homme et une destruction du matériel environnant. Des soupçons se posent également sur l'effet des composés bromés sur l'environnement. Ainsi, des perturbations chroniques de la reproduction des saumons de la Baltique^[31] ont été mises en évidence et éventuellement corrélées à la présence de composés bromés. Parallèlement des chercheurs suédois ont décelé des quantités, certes faibles, de ces composés dans l'organisme humain et même dans le lait maternel. Certains des dérivés bromés, notamment les éthers de penta-bromodiphényl, d'octa-bromodiphényl et de deca-bromodiphényl font l'objet de rapports d'évaluation de risques pour la santé humaine et l'environnement^[32, 33]. La *directive 2002/95/EC* adopté par le parlement européen contient une liste de substances à proscrire de l'équipement E&E à partir du 1^{er} juillet 2006^[34]. Elle inclue le biphenyl polybromé, ainsi que les éthers de diphenyl octabromé et pentabromé. L'exclusion du Deca-BDE des composants électriques et électroniques est en cours de discussion^[35].

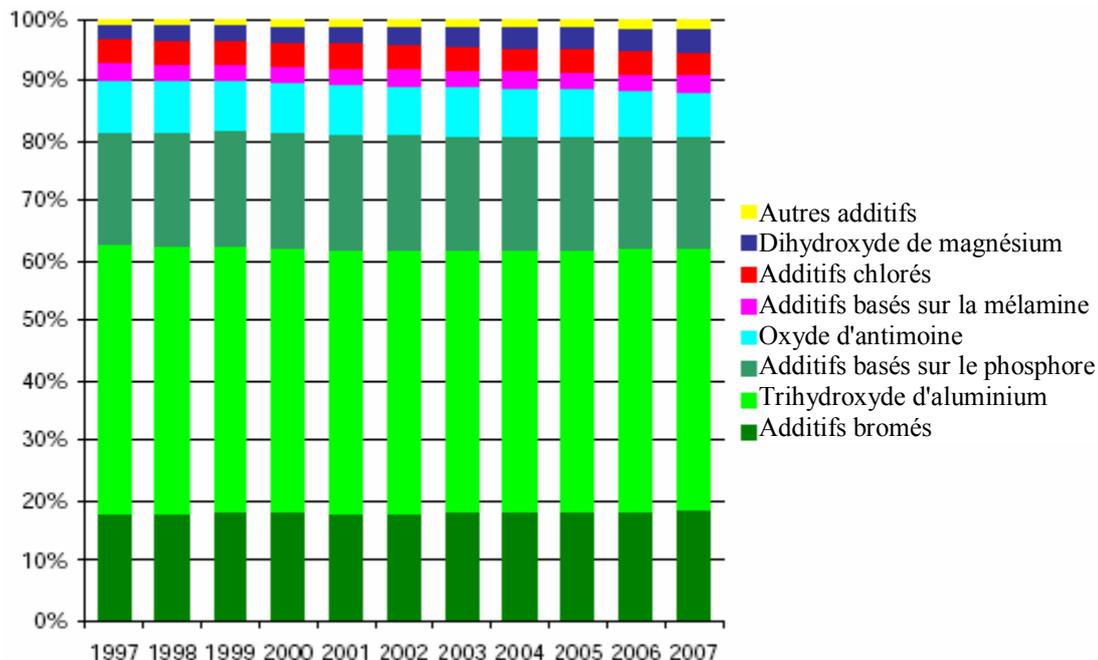


Figure I - 22 : Marché des additives "retard au feu" en Europe de 1997 à 2007(prévision pour 2004-2007)^[36].

Une autre solution pour ignifuger un matériau consiste à introduire dans le polymère des charges inorganiques hydratées de type hydroxydes métalliques^[37-39] et en particulier de l'hydroxyde d'aluminium (55% de la consommation annuelle d'agents FR aux USA et 44% en Europe pour l'année 2003). Ces systèmes vont lors de leur dégradation développer une ou

plusieurs réactions endothermiques. De plus, une partie de la chaleur susceptible d'être rétrocedée au polymère vierge va ainsi pouvoir être utilisée pour la dégradation de l'hydroxyde métallique : l'eau libérée va pouvoir agir en phase gaz par dilution. Un effet barrière a également été mis en évidence. Une couche céramisante protectrice se forme à la surface de l'échantillon après combustion^[40]. Pour être efficaces, ces composés doivent être utilisés en très grandes quantités, souvent supérieures à 60% en masse, ce qui va entraîner une diminution importante des propriétés intrinsèques et en particulier des propriétés mécaniques du matériau et ainsi limiter les domaines d'applications. Actuellement, les procédés d'ignifugation utilisant les hydroxydes métalliques trouvent une application importante dans le domaine de la câblerie.

Le concept d'intumescence est une autre voie possible dans le domaine de l'ignifugation des matériaux. Lorsqu'un matériau intumescent est soumis à un flux de chaleur, il développe en surface un bouclier carboné (Figure I - 23), plus communément appelé *char*. Son rôle est de limiter les transferts de chaleur et de matière (diffusion d'oxygène vers le polymère, alimentation de la flamme en fuel) entre la flamme et le polymère.

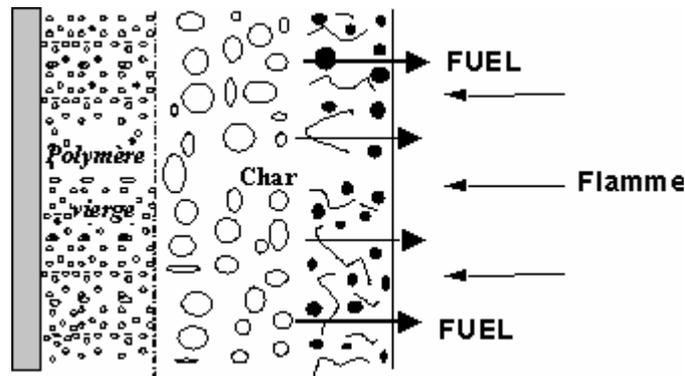


Figure I - 23 : Modèle de dégradation d'un matériau intumescent.

Ce concept a, dans un premier temps, été appliqué à des revêtements^[41] de type peinture mais a très vite été élargi aux matrices polymériques^[42]. Les formulations intumescentes contiennent en général trois ingrédients :

- une source acide, des sels d'acide phosphorique, tels le phosphate d'ammonium et le polyphosphate d'ammonium, qui libèrent de l'acide,
- un agent source de carbone, généralement un composé polyhydrique,
- un agent gonflant, des composés telles la guanidine et la mélamine qui, sous l'effet de la température, libèrent en grande quantité des produits non combustibles tels que l'ammoniac (NH_3) ou le dioxyde

de carbone (CO₂), ce qui va permettre l'expansion du revêtement carbonné.

Les formulations intumescents vont en général contenir un composé appartenant à chacune des classes, cependant, des composés peuvent remplir plusieurs fonctions. Le polyphosphate d'ammonium, par exemple, peut à la fois jouer le rôle de source acide et d'agent gonflant. D'autre part, l'association des trois ingrédients ne conduit pas nécessairement au phénomène d'intumescence. Il est en effet nécessaire que les processus chimiques et/ou physiques conduisant à la formation du bouclier carbonné se déroulent dans une séquence appropriée tandis que la température augmente.

Différentes entreprises se partagent le marché des additifs FR (Figure I - 24 a) et le choix de tel additif se fera en fonction de ses capacités à ignifuger mais aussi en fonction de son prix (Figure I - 24 b).

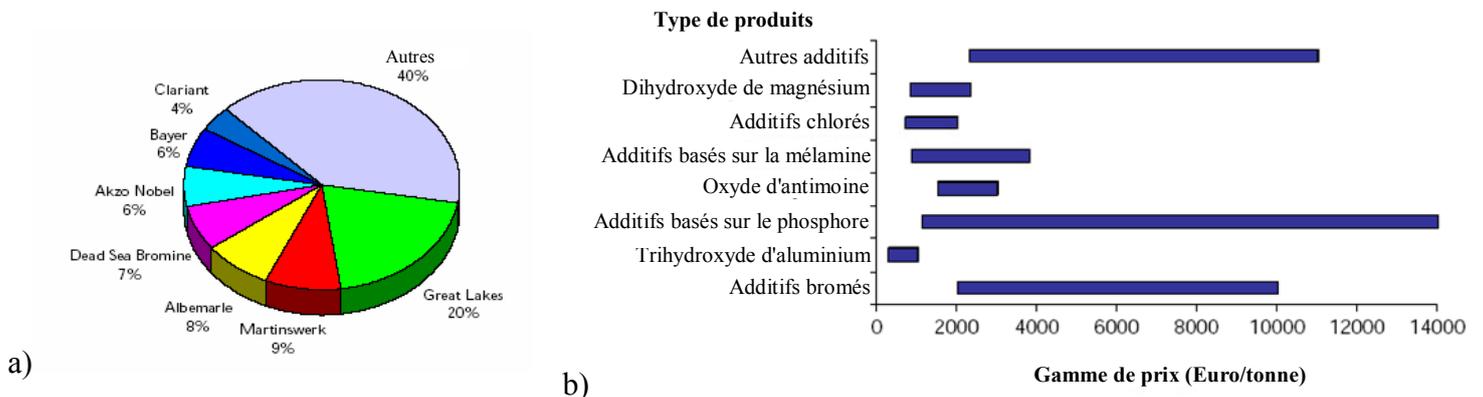


Figure I - 24 : Principaux vendeurs d'additifs ignifugeants et gamme de prix des additifs^[36].

Si nous focalisons notre attention sur les applications textiles, nous pouvons emprunter à Tesoro^[43] la description du textile non inflammable "idéal": il ne doit pas entretenir la combustion (auto-extinguible) ; ces propriétés à l'usage, au lavage ou au nettoyage ne doivent pas être modifiées ; le textile ne doit différer ni par les propriétés d'aspect, ni par les performances spécifiques des tissus acceptés ; et enfin le traitement ignifuge ne doit être ni toxique, ni allergénique ou encore irritant, le tout avec un supplément de prix modéré. Perrot^[44] a ajouté à cette longue liste que les fibres doivent en plus se travailler aussi bien que les fibres existantes. Dans le domaine des non-tissés, le traitement ignifuge peut être obtenu soit lors de l'étape de finition, soit par modification de la fibre. Ces deux voies d'ignifugation utilisent les additifs précédemment présentés (additifs halogénés, hydroxydes métalliques^[45], composés phosphorés, systèmes intumescents...).

3.2 IGNIFUGATION LORS DE LA FINITION

Le premier moyen d'obtenir des non-tissés ignifuges est d'apporter cette fonction par enduction de formulations ignifuges lors de l'étape de finition. Gay-Lussac a étudié en 1821 l'ignifugation du lin et du chanvre sous l'aval de Louis XVIII^[46]. Il obtint une résistance au feu en utilisant du polyphosphate d'ammonium, du chlorure d'ammonium et du tétraborate de sodium. Durant la seconde guerre mondiale apparaît le premier système ignifugeant durable composé d'oxyde d'antimoine et d'un composé organique chloré^[47]. Depuis 1950, la plupart des traitements ignifuges de finition, qui ont été développés, utilise la modification chimique de la cellulose par des produits phosphorés ou le dépôt d'une résine polymérique ignifuge (polymère contenant du phosphore par exemple). La formulation ignifugeante est dépendante de la nature de la fibre même si elle est principalement basée sur six éléments : le phosphore, l'antimoine, le chlore, le brome, le bore et l'azote. Occasionnellement l'arsenic, le titane, le bismuth, le plomb, le zinc, le molybdène sont utilisés. Les composés phosphorés apparaissent être les additifs les plus efficaces dans le domaine du textile.

Les traitements de finition ignifuges peuvent être classés selon leur durabilité au lavage à sec ou non : temporaire ou non permanent, semi-permanent ou encore permanent. Les finitions temporaires ou non permanentes^[48] sont surtout utilisées pour les textiles cellulosiques. Elles sont à base de matériaux inorganiques comme le phosphate de diammonium, les sulfamates d'ammonium, les alkyl phosphate d'ammonium, les composés inorganiques bromés, le tétraborate de sodium, l'acide borique... Ce dépôt est généralement effectué en phase aqueuse par enduction. L'ignifugation est satisfaisante jusqu'au premier lavage à l'eau. Les polyphosphates d'ammonium sont utilisés principalement en combinaison avec des composés azotés et un agent source de carbone. Les composés organiques phosphorés, comme des phosphonates de pentaérythritol, sont généralement utilisés et jouent à la fois le rôle de source acide et de source de carbone. La résine de finition peut également jouer aussi le rôle d'agent carbonisant^[49]. La solubilité des polyphosphates d'ammonium dans l'eau (partielle ou totale) peut être améliorée par des techniques d'encapsulation en vue d'améliorer la durabilité du traitement^[50, 51]. Des composés à base de silicium peuvent également être utilisés comme agent de synergie avec le polyphosphate d'ammonium^[52].

La catégorie des semi-permanents concerne les traitements qui tiennent de 3 à 5 lavages. Elle concerne généralement les composés de type cyanamide^[53].

Enfin dans le cas des traitements permanents, une modification chimique des fibres ou le dépôt d'un matériau insoluble sur les fibres est effectué. Le matériau insoluble peut être notamment un mélange de résine et d'hydroxydes métalliques (trihydroxyde d'aluminium, dihydroxyde de magnésium, carbonate de magnésium et/ou borates de zinc ou de calcium) appliqué par enduction d'envers^[45].

3.3 IGNIFUGATION DE LA FIBRE

Le développement de fibres intrinsèquement ignifuges peut être envisagé de différentes façons : soit avant de procéder à la fabrication de la fibre en dispersant dans le polymère des additifs retard au feu (FR) ou en copolymérisant le monomère de base à un monomère fonctionnalisé, soit en greffant directement sur la fibre des fonctions spécifiques par des technologies telles que le plasma.

L'additif FR peut être incorporé dans la fibre, sous forme de dispersion. Par exemple, certaines fibres acryliques contiennent de l'oxyde d'antimoine^[44] ; des fibres de viscose sont ignifugées par des composés organiques contenant du phosphore, du brome^[44]... L'ajout de cette charge au polymère constituant la fibre va plus ou moins modifier les propriétés initiales de celle-ci et la permanence du traitement n'est pas toujours parfaite vis-à-vis des lavages ou du nettoyage à sec. On retrouve ainsi en partie les difficultés que doit surmonter l'ignifugation en bain. Il existe cependant sur le marché des fibres pouvant donner satisfaction dans de nombreux cas. A titre d'exemple le tris(tribromoneopentyl)phosphate^[54] permet d'atteindre des propriétés retard au feu satisfaisante à un taux de charge de 3 à 5 % et ne présente pas d'interactions avec les stabilisants UV, permettant ainsi le développement de fibres de PP ignifuge. A l'heure actuelle, les retardateurs de flamme à base de phosphore ne trouvent pas d'application dans le domaine de l'ignifugation de fibres de PP.

Des fibres de PP incorporant des nanocharges de TiO_2 ^[55] ou d'argent^[56], des céramiques^[57] ou encore des zéolithes^[57] ont été développées mais ne présentent pas de propriété retard au feu.

Une autre solution pour ignifuger une fibre dans la masse consiste à utiliser un polymère intrinsèquement ignifuge. La copolymérisation du propylène avec des composés halogénés (par exemple l'acrylate de pentabromobenzyle) peut ainsi être envisagée. Malheureusement de tels procédés réduisent les propriétés mécaniques du polymère et ne permettent pas la fabrication de fibres^[58]. Enfin, des procédés de greffages^[59], consistant à fixer chimiquement sur une fibre existante des fonctions appropriées, peuvent être envisagés.

La permanence est bonne, mais les propriétés mécaniques de la fibre résultante sont affaiblies. Ces techniques semblent pouvoir se développer à condition que leur prix reste acceptable.

3.4 IGNIFUGATION DU PP

Les formulations ignifugeantes du polypropylène ont été établies depuis les années 40 et le premier brevet est probablement celui de Blatz^[60] en 1964 qui incorpore au polypropylène un composé halogéné (1,2-dibromo-4-(α,β -di-bromoethylcyclohexane) et un oxyde métallique (Sb_4O_6). D'autres exemples de dérivés halogénés utilisés dans le PP sont l'oxyde de decabromodiphényle (DBDPO), le dodecachloropentacyclo-octadeca-7,15-diène, le bis(2,3-dibromopropylether de tetrabromobisphenol A), le phosphate de tris(tribromoneopentyl), le tris-2,3-dibromopropylisocyanurate, l'éthylène de bis-dibromobornanedicarboximide,... Ces additifs doivent être utilisés à 30 ou 40 % massique pour permettre l'obtention d'un classement V0 au test UL94 s'ils sont utilisés sans agents de synergie, ce qui les rend inapplicables à la fabrication de fibres. De plus, outre les problèmes liés à la toxicité des composés halogénés, les stabilisants UV présents dans le PP ont une action antagoniste sur les ignifugeants halogénés. Ces stabilisants, généralement des amines à encombrement stérique, sont désactivés par la présence d'acide (HBr par exemple) et lors de la présence de composés bromés ignifugeants elles réagissent de façon exothermique pour former l'hydrure de brome^[61, 62]. Les additifs chlorés, tels que les paraffines chlorées, sont également utilisées pour ignifuger le PP. En mélange avec de l'oxyde d'antimoine, ces paraffines permettent d'atteindre le classement V0 au test UL94.

Les additifs phosphorés posent un problème de compatibilité lorsqu'ils sont incorporés au PP. L'encapsulation des polyphosphates permet d'ajuster leur polarité et ainsi améliore la compatibilité avec le polymère^[23]. Le taux de charge devant être utilisé pour atteindre un niveau de performances satisfaisant (10-15%) est un peu élevé pour envisager leurs applications dans le domaine des fibres. Des essais d'extrusion réactive ont permis de synthétiser des systèmes intumescents^[63] à base de phosphate de mélamine et de pentaérythritol. Le PP présente une bonne compatibilité avec ces systèmes résistants à l'eau et les propriétés mécaniques s'en trouvent très peu modifiées^[63]. L'addition de composés à base de silicium à un système intumescent améliore les propriétés retard au feu du système (carbonisation et capture de radicaux)^[52, 64, 65].

Plus récemment, l'influence de nanoadditifs sur les propriétés thermiques et feu de polymères a fait l'objet de l'attention de la communauté scientifique. Des études^[66-70]

suggèrent que la présence de ces nanocharges peut améliorer les propriétés retard au feu des polymères. A titre d'exemples, l'ajout de montmorillonites modifiées^[71], l'oxyde d'antimoine^[72], ou encore de siloxanes de bore^[64] et de nanotubes de carbone^[73]. En particulier, les argiles modifiées avec un composé organique sont efficaces à faible taux de charge (5% et moins). Le cation échangé de la montmorillonite est le sodium Na^+ . Le remplacement se fait avec un produit suffisamment organophile pour permettre l'incorporation de l'argile hydrophile à la matrice polymère. Les sels d'ammonium^[74] ou de phosphonium^[75] sont généralement utilisés avec une chaîne carbonée de 14 ou 16 carbones. Après mélange dans la matrice polymère, différentes structures de nanocomposites peuvent être obtenues : la forme intercalée et la forme exfoliée. Dans la première forme, les argiles gardent leurs feuillets ordonnés entre eux. Par contre, dans la seconde forme, les feuillets de l'argile sont complètement séparés. Cette dernière forme donne un accroissement des propriétés mécaniques^[58], tandis que la forme intercalée semble donner les meilleures performances anti-feu^[58]. L'ajout dans le polypropylène de 2% de silicates intercalés permet une baisse du débit calorifique d'environ 1000 kW/m² (de 1500 kW/m² pour le polypropylène à 450 kW/m² pour le nanocomposite)^[76]. Actuellement, il n'y a pas de polypropylène nanocomposite vendu commercialement, mais les sociétés Nanocor Inc. (fabricant de nanoargile) et Gitto Global Corporation (compounder) ont déclaré s'intéresser au développement de polyoléfines ignifugées par les nanotechnologies.

4 CONCLUSION

Ainsi nous avons vu que le PP est utilisé largement dans différents domaines dont l'industrie textile. Malheureusement ce polymère n'est pas intrinsèquement ignifuge, propriété requise pour certains domaines (transport, bâtiment). Cependant, dans les applications de non-tissés de PP, des procédés existent, notamment lors de l'étape de finition, pour rendre ignifuge les non-tissés de PP. L'ignifugation du PP est actuellement principalement basée sur les additifs halogénés (brome et chlore), source principale d'intoxication lors d'incendie. La stratégie retenue dans le cadre de cette étude consiste donc à mettre en œuvre des systèmes retardateurs de flamme sans additifs halogénés lors de différentes étapes du procédé de fabrication de non-tissés de PP. Les traitements d'ignifugation retenus sont le traitement en masse (ajout du système FR lors de l'extrusion de la fibre de PP) et deux traitements de surface, l'enduction d'envers (le système FR enduit au dos du non-tissé) et l'imprégnation (le système FR enduit la totalité des fibres du non-tissé).

Suite à cet état de l'art sur les non-tissés de PP et leur ignifugation, nous allons nous intéresser aux différentes matières premières et à la mise en œuvre des différents produits (extrusion, imprégnation et enduction d'envers), ainsi que leurs caractérisations.

1. Duval, C., *Polypropylènes*. Techniques Ingénieurs. **AM3 320**.
2. Ballice, L. and R. Reimert, *Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of PP and atactic PP and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis*. Chemical engineering and processing, 2002. **41**(4): p. 289-296.
3. Bockhorn, H., A. Hornung, U. Hornung, and D. Schawaller, *Kinetic study on the thermal degradation of PP and PE*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999. **48**(2): p. 93-109.
4. Einsele, U., W. Koch, and H. Herlinger, *Development of heat when textiles burn in air*. Melliand Textilberichte, 1984. **65**(3): p. 200-206.
5. CRCI-ARIST-Champagne-Ardenne, *La fabrication des non-tissés*. CCI Textiles Techniques Info, 2004. <http://www.champagne-ardenne.cci.fr/fr/textile/non-tisse.pdf>.
6. Deraton, D., *Nontissés*. 2000. <http://nontisses.estit.fr/form/form.htm>.
7. E.I.F., *Le spécialiste du non-tissé*. 2002. http://www.eif-nontisse.com/corp_savoir_prod.php.
8. EDANA, *Non-tissés*. 2003. <http://www.edana.org>.
9. Europole-fibres-association, *Les fibres végétales matière première renouvelable pour l'industrie et le bâtiment*. <http://www.barsuraube.net/europole-fibres/index.htm>.
10. Normand, X., *Formation - les non-tissés: de la fibre aux produits fonctionnalisés*. 2004, IFTH: Lille.
11. Bhat, G.S. *Structure and properties of nonwoven fabrics for coating applications*. in *PLACE Conference*. 2002. Boston, MA, United States: TAPPI Press, Atlanta, Ga.
12. Kumar, J., A.A. Vaidya, and K.V. Datye, *Flame retardant textiles of synthetic fibres - I. Man-Made textiles in India, 1980*. **23**(12): p. 617-622.
13. INDA. www.inda.org/about/history.htm.
14. Smith, D.K. *Nonwovens markets and marketing in the 21st century*. in *7th annual tandec conference*. 1997. Knoxville.
15. Shariq, K. *Nonwovens markets: a global overview*. in *7th annual Tandec Conference*. 1997. Knoxville.
16. EDANA, *Nonwoven Statistics 1998*. 1998.
17. Peckstadt, J.P., *Marketsperspektiven der europäischen Vliesstoffindustrie*. ITB-Vliesstoffe-Technische Textilien, 1999. **4**: p. 8-13.
18. Irvine, D.J., J.A. McCluskey, and I.M. Robinson, *Fire hazards and some common polymers*. Polymer Degradation and Stability, 2000. **67**(3): p. 383-396.
19. *Alliance pour la sécurité Incendie du Consommateur en Europe*. <http://www.acfse.org>, 2001.
20. BSEF, *Bromine Science and Fundamental Forum*. 2001. <http://www.bsef.com>.
21. LeBras, M., *Etude du processus retardateur de flamme induit par la carbonisation ablatif de matériaux polymères - Application aux matériaux intumescents - Modélisation, étude prospective et perspectives*. 1997, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille.
22. Delobel, R. *L'ignifugation: les différentes stratégies*. in *Actes du 6ème Congrès Européen sur l'ignifugation des Matériaux Polymères*. 1997. Lille.
23. Specialchem. <http://www.specialchem.com>.
24. Brossas, J., *Retardateurs de flamme*. Techniques de l'Ingénieur. **AM 3 237**.
25. Brossas, J., *Fire retardance in polymers: an introductory lecture*. Polymer Degradation and Stability, 1989. **23**(4): p. 313-325.
26. Troitzsch, J., M. LeBras, and S. Bourbigot, *International plastic flammability handbook - fundamentals*. 2000, New York: Hanser Publication.

27. Weil, E.D. Kuryla et Papa Eds ed. Vol. 13. 1978, New York: Marcel Dekker Publication.
28. BSEF, *Présentation des retardateurs de flamme bromés*. <http://www.bsef.com/presentation.html>.
29. Mennear, J.H. and C.C. Lee, *Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: literature review and health assessment*. Environmental Health Perspectives, 1994. **102**(Suppl. 1): p. 265-274.
30. Weber, L.W.D. and H. Greim, *The toxicity of brominated and mixed-halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: an overview*. Journal of Toxicology Environmental Health, 1997. **50**(3): p. 195-215.
31. TV-links-Europe. http://www.tvlink.org/environment/fr/info/video/main_v09.htm.
32. EFRA, *Summary of status of EU risk assessment of flame retardants*. 2002.
33. EFRA, 2002. http://www.cefic-efra.com/pdf/1202/EFRA_sum_Risk_2002.pdf.
34. European-Parliament, *Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment*, in Directive 2002/95/EC. Council of 27 January 2003.
35. European-Brominated-Flame-Retardant-Industry-Panel. <http://www.ebfrip.org/>.
36. Frost&Sullivan, *Etude de marché des additifs ignifugeants*. 2003.
37. Nicco, A. in *2ème Colloque Francophone sur l'Ignifugation des Polymères*. 1987. USTLFA.
38. Gal, E., A. Pal, J. Rychly, and K. Tarapcikova, *Mechanism of aluminum and magnesium hydroxide action in halogen-free fire retardant polymer composites*. Flame Retardant 90. 1990, London, UK: Elsevier Publication. 134-142.
39. Carpentier, F., S. Bourbigot, M. LeBras, and R. Delobel, *Rheological investigations in fire retardancy: application to ethylene-vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide/zinc borate formulations*. Polymer International, 2000. **49**(10): p. 1216-1221.
40. Carpentier, F., *Procédés de formulation de polymères hautement chargés: application à un copolymère éthylène-acétate de vinyle*. 2000, USTL (Lille1): Villeneuve d'Ascq.
41. Vandersall, H.L., *Intumescent coating systems, their development and chemistry*. Journal of Fire & Flammability, 1971: p. 97-140.
42. Montaudo, G., E. Scamporino, C. Puglisi, and D. Vitalini, *Intumescent flame retardant for polymers. III. The polypropylene-ammonium polyphosphate-polyurethane system*. Journal of Applied Polymer Science, 1985. **30**(4): p. 1449-1460.
43. Tesoro, G.C., *Textile Chemist and Colorist*, 1969. **1**: p. 307.
44. Perrot, P., *Les textiles chimiques et l'inflammabilité*. Textiles Chimiques, 1971. **27**(7/8): p. 20-28.
45. Tarkett-Sommer, *Study of metallic hydroxydes*. 2001.
46. Gay-Lussac, J.L., *Ann. Chim.*, 1821. **18**: p. 211-217.
47. Clayton, E.C. and L.L. Hefner, *Impregnating cellulosic materials such as cotton duck, to render them resistant to fire, water and mildew*. 1942, 2299612 19421020: U.S.
48. LeBlanc, R.B., *Fire-retardant textiles*. Advan. Fire Retardants, 1973. **2**(Pt 1): p. 73-92.
49. Magniez, C., R. Delobel, and F. Poutch, *Textiles with improved fire resistance*. 2003, (Institut Français Textile Habillement, Fr.; Centre de Recherche et d'Etude pour les Procédés d'Ignifugation des Matériaux). FR. p. 20 pp.
50. Clariant, *Technical Data Sheet of Exolit AP 750*.
51. Giraud, S., S. Bourbigot, M. Rochery, I. Vroman, L. Tighzert, et al., *Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **88**(1): p. 106 - 113.

52. Marosi, G., P. Anna, A. Marton, G. Bertalan, A. Bota, et al., *Flame-retarded polyolefin systems of controlled interphase*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2002. **13**(10-12): p. 1103-1111.
53. O'Brien, S.J., *Cyanamide-based durable flame retardant finish for cotton*. *Textile Research Journal*, 1968. **38**(3): p. 256-266.
54. Buszard, D.L., *Inherently flame retarded polypropylene fibres*. *Textile Flammability: Current and Future Issues*, Papers presented at the Textile Flammability: Current and Future Issues Conference, Mar. 30-31, 1999, 1999: p. paper9/1-paper9/6.
55. Dong, W. and G. Huang, *Study on properties of nano polypropylene/TiO₂ composite fiber*. *Fangzhi Xuebao*, 2002. **23**(1): p. 22 - 23.
56. Yeo, S., H. LEE, and S. Jeong, *Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect*. *Journal of Materials Science*, 2003. **38**(10): p. 2143 - 2147.
57. Ma, X. and H. Cui, *The preparation of nano polypropylene / ceramic and zeolithe fibers*. *Hecheng Xianwei Gongye*, 2002. **25**(1): p. 4 - 7.
58. Zhang, S. and A.R. Horrocks, *A review of flame retardant PP fibres*. *Progress in Polymer Science*, 2003. **28**(11): p. 1517-1538.
59. Lakes, G., *Technical information on flame retardants*, <http://www.el.greatlakes.com>.
60. Blatz, P.S., *Flameproof polyolefins*. 1964, 1355604 19640320: France.
61. Gleixner, G., *Flame retardant PP fibers- latest developments*. *Chemical Fibers International*, 2001. **51**(6): p. 422-424.
62. Sinturel, C., J. Lemaire, and J.-L. Gardette, *Photooxidation of fire retarded polypropylene. III. Mechanism of HAS inactivation*. *European Polymer Journal*, 2000. **36**(7): p. 1431-1443.
63. Chen, Y., Y. Liu, Q. Wang, H. Yin, N. Aelmans, et al., *Performance of intumescent flame retardant master batch synthesized through twin-screw reactively extruding technology: effect of component ratio*. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. **81**(2): p. 215-224.
64. Marosi, G., A. Marton, P. Anna, G. Bertalan, B. Marosfoi, et al., *Ceramic precursor in flame retardant systems*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **77**(2): p. 259-265.
65. Wang, Q. and B. Qu, *Synergistic effects of silicotungstic acid on intumescent flame-retardant polypropylene*. *Polymer Degradation and Stability*, 2001. **74**(2): p. 255-261.
66. Bourbigot, S., E. Devaux, and X. Flambard, *Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **75**(2): p. 397-402.
67. Zanetti, M., G. Camino, and R. Mulhaupt, *Combustion behavior of EVA/fluorohectorite nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2001. **74**(3): p. 413-417.
68. Alexandre, M. and P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. *Materials Science & Engineering, R: Reports*, 2000. **R28**(1-2): p. 1-63.
69. Chiang, C.-L. and C.-C.M. Ma, *Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy containing silicon and phosphorus nanocomposites by sol-gel method*. *European Polymer Journal*, 2002. **38**(11): p. 2219-2224.
70. Wang, J., J. Du, J. Zhu, and C.A. Wilkie, *An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **77**(2): p. 249-252.
71. Zhang, J., D.D. Jiang, and C.A. Wilkie, *Polyethylene and polypropylene nanocomposites based upon an oligomerically modified clay*. *Thermochimica Acta*, 2005. **430**(1 - 2): p. 107 - 113.

72. Ye, C., G. Meng, L. Zhang, G. Wang, and Y. Wang, *A facile vapor-solid synthetic route to Sb₂O₃ fibrils and tubules*. Chemical Physics Letters, 2002. **363**(1,2): p. 34-38.
73. Devaux, E., S. Bellayer, S. Chlebicki, S. Bourbigot, A. Fonseca, et al., *Multifilament continuous textile yarn made from a spinnable nanocomposite*, in *WO2004090204*. 2004.
74. Kandola, B., *Nanocomposites*. Fire retardant materials, ed. A.R. Horrocks and D. Price. 2001, Cambridge: Woodhead Publishing. 204 - 219.
75. Liu, X. and Q. Wu, *PP / clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation*. Polymer, 2001. **42**(25): p. 10013 - 10019.
76. Gilman, J.W., T. Kashiwagi, A.B. Morgan, R.H. Harris, Jr., L. Brassell, et al., *Recent advances in flame retardant polymer nanocomposites*. International SAMPE Symposium and Exhibition, 2001. **46**(2001: A Materials and Processes Odyssey, Book 2): p. 2147-2158.

CHAPITRE 2

MATIERES PREMIERES

ET PRODUITS FINIS

SOMMAIRE

1	LES MATIERES PREMIERES	47
1.1	PRODUITS COMMERCIAUX UTILISES	47
1.2	TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	49
1.2.1	Analyses spectroscopiques.....	49
1.2.1.1	<i>Analyses élémentaires</i>	<i>49</i>
1.2.1.2	<i>Infra-Rouge à Transformée de Fourier (I.R.T.F.).....</i>	<i>49</i>
1.2.1.3	<i>Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) de l'état solide.....</i>	<i>50</i>
1.2.1.4	<i>Diffraction des rayons X.....</i>	<i>50</i>
1.2.1.5	<i>Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)).....</i>	<i>51</i>
1.2.2	Analyse thermique.....	51
1.2.2.1	<i>Analyses enthalpiques différentielles (AED).....</i>	<i>51</i>
1.2.3	Analyses morphologiques	52
1.2.3.1	<i>Granulométrie laser</i>	<i>52</i>
1.2.3.2	<i>Microscope électronique à balayage environnemental</i>	<i>53</i>
1.3	CARACTERISATIONS DES MATIERES PREMIERES	54
1.3.1	La matrice polymère.....	54
1.3.1.1	<i>Analyses élémentaires</i>	<i>54</i>
1.3.1.2	<i>Spectroscopie I.R.T.F.....</i>	<i>55</i>
1.3.1.3	<i>Spectroscopie R.M.N.....</i>	<i>55</i>
1.3.1.4	<i>Analyse enthalpique différentielle.....</i>	<i>56</i>
1.3.1.5	<i>Diffraction des rayons X.....</i>	<i>57</i>
1.3.2	L'agent carbonisant.....	58
1.3.2.1	<i>Analyses élémentaires</i>	<i>58</i>
1.3.2.2	<i>Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....</i>	<i>59</i>
1.3.2.3	<i>Spectroscopie I.R.T.F.....</i>	<i>60</i>
1.3.2.4	<i>Spectroscopie R.M.N.....</i>	<i>61</i>
1.3.2.5	<i>Analyses enthalpiques différentielles</i>	<i>62</i>
1.3.2.6	<i>Diffraction des rayons X.....</i>	<i>62</i>
1.3.3	Les additifs retard au feu.....	62
1.3.3.1	<i>Taille de particules.....</i>	<i>62</i>
1.3.3.2	<i>Analyses élémentaires</i>	<i>65</i>
1.3.3.3	<i>Spectroscopie I.R.T.F.....</i>	<i>66</i>
1.3.3.4	<i>Spectroscopie R.M.N.....</i>	<i>68</i>
1.3.3.5	<i>Diffraction des rayons X.....</i>	<i>69</i>
2	TRAITEMENTS DE SURFACE.....	70
2.1	FORMULATIONS ET PROCEDES UTILISES	70
2.1.1	Mélanges	71
2.1.2	Enduction d'envers.....	72

2.1.3	Imprégnation	73
2.2	TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	73
2.3	QUALITES DES TRAITEMENTS DE SURFACES	74
2.3.1	Estimation de la qualité des enductions d'envers	74
2.3.2	Estimation de la qualité des imprégnations.....	78
3	TRAITEMENT EN MASSE	81
3.1	MISE EN OEUVRE	81
3.1.1	Malaxage	81
3.1.2	Extrusion	83
3.2	TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	84
3.3	MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATIONS DES MATERIAUX.....	85
3.3.1	Mélange maître PP/PU 50/50	85
3.3.1.1	<i>Mise en œuvre.....</i>	85
3.3.1.2	<i>Morphologie du mélange PP/PU</i>	86
3.3.1.3	<i>Analyses enthalpiques différentielles</i>	87
3.3.1.4	<i>Analyse spectroscopique du mélange maître</i>	89
3.3.2	Formulations ignifuges.....	90
3.3.2.1	<i>Analyses élémentaires</i>	90
3.3.2.2	<i>Analyses spectroscopiques</i>	91
3.3.2.3	<i>Analyses différentielles enthalpiques</i>	96
3.3.2.4	<i>Morphologie des formulations</i>	97
4	CONCLUSION	99

Les polyoléfines, comme le polypropylène (PP), sont de plus en plus utilisées dans diverses applications : bâtiment, transport, matériels électriques... En particulier, l'utilisation très large du PP est attribuable à son faible coût et à sa mise en forme aisée. Certaines de ces applications requièrent des matériaux ignifuges. L'industrie textile, par exemple, utilise de plus en plus les fibres de PP, notamment sous forme de non-tissés. Elle s'intéresse donc aux différents procédés d'ignifugation du PP et des non-tissés de PP. Une première solution consiste à copolymériser le propylène avec un monomère apportant les propriétés ignifuges. C'est le cas par exemple pour le polyéthylènetéréphtalate (PET) commercialisé sous le nom de Trevira[®] CS. Cependant une telle solution n'existe pas actuellement dans le cas du PP. Une autre solution serait le greffage sur la chaîne du polymère de groupements apportant les propriétés ignifuges. Une telle solution n'existe pas encore actuellement. Les solutions envisageables pour le PP sont le traitement en masse de la fibre (les additifs retard au feu (FR) sont alors ajoutés au polymère au cours de l'étape d'extrusion) et les traitements de surface des fibres de PP, comme l'enduction d'envers (traitement d'une face du non-tissé) ou l'imprégnation (traitement de toutes les fibres) avec des résines liantes chargées en additifs FR.

Cette étude s'intéresse aux procédés d'ignifugation d'un non-tissé de PP utilisant des additifs qui agissent selon un processus d'intumescence et/ou de dilution de la phase gaz. Le polyphosphate d'ammonium (APP) et la mélamine sont les additifs FR principalement utilisés. D'autre part, dans les systèmes intumescent, les polyols (comme le pentaérythritol)^[1] ont été les premiers agents carbonisant utilisés en association avec l'APP. Depuis quelques années, des polymères, comme le polyamide 6^[2, 3], qui développent une carbonisation naturelle lorsqu'ils se dégradent, sont utilisés en substitution de ces polyols. En effet, ces derniers migrent à travers la matrice polymère et réagissent avec les espèces phosphatées durant la mise en œuvre^[4], ce qui pose des problèmes de vieillissement et de processabilité. L'utilisation de polymère carbonisant semble permettre d'améliorer la compatibilité entre la source acide (APP) et la matrice polymère (PP), limitant ainsi les problèmes d'exsudation de l'APP^[3, 5].

Dans cette étude, l'agent carbonisant utilisé est un polyuréthane thermoplastique (PU). Ce type d'agent a déjà été étudié dans les systèmes intumescent en mélange avec le polypropylène^[6-10]. L'équipe de Montaudo a montré qu'une petite quantité de PU en association avec de l'APP est capable de former un bouclier carboné durant la combustion du PP. De plus au sein de notre laboratoire, des études menées sur les mélanges PP/PU/APP^[8-10] ont montré que le type de PU utilisé influence les propriétés ignifuges des formulations (Figure II - 1). En particulier, le type de polyol utilisé lors de la synthèse et le nombre de segments rigides présents

dans le PU (domaine très riche en fonction uréthane) ont une influence sur le comportement au feu.

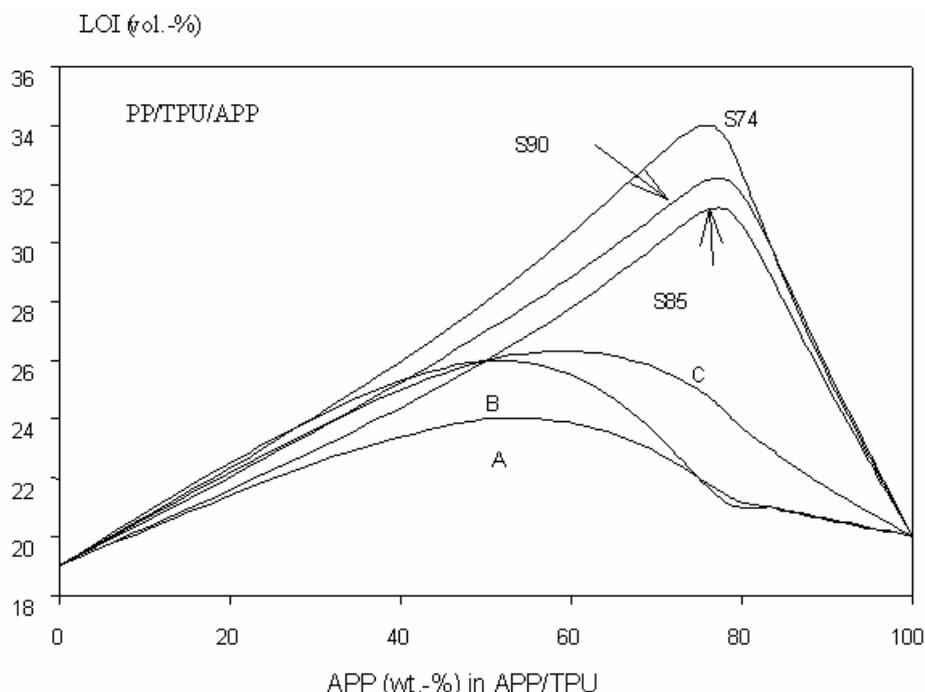


Figure II - 1 : Indice limite d'oxygène (LOI) de formulations PP/PU/APP^[9] en fonction du ratio APP/PU (A = PU à base polyéther, B, C, S90 = nature chimique du polyol différente, S90 à S74 = le nombre de segments rigides augmente).

L'avantage d'utiliser le PU dans cette étude est qu'il se présente sous forme d'émulsion. Des gouttelettes d'un PU thermoplastique sont en suspension dans une phase aqueuse. Ainsi, ce PU pourra être utilisé à la fois pour le traitement de surface et pour le traitement en masse des fibres de PP. Pour les traitements de surface (enduction d'envers et imprégnation), l'émulsion sera utilisée après ajouts d'additifs FR. Par contre dans le cas de traitement en masse (extrusion), l'émulsion sera séchée avant utilisation. Pour les deux types de traitements, surface et masse, le polyphosphate d'ammonium et la mélamine seront étudiés comme additifs FR.

L'utilisation de mélamine dans le polypropylène ne modifie pas le comportement au feu du PP^[11]. Par contre son ajout dans le PU entraîne une diminution de la production de fumées et de la quantité de chaleur dégagée^[12] au cours de la combustion du matériau. L'apport de la mélamine est d'autant plus important si elle est utilisée en combinaison avec le polyphosphate d'ammonium^[13-15].

Dans cette seconde partie, les matières premières utilisées sont présentées et caractérisées. En effet, il s'agit majoritairement de produits industriels rarement purs. Leur caractérisation est ainsi indispensable car il peut exister des traces d'impureté dans ces produits qui pourrait avoir un rôle non négligeable sur les propriétés des matériaux développés. La mise

en œuvre des différents traitements est aussi présentée et les produits finis obtenus sont caractérisés afin d'analyser l'influence des procédés sur les matériaux développés.

1 LES MATIERES PREMIERES

Les matières premières utilisées, PP, PU et additifs FR, sont présentés et caractérisés dans cette partie. Les résultats obtenus serviront de référence.

1.1 PRODUITS COMMERCIAUX UTILISES

La matrice polymère utilisée dans cette étude est le PP (homopolymère d'indice de fluidité 12 de la société Sabic (PPH P510P)). Les nappes de non-tissé de PP (grammage de 465 g/m² sans colorant) sont fournies par la société Tarkett Sommer. Les fibres de PP sont obtenues par extrusion puis elles sont cardées pour former un voile. Le voile est ensuite aiguilleté pour obtenir le non-tissé. Ce non-tissé présente deux faces d'aspect différent : une face plus dense en fibres que l'autre, il s'agit de la face qui sera collée sur le support pour l'application finale (Figure II - 2 et Figure II - 3, MEB = microscope électronique à balayage). Cette différence est liée au procédé de mise en œuvre du non-tissé. Le non-tissé a une épaisseur de 6 mm.

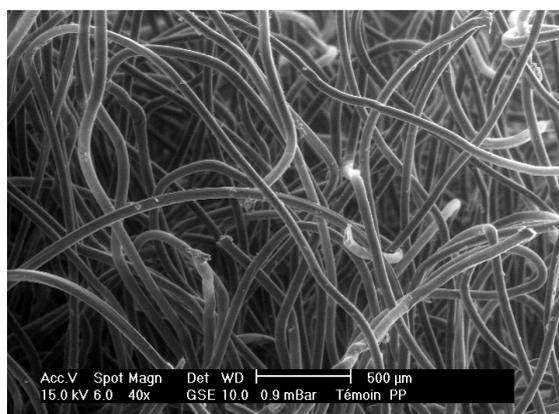


Figure II - 2 : Face moins dense en fibres du non-tissé vue au MEB en coupe.

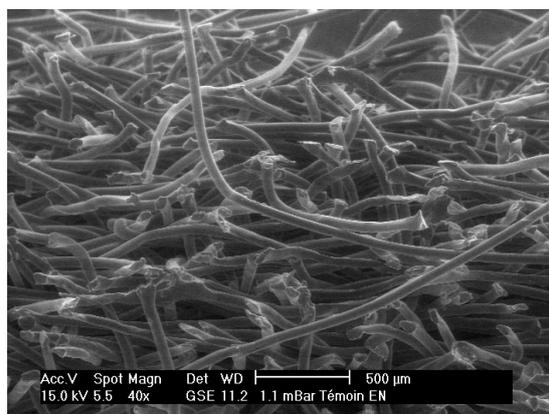


Figure II - 3 : Face plus dense en fibres du non-tissé vue au MEB en coupe.

Le polymère utilisé comme agent carbonisant est le PU (Dicrylan[®] 7753 de Ciba). Il s'agit d'une émulsion aqueuse de PU avec un extrait sec de 60 %. Le polyol utilisé pour la synthèse du PU possède des fonctions éthers et esters. Le PU est un thermoplastique qui a une plage de fusion de 200 à 230 °C (vérifiée au banc Köpfler).

Les différents additifs retard au feu (FR) utilisés sont présentés dans le Tableau II - 1. Les additifs minéraux ou organiques sont utilisés tels quels ou en mélange.

Tableau II - 1 : Additifs FR utilisés dans les formulations.

Additif	Nom commercial	Fournisseur	Propriétés	Référence
Polyphosphate d'ammonium (APP) Forme cristalline I	Antiblaze [®] MCM	Rhodia	D ₉₉ < 32 μm densité = 1.9 g/cm ³ solubilité = 50 g/L d'eau	AP MCM
Polyphosphate d'ammonium (APP) Forme cristalline II	Exolit [®] AP 750	Clariant	APP enrobé d'un composé azoté D ₅₀ < 50 μm solubilité < 5 g/L d'eau	AP 750
Mélamine	Mélamine	Aldrich	C ₃ N ₆ H ₆ solubilité = 3,1 g/L d'eau	mélamine

L'APP est une chaîne de phosphates à haut poids moléculaire dont la composition est illustrée par la Figure II - 4. La longueur des chaînes peut varier entre n = 100 et n = 3000. Ce composé renferme une quantité importante d'azote (≈ 13 %) et de phosphore (≈ 30 %).

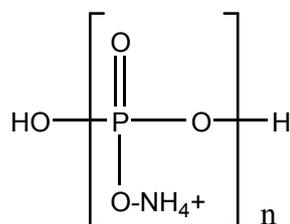


Figure II - 4 : Formule du polyphosphate d'ammonium.

L'APP existe sous différentes formes cristallographiques^[16]. La forme I peut être obtenue par chauffage d'un mélange équimolaire d'orthophosphate d'ammonium et d'urée sous ammoniac à 280°C. La forme cristalline II, de symétrie orthorhombique, est facilement obtenue par chauffage de la forme I entre 200 et 375°C. La forme III est une forme intermédiaire qui apparaît lors du passage de la forme I à la forme II. La structure de l'APP IV est monoclinique; celle de la forme V, orthorhombique. Les formes commercialement disponibles de l'APP sont les formes I et II. La différence majeure entre les deux formes cristallines I et II réside en une longueur des chaînes de polyphosphate différentes. La forme I a un enchaînement de tétraèdres PO₃⁻ plus petit (50 à 200) que la forme II (> 1000). La forme I que nous utilisons, l'AP MCM, à l'avantage d'être micronisé et donc d'avoir une taille moyenne de particules très faible (Tableau II - 1). Ceci sera très important pour les formulation utilisées en extrusion : plus les charges sont petites, plus le filament obtenu après filage pourra être fin. L'AP 750 est un polyphosphate d'ammonium sous la forme II enrobé d'un agent azoté. Il s'agit d'un additif intrinsèquement intumescent. L'APP est la source acide et l'agent d'enrobage est un isocyanurate de tris(2-hydroxyethyl) qui joue le rôle à la fois d'agent carbonisant et d'agent gonflant. L'isocyanurate est lié avec une résine époxyde^[17-21]. Ainsi le produit final contient 21% de phosphore et 12,5% d'azote.

La mélamine, en mélange avec de l'APP, permet de développer une synergie phosphore-azote^[22, 23]. La formule développée de la mélamine est schématisée en Figure II - 5.

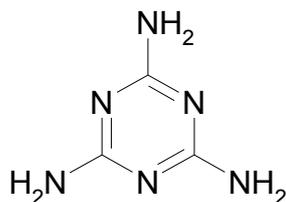


Figure II - 5 : Formule développée de la mélamine.

1.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

1.2.1 Analyses spectroscopiques

1.2.1.1 *Analyses élémentaires*

Les analyses élémentaires sont réalisées sur des échantillons ayant subi un traitement thermique d'une nuit à 70°C afin d'éliminer toute trace éventuelle d'eau. La détermination de la quantité de carbone est faite en brûlant l'échantillon dans un excès d'oxygène à 1050°C. La quantité de CO₂ dégagé est alors déterminée par coulométrie et est proportionnelle à la quantité de carbone contenue dans l'échantillon. La quantité d'azote est obtenue en brûlant l'échantillon dans un mélange He/O₂ (3%) à 1050°C. Les oxydes d'azote ainsi libérés sont réduits puis dosés à l'aide d'un catharomètre (mesure de conductivité thermique). La quantité d'oxygène est déterminée par conversion en monoxyde de carbone par chauffage à plus de 1100°C en présence d'un excès de carbone et sous un courant de gaz inerte. Le dosage d'oxygène est très difficile pour les échantillons purement minéraux car la réaction de pyrolyse ne peut être totale entre le carbone et le minéral : tout l'oxygène du minéral n'est pas dosé. Le dosage du silicium se fait par spectroscopie atomique d'émission avec un plasma à couplage inductif (AES-ICP) après une mise en solution par fusion basique. Le dosage du phosphore se fait aussi par dosage AES-ICP après minéralisation avec un acide sulfo-nitrique (H₂SO₄ – HNO₃).

Les résultats de l'analyse élémentaire sont donnés en g.-% pour chaque atome étudié. L'incertitude des ces résultats est de ±0,3 % pour le carbone et l'azote, et de ±0,5 % pour l'oxygène. Pour le silicium et le phosphore, l'incertitude relative est de 3 %.

1.2.1.2 *Infra-Rouge à Transformée de Fourier (I.R.T.F.)*

Les spectres IR sont enregistrés dans la gamme spectrale 400 - 4000 cm⁻¹ à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet de type 400D piloté par le logiciel OMNIC. Les analyses sont réalisées avec un module ATR mono-réflexion (Dura SamplIR II, SensIR, cristal diamant) sous

un balayage d'air sec exempt d'oxydes de carbone, obtenu avec un système Lab Gas. Le nombre de balayage est fixé à 32, avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le PP, les différents additifs et les diverses formulations sont broyés cryogéniquement (ZM 100, Retsch, tamis de 0,5 mm) avant analyse tandis que l'agent carbonisant (PU) est analysé sous forme d'émulsion liquide et séchée.

1.2.1.3 Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) de l'état solide

CP/DD/MAS RMN ^{13}C

Les mesures RMN ^{13}C sont réalisées sur un spectromètre Bruker ASX100 avec une sonde de 7 mm opérant à 25,2 Mhz (2,35T) avec découplage dipolaire des protons^[24, 25] (DD), rotation à l'angle magique de l'échantillon^[26] (MAS) et polarisation croisée^[26] (CP) entre ^1H et ^{13}C . La condition de Hartman-Hahn de la polarisation croisée a été obtenue en ajustant la puissance du canal des protons pour le free induction decay (FID) maximum du ^{13}C du signal de l'adamantane. La condition de Hartman-Hahn est réglée sur l'adamantane et non sur le produit analysé à cause du nombre d'accumulations que nécessitaient nos échantillons.

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

CP/DD/MAS RMN ^{31}P

Les mesures RMN ^{31}P sont réalisées sur le même spectromètre que décrit précédemment opérant à 40.5 kHz avec MAS (vitesses de rotation comprises entre 5 et 7 kHz). Les expériences ont été réalisées avec et sans découplage. Nous avons choisi un délai entre chaque impulsion de 450 s car le temps de relaxation dans les phosphores condensés est de l'ordre de 90 s^[27]. Tous les spectres sont accumulés sur 500 scans et la référence utilisée pour la mesure des déplacements chimiques est H_3PO_4 à 85% en solution aqueuse.

1.2.1.4 Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction sont obtenus dans la gamme 2θ de 3° à 60° à l'aide d'un AXS D8 de Bruker ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$) à une vitesse de $0,8^\circ/\text{min}$ dans une configuration de Bragg – Brentano ($2\theta / \theta$). L'appareil est équipé d'un monochromateur arrière en graphite. Les

échantillons sont analysés sous forme de poudre ou de plaques. A l'aide de la base de données JCPDS-ICPD (*Joint Comittee Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data*), les raies de diffraction ont pu être identifiées.

1.2.1.5 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*)

Les mesures XPS sont réalisées sur un spectromètre KRATOS XSAM 800 en utilisant les radiations $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du magnésium. Le spectromètre est utilisé en mode de transmission avec une énergie de 40 eV et une puissance de source de rayons X de 225 W. Les échantillons sont placés sur un porte échantillon en acier inox et introduits dans la pré-chambre à une pression de $1,3 \times 10^{-3}$ Pa. Dans la chambre d'analyse, la pression est fixée entre $1,3 \times 10^{-5}$ et $1,3 \times 10^{-6}$ Pa. Dans ces conditions, il n'a pas été observé de dégradation de l'échantillon due à la source de rayons X. Toutes les énergies de liaison sont obtenues en prenant pour référence 285eV pour le C1s. Ainsi, l'énergie de liaison peut s'exprimer par la formule :

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

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

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

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

avec I_X : l'intensité du pic d'absorption,

σ_X : caractéristique de l'élément étudié (2,85 pour l'O1s, 1,77 pour l'N1s, 1 pour le C1s, 1,25 pour le P2p et 0,865 pour le Si2p),
et E_{CX} l'énergie cinétique du maximum du spectre.

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

1.2.2 Analyse thermique

1.2.2.1 *Analyses enthalpiques différentielles (AED)*

Les analyses enthalpiques différentielles (AED) sont effectuées à l'aide d'un calorimètre différentiel DSC 92 de SETARAM. Les analyses sont réalisées avec une vitesse de chauffe de 5°C/min de 0 °C à +100 °C puis de 25 °C à 250 °C, sous flux d'azote (Air Liquide) avec un débit

de 30 mL/min (mesuré dans des conditions standard, à 25°C). Les échantillons, d'une masse de l'ordre de $10 \cdot 10^{-6}$ kg, sont placés dans des nacelles en aluminium fermées par un couvercle embouti.

1.2.3 Analyses morphologiques

Dans cette étude, la granulométrie laser et l'observation au microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) sont utilisées pour l'analyse morphologique des particules.

1.2.3.1 *Granulométrie laser*

Un granulomètre Mastersizer X de la société Malvern Instruments S.A. est utilisé. La granulométrie laser est une technique de mesure qui consiste à analyser la taille des particules (poudres, suspensions et émulsions) en utilisant le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand. Deux théories sont utilisées selon la taille des particules. Dans les deux cas, l'hypothèse est faite que les particules analysées sont sphériques.

La théorie de Fraunhofer (Figure II - 6) est applicable aux grosses particules (diamètre $>$ à 30 – 40 μm) : la diffusion et l'absorption ne sont pas prises en compte dans les calculs. Pour des particules plus petites, il convient d'appliquer la théorie de Mie.



Figure II - 6 : Théorie de Fraunhofer.

Le modèle de Mie (Figure II - 7) prend en compte les phénomènes de diffraction et de diffusion de la particule dans son milieu. Pour utiliser le modèle de Mie, il faut connaître l'indice complexe de réfraction du produit et de son milieu. Il comprend un terme réel qui est l'indice de réfraction et un terme imaginaire qui représente l'absorption.

Indice complexe : $m = a + b.i$ avec a : partie réelle, b : partie imaginaire.

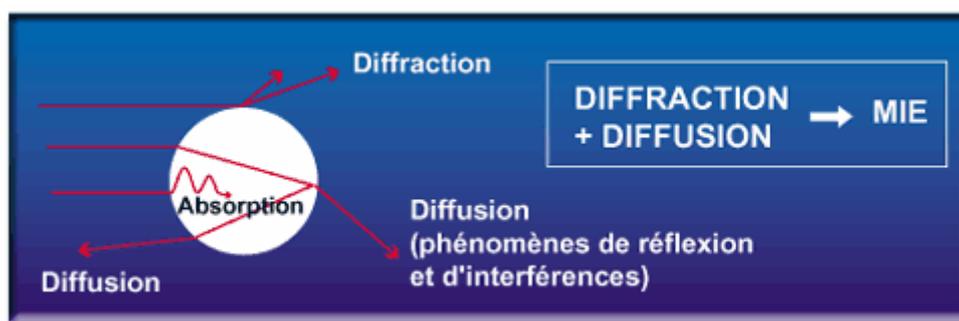


Figure II - 7 : Théorie de Mie.

Dans notre cas, la théorie de Mie est utilisée à l'aide d'un modèle standard d'analyse. Les indices utilisés sont fixés à 1,33 pour le liquide (eau) ; 1,53 pour l'indice réel de la particule et 0,1 pour l'indice imaginaire. Ces valeurs proviennent du logiciel et des informations obtenues auprès de la société Malvern^[28]. Les résultats présentés dans cette étude correspondent à l'utilisation de ce modèle.

Deux focaliseurs (45 et 300 mm) sont disponibles ce qui permet d'explorer différents domaines de mesures (taille de particules détectable), respectivement : 0,1 à 80 μm et 1,2 à 600 μm . La mesure se fait en milieu liquide (eau du robinet, ou mélange eau distillée/éthanol 50/50 avec ajout de 0,2 % de dispersant (Brij[®] 97, $\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{n \approx 10}\text{OH}$, Aldrich)). L'utilisation d'éthanol ne modifie pas de façon significative l'indice de réfraction du liquide utilisé pour les analyses (eau = 1,33 et éthanol = 1,34). Les analyses sont effectuées deux fois dans les mêmes conditions. Le Tableau II - 2 rassemble les différents paramètres calculés.

Tableau II - 2 : Paramètres calculés en granulométrie.

Diamètre	Remarques
Modal	Diamètre des maximums de la courbe de répartition
$D_{4,3}$	Diamètre moyen des sphères ayant le même volume : $D_{4,3} = \frac{\sum_i d_i^4}{\sum_i d_i^3}$
D_{10}	Diamètre de 10 % en volume de la population
D_{50}	Diamètre de 50 % en volume de la population
D_{90}	Diamètre de 90 % en volume de la population

1.2.3.2 Microscope électronique à balayage environnemental

La taille de particule est aussi déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) environnemental XL 30 de chez Philips. Les détecteurs principalement utilisés dans cette étude sont les détecteurs d'électrons secondaires (SE = secondary electrons) et d'électrons rétrodiffusés (BSE = backscattered electrons).

Un MEB environnemental (MEBE) signifie que les échantillons sont observés dans des conditions variées (température, gaz, humidité, pression, ...), ce qui permet l'étude d'échantillons non conducteurs (pas d'accumulation de charges, elles sont évacuées grâce à l'ionisation de l'atmosphère de la chambre), humides, souillées... L'étape de métallisation de l'échantillon n'est plus nécessaire. Le MEBE implique toutefois la maîtrise d'un plus grand nombre de paramètres qu'un MEB classique : il faut ajouter les facteurs température de la platine et pression de la chambre, qui gouverne l'équilibre liquide/vapeur dans le milieu d'observation. Ces facteurs sont d'autant plus importants que le détecteur spécifique employé pour cette technique, le GSED (gaseous secondary electron detector) utilise un effet d'avalanche sur les molécules de vapeur pour amplifier le signal^[29]. Dans notre cas, la conduction électronique se fait par une faible pression de vapeur d'eau (pression dans la chambre de 1 mbar) et à température ambiante. Les images sont ensuite traitées avec le logiciel Microimage 4. Les mesures de taille de particule sont faites à l'aide de ce logiciel par pointage manuelle.

1.3 CARACTERISATIONS DES MATIERES PREMIERES

Les techniques utilisées sont adaptées à la caractérisation de produits. Cette étape est indispensable puisque des produits commerciaux sont utilisés. Les résultats obtenus serviront de références tout au long de notre étude.

1.3.1 La matrice polymère

Il s'agit du polypropylène. Il se présente sous la forme d'un non-tissé pour le traitement de surface et de granulés pour le traitement en masse.

1.3.1.1 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires montrent que le PP contient des traces de silicium et d'oxygène : le carbone est décelé à 85,3 g.-%, l'azote n'est pas décelé (inférieur au seuil de détection de 0,1 %), l'oxygène à 0,7 g.-% et le silicium à 400 ppm. Théoriquement, le PP contient 85,7 g.-% de carbone, ce que la valeur expérimentale confirme (aux incertitudes près). Les traces d'oxygène peuvent provenir de l'oxydation du PP au cours du procédé. Les traces de silicium sont vraisemblablement dues au support du catalyseur. En effet, de nombreux catalyseurs utilisés pour la synthèse de polymère sont fixés sur un support à base de silicium (silice par exemple) pour la synthèse du PP.

1.3.1.2 Spectroscopie I.R.T.F.

Le spectre infra-rouge du PP est représenté sur la Figure II - 8. Les principaux pics observés sont rassemblés et attribués dans le Tableau II - 3. Les bandes d'absorptions obtenues caractérisent bien un polypropylène.

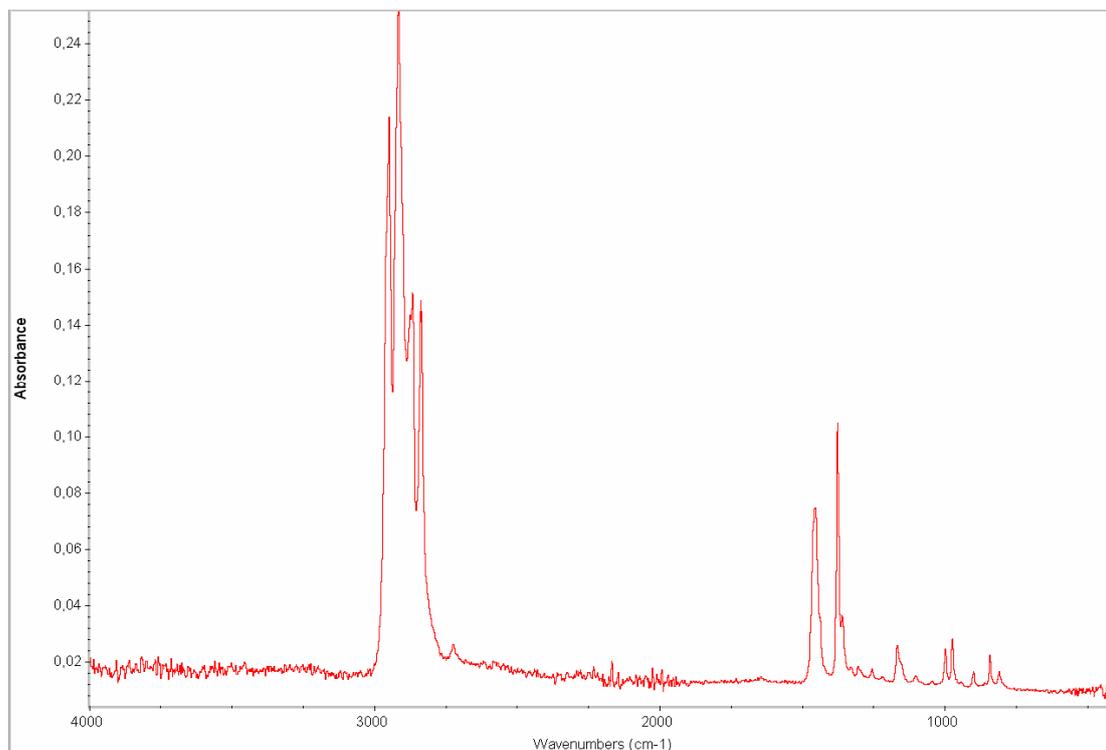


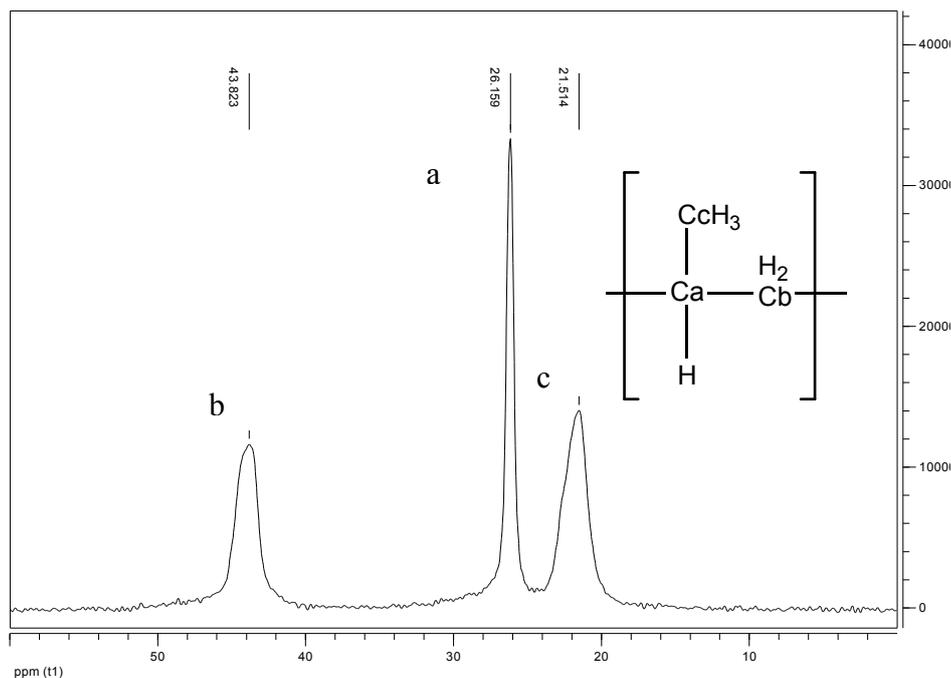
Figure II - 8 : Spectre infrarouge du PP.

Tableau II - 3 : Bande d'absorption du PP^[30].

Absorption (cm ⁻¹)	Liaison	Mode de vibration
2948	C-H	Elongation
2916		
2876		
2867		
2837		
1455	C-H	Déformation
1375		
1166	C-C-C (squelette carboné)	Déformation
996	C-H	Déformation angulaire
972		
840		

1.3.1.3 Spectroscopie R.M.N.

Le spectre du PP montre la présence de 3 pics de résonance à 21 (carbone primaire), 26 (carbone tertiaire) et 44 ppm (carbone secondaire) (Figure II - 9).

Figure II - 9 : Spectre RMN ^{13}C du PP.

Ces déplacements chimiques serviront de référence pour caractériser notre PP isotactique^[31].

1.3.1.4 Analyse enthalpique différentielle

Le PP utilisé a un point de fusion (Figure II - 10) de l'ordre de 166 °C. A la deuxième et à la troisième montée en température, le point de fusion est de 161 °C, proche de la littérature^[32], pourtant la température de cristallisation reste la même (118 °C). Cet écart de température de la fusion provient d'un gradient de température. En effet, à la première chauffe l'échantillon est sous forme de poudre ; par contre après l'échantillon s'est cristallisé en une pastille. Dans le cas de la poudre, de l'air est présent au sein de l'échantillon et il n'y a pas de contact intime entre l'échantillon et la nacelle : la température est donc plus élevée puisque le transfert de chaleur est relativement faible. Il ressort donc du diagramme AED que le PP est cristallisé et que le point de fusion est de 161 °C et celui de cristallisation de 118 °C. Ceci correspond à la phase α du PP^[33, 34].

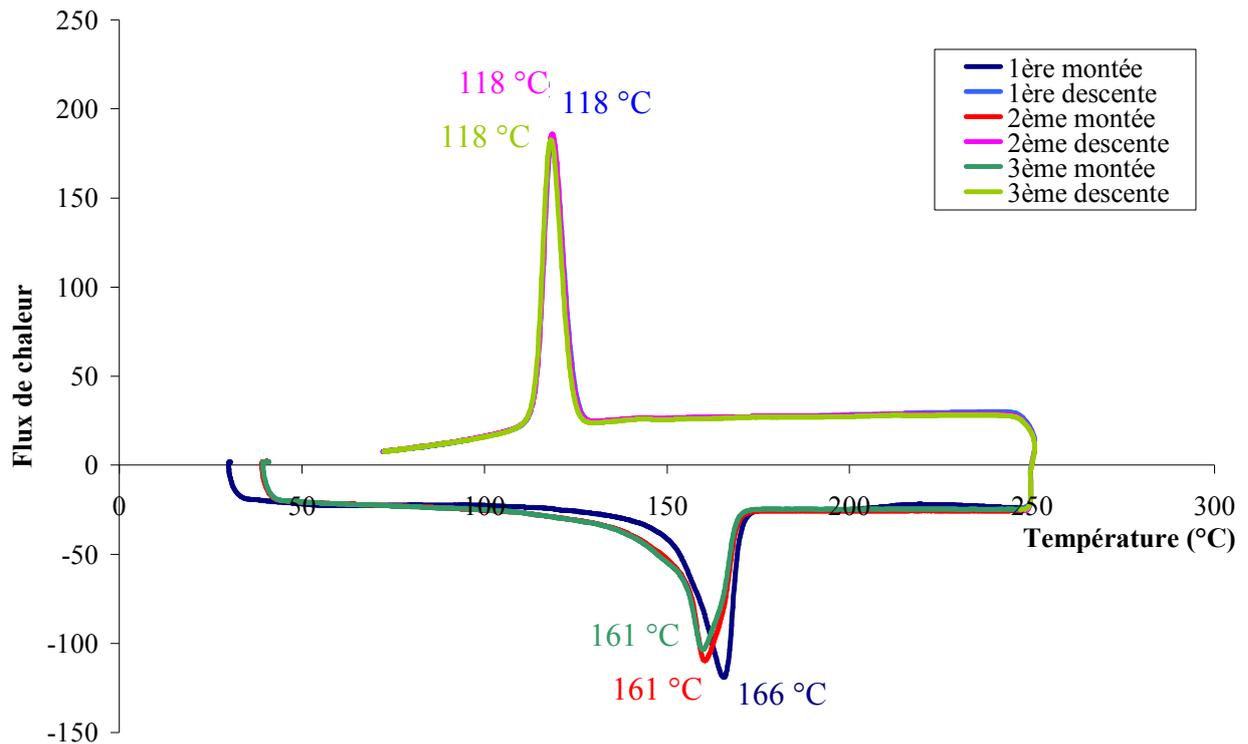


Figure II - 10 : Diagramme AED du PP.

1.3.1.5 Diffraction des rayons X

La Figure II - 11 présente le cliché de diffraction des rayons X du PP. Il ressort de l'identification à partir de la base de données JCPDS que le PP utilisé est bien un polymère isotactique de cristallinité α . Ceci corrobore les résultats obtenus précédemment en AED. Le décalage des pics de diffraction peut être dû à un mauvais positionnement en hauteur de l'échantillon. L'élargissement des raies peut être quant à lui dû à la présence de micro-contraintes dans l'échantillon.

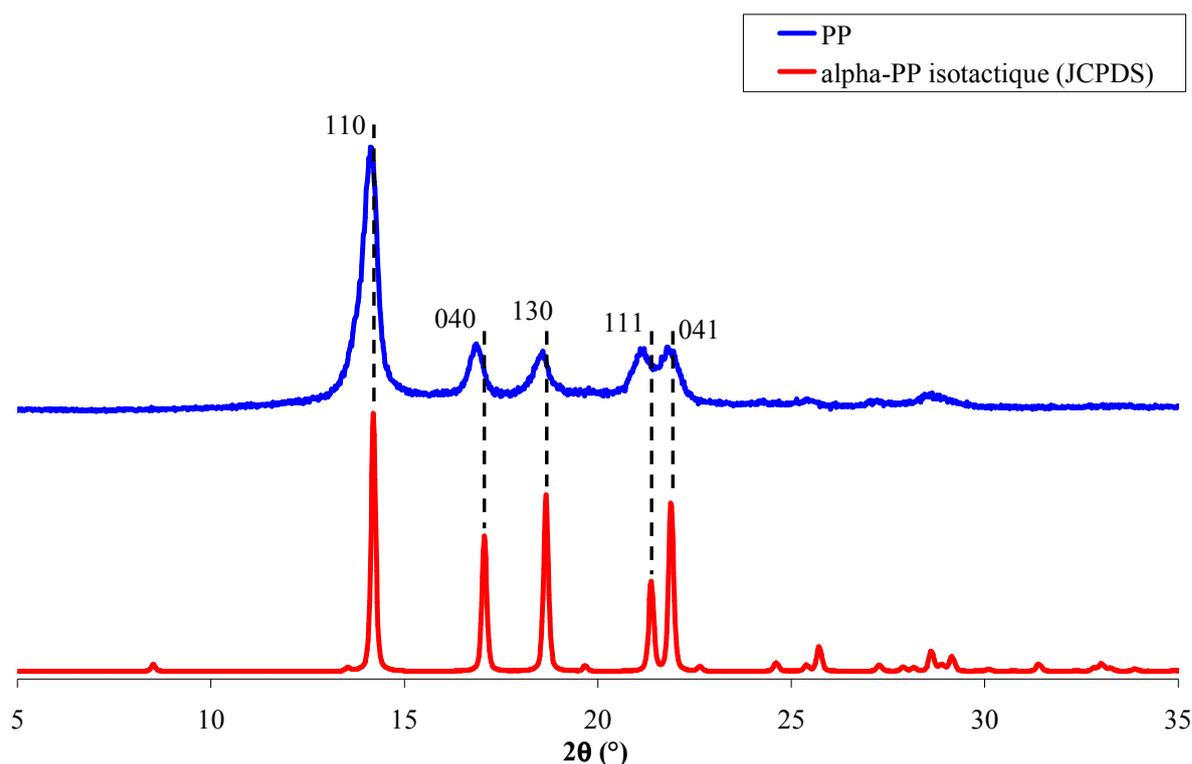


Figure II - 11 : Diagramme de diffraction des rayons X du PP.

1.3.2 L'agent carbonisant

La formule générale des PUs est
$$\left[\text{R}_1 - \underset{\text{H}}{\text{N}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{R}_2 \right]_n$$
 avec $\text{R}_1 = \text{N}=\text{C}=\text{O}$ et $\text{R}_2 = \text{OH}$ respectivement l'isocyanate et le polyol ayant servi à la synthèse du polymère. Etant donné que le PU que nous utilisons dans cette étude est un produit commercial, nous ne disposons d'aucune information quant à la nature des monomères utilisés pour la synthèse du PU. Les PUs peuvent être classés en différentes catégories : les PUs aromatiques et les PUs non aromatiques, les PUs à base de polyéther polyols et ceux à base de polyester polyols. Les différentes analyses effectuées sur le PU vont permettre, au moins partiellement, de déterminer à quelles catégories le PU utilisé appartient. Notre PU se présente sous la forme d'une émulsion aqueuse. Avant de procéder aux différentes analyses, il est tout d'abord séché à 90 °C dans une étuve ventilée jusqu'à masse constante.

1.3.2.1 *Analyses élémentaires*

Le PU utilisé dans cette étude est constitué à 62,7 g.-% de carbone ; 3,7 g.-% d'azote ; 21,9 g.-% d'oxygène et de 0,21g.-% de silicium. Le silicium peut provenir d'agent tensioactif présent dans l'émulsion aqueuse.

1.3.2.2 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Les spectres XPS C1s du PU est présenté dans la Figure II - 12 et le Tableau II - 4 rassemble les valeurs des énergies de liaison des maximum des différentes composantes des signaux du C1s, de l'O1s, de l'N1s et du Si2p. Cette analyse va nous permettre de mettre en évidence les différents environnements possibles des espèces carbonées présentes dans le PU.

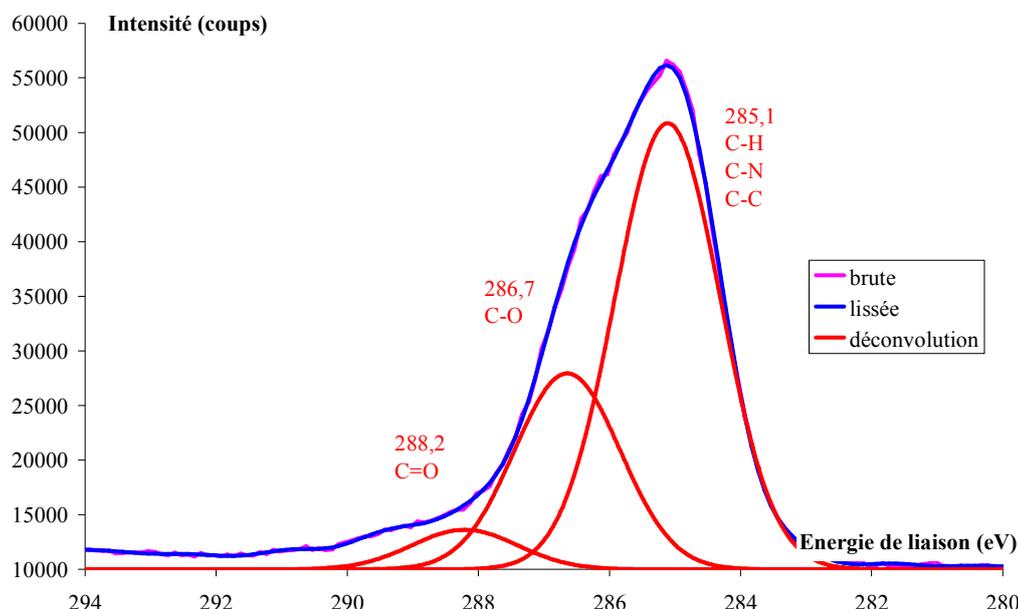


Figure II - 12 : Courbe d'énergie de liaison obtenue dans la zone du carbone (1s) pour le PU.

Le signal C1s présente quatre composantes à 285,1 eV (C-C, C-H et C-N) ; à 286,7 eV (C-O) et à 288,2 eV (C=O). Ainsi, il est possible de supposer que le polyol qui constitue le PU est un système complexe. Le signal de l'azote ne présente qu'une seule composante à 399,8 eV attribuable à la fonction uréthane. Le signal de l'oxygène présente quant à lui deux composantes liées aux liaisons C-O (532,9 eV) et C=O (531,9 eV). La présence de silicium est aussi décelée sous la forme de liaisons Si-O (102,5 eV). Cette présence de silicium peut être attribuée à des tensioactifs ou agents anti-mousse présents dans l'émulsion de PU et corrobore les analyses élémentaires (paragraphe précédent).

Tableau II - 4 : Valeur des énergies de liaisons obtenues pour les différents éléments du PU.

Energie (eV)	102,5	285,1	286,7	288,2	399,8	531,9	532,9
Elément	Si	C			N	O	
Liaison	Si-O	C-H, C-C, C-N	C-O	C=O	N-H, N-C	C=O	C-O
r²	0,837	0,988			0,975	0,992	
Surface des pics (%)	100	65	31	4	100	38	62

1.3.2.3 Spectroscopie I.R.T.F.

Le Tableau II - 5 rassemble l'ensemble des attributions des différentes bandes d'absorptions observées sur le spectre IR du PU (Figure II - 13).

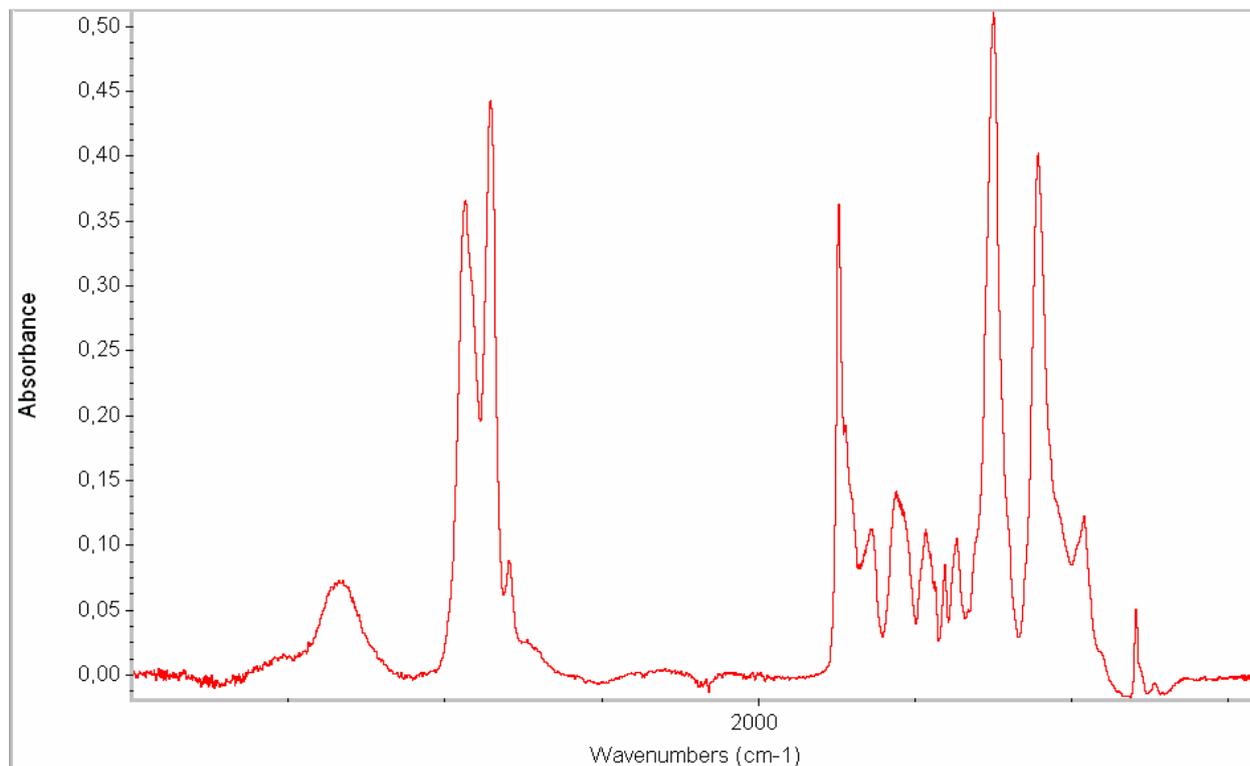


Figure II - 13 : Spectre infrarouge du PU.

Tableau II - 5 : Bande d'absorption du PU^[30].

Absorption (cm ⁻¹)	Liaison	Vibration
3519	N-H et O-H	Elongation
3340		
2936	C-H	Elongation
2854		
2795		
1740	C=O (ester)	Elongation
1720	C=O (uréthane)	Elongation
1636	-NH ₂	Déformation ciseau
1557	N-H	Déformation
1462	C-H	Déformation
1247	C-O (uréthane)	Elongation
1105	C-O-C	Elongation
955		
791	C-C-C (squelette carboné)	Déformation

Le groupement carbonyle de la fonction uréthane est parfaitement visible. De plus, le spectre IR présente une bande d'absorption à 1247 cm⁻¹ caractéristique des PUs ayant pour

polyol de départ un polyester polyol. La présence de polyéther polyol ne peut cependant être écartée car les bandes de vibrations des fonctions éthers se superposent à celles des esters^[30, 35].

1.3.2.4 Spectroscopie R.M.N.

Le spectre RMN ¹³C du polyuréthane montre que le polyuréthane utilisé est aliphatique : aucun pic dans le domaine 100 – 150 ppm, caractéristique des C sp² aromatique ou non, n'est présent (Figure II - 14). Le Tableau II - 6 présente les déplacements chimiques obtenus.

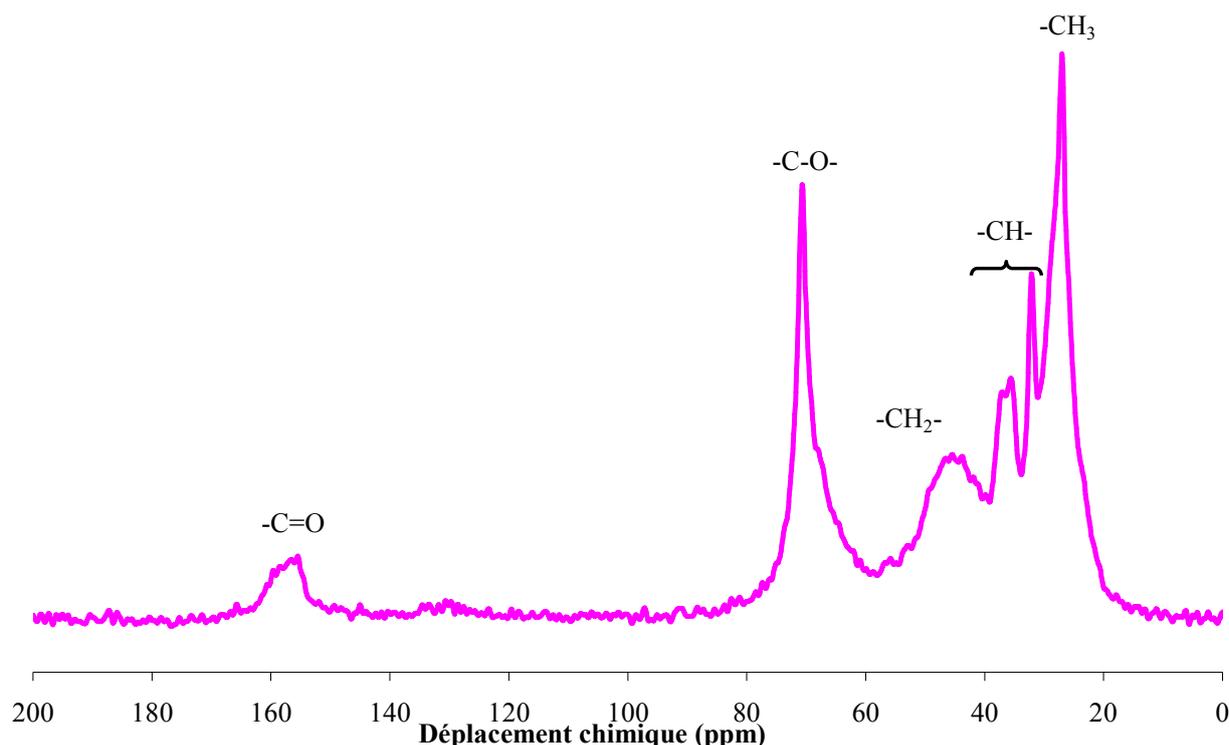


Figure II - 14 : Spectre RMN ¹³C du PU.

Tableau II - 6 : Attributions^[36-39] des déplacements chimiques du PU.

δ (ppm)	Remarques	Attribution
27	Pic fin	-CH ₃ (C sp ³)
32	Pic fin	-CH- (C sp ³)
35	Pic fin	
45	Pic large	-CH ₂ - (C sp ³)
69	épaulement	-C-O- (C sp ³ , chaîne polyéther et polyester)
71	Pic fin	
156	Pic large	C=O de la fonction uréthane (C sp ²)

Ainsi, les raies à 71, 69 et 156 ppm permettront la détection du PU dans les formulations puisque celles-ci ne se superposent pas à celles du PP.

1.3.2.5 *Analyses enthalpiques différentielles*

Le PU utilisé est amorphe : aucun pic de cristallisation et de fusion ne sont décelés (thermogramme non présenté). Par contre, une analyse au banc Köpfler a permis de mettre en évidence une plage de ramollissement de 200 à 230 °C.

1.3.2.6 *Diffraction des rayons X*

La Figure II - 15 présente le cliché de diffraction des rayons X du PU. Ce cliché a été fait pour valider les résultats en AED et avoir une référence pour les clichés des mélanges. Le zoom affiné correspond à un balayage en angle plus lent. Il en ressort que le PU est globalement amorphe (confirmation du thermogramme) et le large pic de diffraction à environ 20,4 ° correspond à un ordre local. Le PU a une organisation locale mais pas aux longues distances. Cet ordre local correspond à une distance de 4,4 Angström environ.

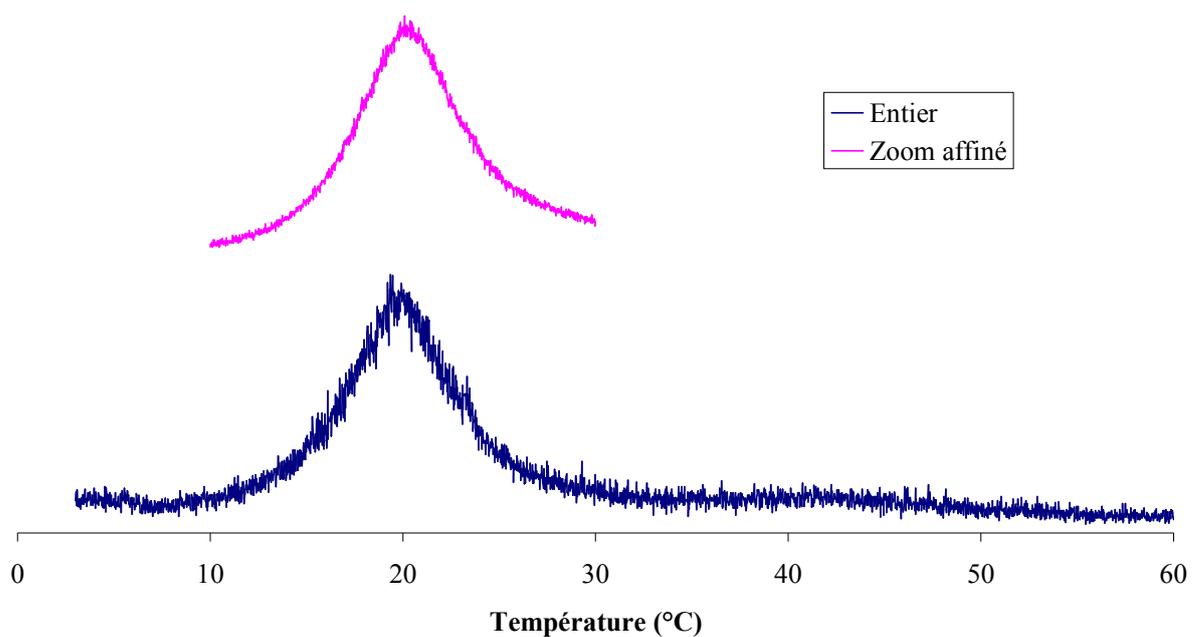


Figure II - 15 : Diagramme de diffraction des rayons X du PU.

1.3.3 Les additifs retard au feu

1.3.3.1 *Taille de particules*

Il est important de rappeler que chaque technique utilisée (MEBE et granulométrie laser) est exacte et qu'elle mesure simplement une propriété différente de la particule. Ainsi, le microscope mesure la plus grande dimension qui correspond au plan de repos de la particule (une

pièce de monnaie ne tient jamais en équilibre sur la tranche) alors que le granulomètre laser mesure le diamètre de la sphère ayant le même volume que la particule.

La Figure II - 16 présente les résultats obtenus en diffraction laser pour les trois charges, dans les conditions optimales : eau/éthanol, dispersant, lentille de 45 pour les petites particules (APP) et de 300 pour les grosses (mélamine). Le volume passant est le volume cumulé des sphères équivalentes à la particule analysée. Le Tableau II - 7 rassemble les différents paramètres calculés en fonction des conditions de mesure.

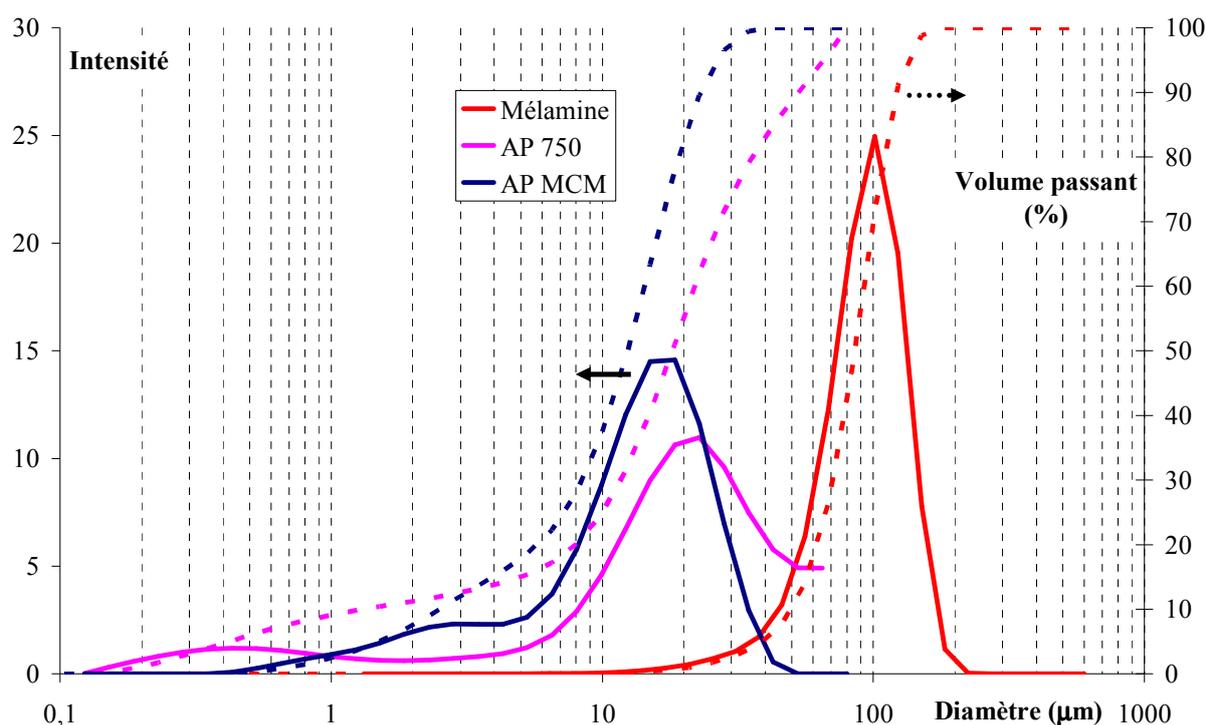


Figure II - 16 : Granulométrie et volume passant des charges.

Tableau II - 7 : Données de tailles de particules pour les additifs (rob. = robinet, dispersant = mélange eau/éthanol + dispersant) obtenues en diffraction laser (incertitude = 3 %).

Produit	Condition	D _{4,3} (µm)	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	Modal (µm)
AP MCM	eau rob., 300	17,3	5,3	12,3	23,1	2,0 et 14,1
	eau rob., 45	9,6	0,9	10,2	17,6	1,2 et 15,0
	dispersant, 45	12,9	2,5	12,4	23,1	2,8 et 18,5
AP 750	eau rob., 300	189,7	12,5	121,7	480,7	2,9 et 30,0
	dispersant, 300	18,6	8,1	17,3	30,4	20,9
	dispersant, 45	23,0	1,3	18,2	53,2	0,4 et 22,8
Mélamine	eau rob., 300	125,2	47,3	109,8	212,6	123,6
	dispersant, 300	86,0	50,0	85,6	121,9	101,4

L'utilisation d'eau au cours de l'analyse pourrait provoquer la formation d'agglomérats. Nous avons donc vérifié si ce phénomène se produisait en modifiant les conditions expérimentales et en remplaçant le milieu d'analyse par un mélange eau/éthanol auquel un dispersant a été ajouté. Dans le cas de l'AP 750 et de la mélamine, ce phénomène est clairement mis en évidence. L'AP MCM quant à lui se solubilise en partie dans l'eau (50 g/L d'eau) ce qui pourrait expliquer la différence entre les mesures effectuées dans l'eau et celles dans le mélange eau/éthanol utilisant le dispersant (Tableau II - 7).

La différence pour les cas eau robinet / lentille 300 et eau robinet / lentille 45 provient de la différence de la fenêtre de détection : avec la lentille de 300, les agglomérats au delà de 80 µm sont visibles. Cette lentille n'est adaptée qu'à la mesure effectuée pour la mélamine. En conclusion, les analyses effectuées en granulométrie laser montre que l'AP MCM a un diamètre $D_{4,3}$ de l'ordre de 13 µm. De plus les données techniques ($D_{99} < 32$ µm) sont confirmées : $D_{90} = 23$ µm. Dans le cas de l'AP 750, le $D_{4,3}$ est de l'ordre de 23 µm. Les valeurs ($D_{90} = 53$ µm) sont cohérentes par rapport aux données techniques ($D_{90} < 75$ µm). L'AP 750 est plus gros que l'AP MCM ce qui s'explique par la présence d'un agent d'enrobage sur ce dernier. Enfin, la mélamine est beaucoup plus grosse avec un diamètre $D_{4,3}$ de l'ordre de 86 µm.

Les clichés obtenus par microscopie à balayage électronique sont présentés dans la Figure II - 17.

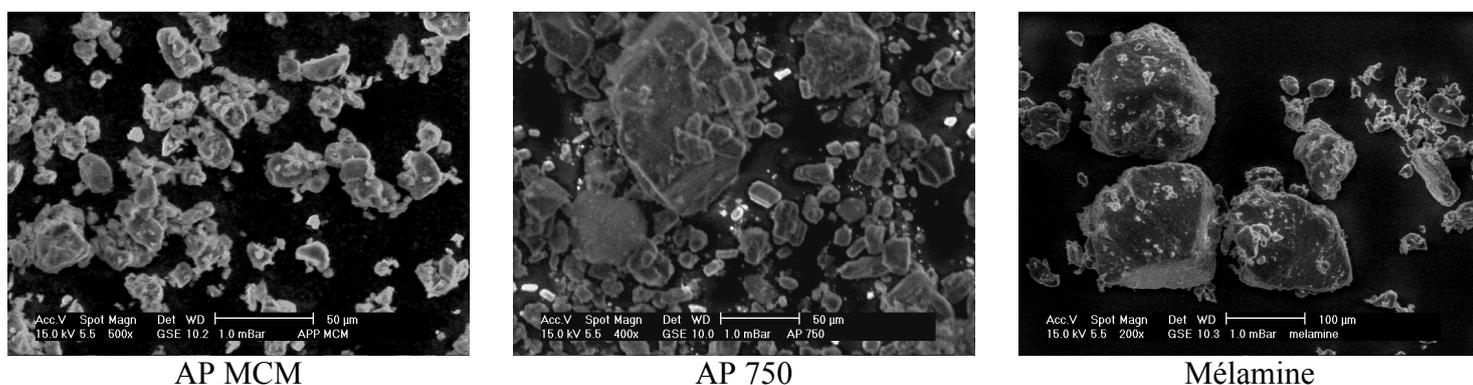


Figure II - 17 : Images en électrons secondaires des charges.

Les paramètres caractérisants la taille des particules calculés à partir des images MEBE sont présentés dans le Tableau II - 8. Il apparaît que la taille des particules est supérieure lorsque la mesure est effectuée directement à partir d'une image par rapport à la mesure par granulométrie laser et ce quelque soit le type de particule étudiée. Ce phénomène est lié à la méthode d'analyse : la granulométrie laser raisonne sur des sphères (équivalentes en volume) à la particule mesurée (même si ce sont des bâtonnets, les cristaux d'APP présentant une forme parallépipédique), il

s'agit donc d'une moyenne des dimensions de la particule. Tandis que la microscopie informe sur la dimension la plus grande (état stable de la particule sur un plan).

Tableau II - 8 : Taille de particules des charges au MEBE.

Formulations	D _{4,3} (µm)	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	Modal (µm)
AP MCM	21	12	22	30	10
AP 750	34	16	32	52	12
Mélatamine	147	93	157	175	151

Bien que les deux méthodes donnent des résultats différents, le MEB confirme que les additifs utilisés ont une granulométrie différente et le classement par taille des additifs FR reste inchangé : la plus faible est l'AP MCM ($D_{4,3} \approx 21 \mu\text{m}$), l'AP 750 est un peu plus grosse à cause de l'enrobage ($D_{4,3} \approx 34 \mu\text{m}$). La mélatamine est la particule la plus grosse avec un $D_{4,3}$ d'environ 147 microns.

1.3.3.2 Analyses élémentaires

Cette analyse nous permet de quantifier les éléments présents dans chaque produit. Ainsi, une éventuelle contamination des matières premières ou des produits finaux lors de leur mise en œuvre sera décelée. Le Tableau II - 9 présente les résultats des analyses élémentaires.

Tableau II - 9 : Résultats de l'analyse élémentaire (/ = non mesuré, X = ne se dose pas).

Echantillon	%C		%N		%O	
	<i>expérimental</i>	<i>théorique</i>	<i>expérimental</i>	<i>théorique</i>	<i>expérimental</i>	<i>théorique</i>
AP MCM	1,4 ±0,3	0	14,6 ±0,3	14,4	X	49,5
AP 750	12,9 ±0,3	?	12,0 ±0,3	12,5 (±1)	X	?
Mélatamine	28,9 ±0,3	28,6	65,9 ±0,3	66,7	0,9 ±0,5	0
Echantillon	%P		%Si		%Ti	
	<i>expérimental</i>	<i>théorique</i>	<i>expérimental</i>	<i>théorique</i>	<i>expérimental</i>	<i>théorique</i>
AP MCM	29,0 ±0,9	32,0	/	0	/	0
AP 750	20,1 ±0,6	21 (±1)	1,8 ±0,05	?	2,2 ±0,07	?
Mélatamine	/	0	/	0	/	0

L'oxygène n'a pas été dosé pour les polyphosphates d'ammonium car la méthode ne peut pas doser tout l'oxygène pour les échantillons minéraux (cf. 1.2.1.1.).

Les résultats expérimentaux concernant l'AP MCM sont très proches de la théorie. Cependant des traces de carbone sont décelées. Il est probable que celui-ci provienne des résidus de réactifs nécessaires à la synthèse de l'APP^[16]. En effet, l'APP est obtenu par réaction entre l'orthophosphate d'ammonium et l'urée.

L'AP 750 étant un produit commercial, nous n'avons pas d'information sur sa composition exacte, excepté pour les quantités d'azote et de phosphore. Les résultats obtenus corroborent les informations mentionnées dans la fiche technique. Du carbone et des traces de titane et de silice sont également décelés. Ces éléments proviennent vraisemblablement de l'agent d'enrobage. Les résultats expérimentaux concernant la mélamine sont très proches de la théorie comme les cas précédents.

1.3.3.3 Spectroscopie I.R.T.F.

Les spectres infra-rouge de l'AP MCM et de l'AP 750 sont présentés dans la Figure II - 18. Le Tableau II - 10 rassemble l'ensemble des attributions des principales bandes d'absorptions.

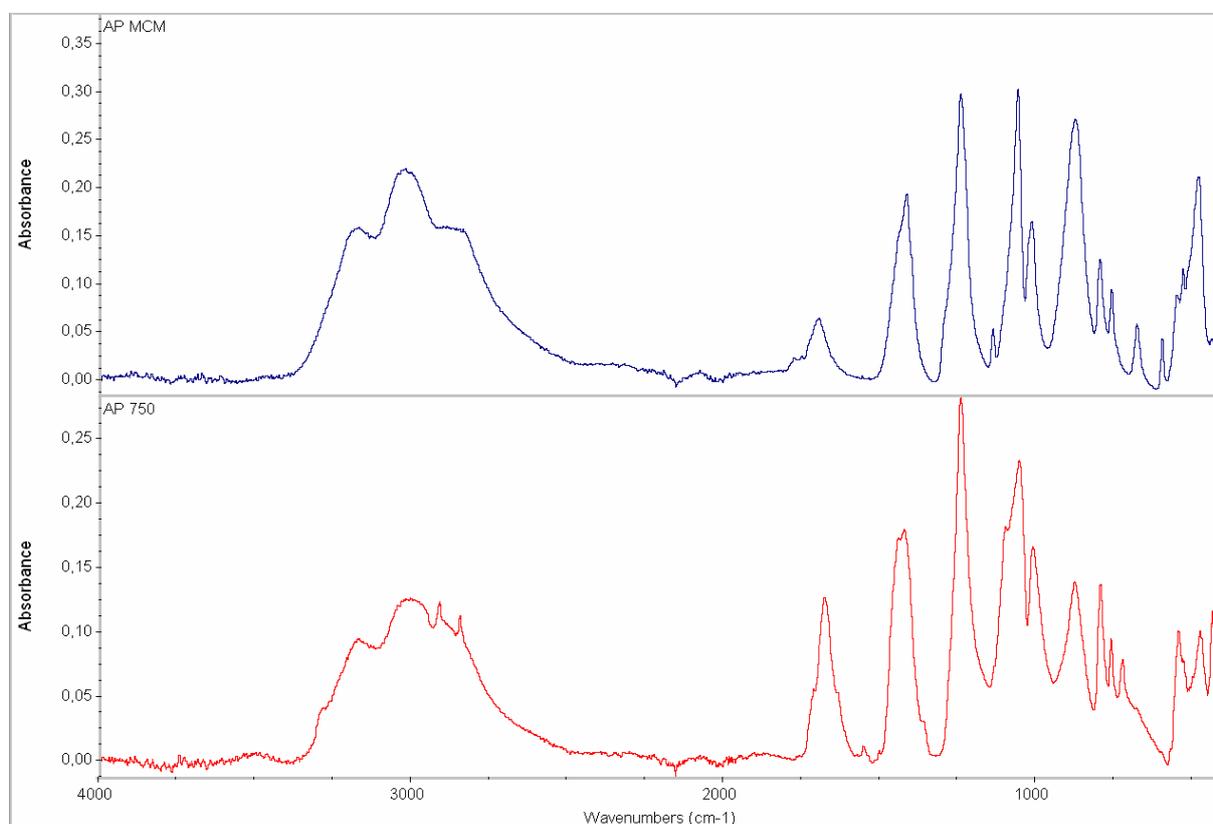


Figure II - 18 : Superposition des spectre infrarouge de l'AP MCM et de l'AP 750.

Tableau II - 10 : Bandes d'absorption des APP^[30, 40, 41].

Absorption (cm ⁻¹)	Liaison	Vibration
3505	N-H (AP 750)	Elongation
3170	O-H et NH ₄ ⁺ (AP 750 et AP MCM)	Elongation
3020		
2870		
2916	C-H (AP 750)	Elongation
2851		
1716 1636	C=O (AP 750)	Elongation
1680	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---P---OH} \end{array} \text{ and } \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---P---O}^- \end{array}$ (AP MCM et AP 750)	Déformation
1430	-CH ₂ - et/ou NH ₄ ⁺ (AP 750)	Déformation
1420	NH ₄ ⁺ (AP MCM)	Déformation
1245	P=O (AP MCM et AP 750)	Elongation
1100	Si-O (AP 750)	Elongation
1056	P-O (AP MCM et AP 750)	Elongation
1015		
876	P-O-P (AP MCM et AP 750)	Déformation
800		
760 - 730	C-C aromatique (AP 750)	Elongation
760	pics caractéristiques de la forme cristalline I (AP MCM)	
680		
600		
598		

Le spectre obtenu pour l'AP MCM est caractéristique de la variété allotropique I de l'APP. En effet, les bandes de vibration à 762, 680 et 600 cm⁻¹ sont uniquement présentes dans le cas de la forme cristalline I^[40]. L'APP existe sous différentes formes cristallographiques^[16]. La forme I peut être obtenue par chauffage d'un mélange équimolaire d'orthophosphate d'ammonium et d'urée sous ammoniac à 280°C. La forme cristalline II, de symétrie orthorhombique, est facilement obtenue par chauffage de la forme I entre 200 et 375°C. La forme III est une forme intermédiaire qui apparaît lors du passage de la forme I à la forme II. La structure de l'APP IV est monoclinique; celle de la forme V, orthorhombique. Les formes commercialement disponibles de l'APP sont les formes I et II.

L'AP 750 quant à lui correspond à la forme cristalline II de l'APP. La présence d'azote dans l'agent d'enrobage est confirmée soit sous forme d'amine (bande à 3505 cm⁻¹), soit sous forme de C=N (bande caractéristique à 1716 cm⁻¹).

La Figure II - 19 présente le spectre IR de la mélamine et le Tableau II - 11 rassemble les bandes d'absorptions caractéristiques. La présence de dimère, trimère inter et/ou intramoléculaire est mis en évidence par la présence de différentes bandes de vibrations entre 3100 et 3500 cm⁻¹.

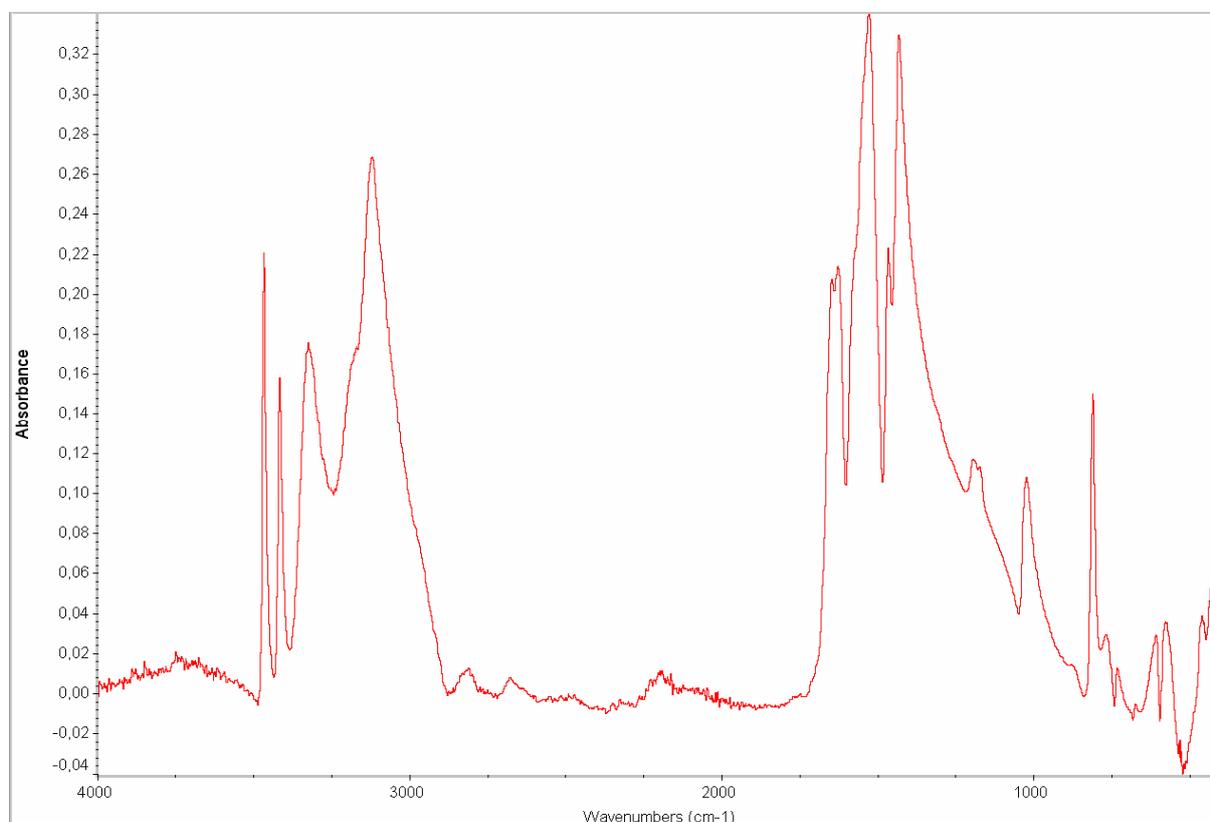


Figure II - 19 : Spectre infrarouge de la mélamine.

Tableau II - 11 : Bande d'absorption de la mélamine^[30].

Absorption (cm ⁻¹)	Liaison	Vibration
3465	N-H (monomère)	Elongation
3418		
3325	N-H (dimère, trimère, intra et/ou intermoléculaire)	Elongation
3115		
1650	C=N Vibration de cycles -NH ₂	Elongation
1625		
1523		Déformation de type ciseau
1464		
1430		
1019	Vibration du cycle	
811		

1.3.3.4 Spectroscopie R.M.N.

Les deux APP ont été analysés par RMN du phosphore à l'état solide. Le Tableau II - 12 rassemble les principales bandes de résonance observées.

Tableau II - 12 : Bandes de résonance caractéristiques de l'APP (^{31}P RMN du solide, X = observé).

Pic (ppm)	0	- 10	- 20	- 22
Attribution	Orthophosphate	Pyrophosphate	Polyphosphate	PO^-NH_4^+
AP MCM	X	X	X	X
AP 750	X		X	X

Il ressort que les formes cristallines 1 et 2 de l'APP (respectivement AP MCM et AP 750) diffèrent par le pic à $- 10$ ppm, ce qui est attribuable à une longueur de chaîne différente.

1.3.3.5 Diffraction des rayons X

La Figure II - 20 présente les spectres des différentes charges obtenus en diffraction des rayons X.

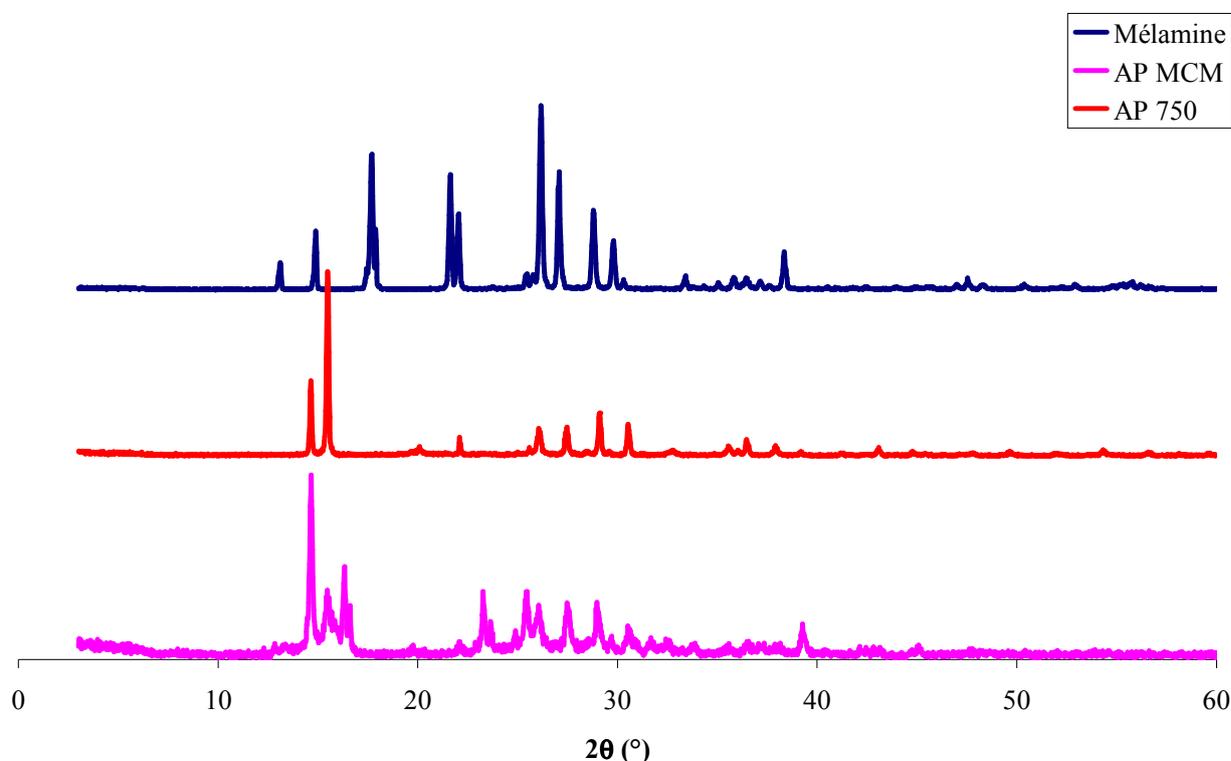


Figure II - 20 : Diagramme de diffraction des rayons X des additifs.

Toutes les charges sont cristallisées. Le spectre de la mélatamine présente des pics intenses à $17,7$; $21,6$ et $22,1$ ° et un pic de plus faible intensité à $13,1$ °. Cela correspond à une structure monoclinique ($a = 7,27$ Å ; $b = 7,48$ Å ; $c = 10,57$ Å ; $\alpha = 90,00$ ° ; $\beta = 112,33$ ° ; $\gamma = 90,00$ ° ; $P_{21/c}$). La raie la plus intense du spectre de l'AP 750 correspond à $2\theta = 15,5$ ° contre $2\theta = 14,6$ ° pour l'AP MCM. De plus, une raie supplémentaire à $2\theta = 16,3$ ° est observée sur le spectre de l'AP MCM. La base de données utilisée ne permet pas de déterminer les paramètres de maille et le groupe spatial de l'AP MCM. Cependant, une comparaison du spectre aux données de la littérature permet de confirmer que l'AP MCM correspond à la structure cristalline I de l'APP^[16].

De plus, du carbonate et de l'hydrogénophosphate d'ammonium sont détectés comme impuretés^[42]. Ce carbonate est sûrement à l'origine des traces de carbone décelé en analyse élémentaire et peut aussi être à l'origine de la bande d'absorption à 1420 cm⁻¹ en IRTF. Ce carbonate peut être issu d'impureté présente dans les matières premières utilisées pour la synthèse de l'APP ou de la dégradation de l'urée lors du chauffage. La structure de l'AP 750 est une structure orthorombique ($a = 12,08 \text{ \AA}$; $b = 6,49 \text{ \AA}$; $c = 4,26 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; P_{212121}). Ces données correspondent aux données de la littérature de la forme cristalline II de l'APP^[16].

2 TRAITEMENTS DE SURFACE

L'objectif principal de cette étude est l'ignifugation d'une nappe de non-tissés de PP. La première solution envisagée consiste à traiter en surface la nappe. Les traitements de surface concernent différents types de procédés mais in-fine la modification n'est présente qu'en surface du matériau. Deux types de procédés sont envisagés : l'enduction d'envers et l'imprégnation.

Le premier procédé concerne le traitement d'une face du non-tissé tandis que le second permet un traitement total des fibres du non-tissé. L'objectif de ce paragraphe est de décrire ces deux procédés et de caractériser les produits obtenus.

2.1 FORMULATIONS ET PROCEDES UTILISES

Le Tableau II - 13 présente les différentes formulations étudiées.

Tableau II - 13 : Formulations étudiées.

Formulation	Matrice	Agent carbonisant	Additif
PP	PP (100%)		
PP/PU	PP (72%)	PU (28%)	
PP/PU/AP MCM	PP (56%)	PU (22%)	AP MCM (22%)
PP/PU/mélatamine	PP (56%)	PU (22%)	Mélatamine (22%)
PP/PU/AP 750	PP (56%)	PU (22%)	AP 750 (22%)
PP/PU/AP MCM/mélatamine	PP (56%)	PU (22%)	AP MCM + Mélatamine (16.5% + 5.5%)

Nous pouvons considérer que l'incertitude sur la composition en PU et additif est de l'ordre de 2%, celle-ci étant principalement attribuable à la répétabilité de l'emport sec obtenu sur les échantillons finaux.

2.1.1 Mélanges

Lors de la préparation des formulations contenant des additifs FR, l'émulsion de PU est dans un premier temps mélangée à l'additif pendant 5 minutes à 500 tour/min à l'aide d'un mélangeur à hélice.

Dans le cas du traitement par imprégnation, la viscosité de la formulation doit être adaptée afin que celle-ci puisse pénétrer le non-tissé. De l'eau (environ 80% par rapport à la masse totale humide de formulation) est donc ajoutée au mélange PU/additif afin de la diminuer. Les formules pour enductions PU/AP MCM et PU/ AP 750 nécessitent également l'ajout d'eau afin de permettre leur étalement (respectivement 8 et 6 % par rapport à la masse totale humide).

La viscosité des différentes formulations d'enduction et d'imprégnation ont été mesurées par viscosimètre Brookfield. Le Tableau II - 14 présente les résultats respectivement pour les formulations d'enduction et d'imprégnation.

Tableau II - 14 : Viscosité des mélanges pour enduction et imprégnation.

Formulations	PU	PU/AP MCM	PU/mélatamine	PU/AP 750	PU/AP MCM/mélatamine
Viscosité (mPa.s) Enduction	684	434.10 ³	1340	160.10 ³	120.10 ⁴
Viscosité (mPa.s) Imprégnation	10	30	10	90	20

Les viscosités des mélanges pour enduction sont très supérieures à celles des mélanges pour imprégnation. En effet, au cours du procédé d'enduction la formulation ne doit pas pénétrer la nappe de non-tissé mais doit former un film en surface de cette dernière. Les viscosités des mélanges ont été adaptées afin d'obtenir un emport sec de 80 %. L'enrobage de l'APP ou l'ajout de mélatamine permet de diminuer la viscosité des mélanges.

Les viscosités des mélanges pour imprégnation sont très proches à cause de la forte quantité d'eau ajoutée, excepté dans le cas de l'AP 750. Dans ce cas-ci, la viscosité est plus élevée : ceci provient du comportement de l'AP 750 dans l'eau. La charge semble avoir une mouillabilité très faible et a beaucoup de difficultés à s'incorporer à l'émulsion aqueuse (la charge est toujours ajoutée à l'émulsion puis l'eau est rajoutée). Au bout d'un certain d'agitation, la charge s'incorpore à l'émulsion et un mélange "neigeux" est obtenu. Ensuite l'eau est ajoutée et provoque la formation de petits grumeaux pâteux en suspension dans l'eau. Ces particules pâteuses sont à l'origine de l'élévation de la viscosité.

2.1.2 Enduction d'envers

Une table à enduction K404 Control Coater de RK Print Coat Instruments Ltd (Figure II - 21) est utilisée pour faire le dépôt du mélange au dos du non-tissé (échantillon de 70 x 30 cm²). La face enduite est la face la plus dense en fibres. La vitesse de déplacement de la traverse (bar coater) a été fixée à 1 m/s. La barre utilisée (film sec de 100 µm) sert juste de racle. Il faut noter que la surface à enduire n'est pas rigide et est en plus très poreuse d'où une légère pénétration de la pâte la formule dans le substrat.



Figure II - 21 : Table à enduction K404 Control Coater.

Le séchage des nappes de non-tissés enduits est effectué à 90°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Le processus de formation du film est attribuable à un processus de coalescence (Figure II - 22).

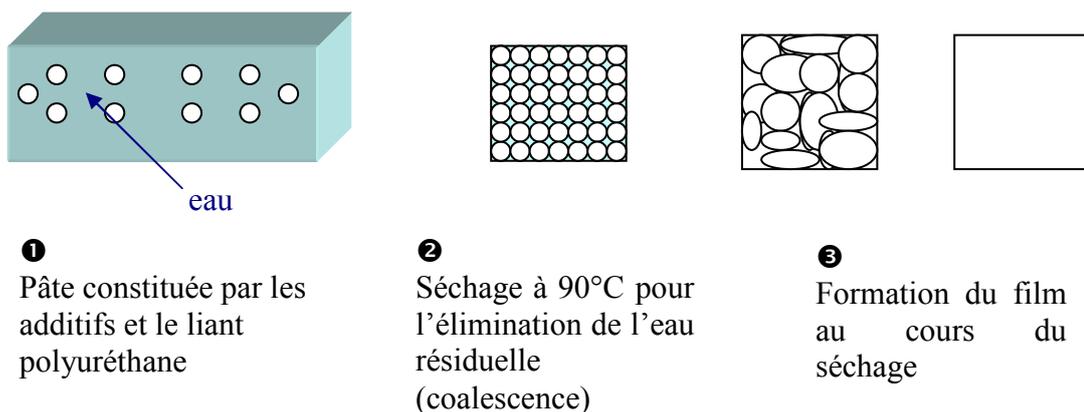


Figure II - 22 : Processus de formation du film au dos du non-tissé.

L'empont sec est calculé par rapport à la masse du non-tissé vierge :

$$\text{empont sec} = \frac{\text{masse du non-tissé enduit} - \text{masse du non-tissé vierge}}{\text{masse du non-tissé vierge}}$$

L'emport sec dans le cas des formulations ignifugées est fixé à 80%. Une étude systématique avait permis de mettre en évidence que ce ratio permet d'obtenir le meilleur compromis performance retard au feu / propriétés mécaniques. Dans le cas de l'enduction d'envers avec le liant PU pur, un emport de 38% est utilisé afin d'obtenir une composition 72 % de PP et 28 % de PU pour respecter le ratio PP/PU des autres formulations.

2.1.3 Imprégnation

Le non-tissé (30 x 15 cm²) est immergé dans le mélange PU/additifs placé dans un cristalliseur. Le cristalliseur contient la quantité nécessaire de mélange que le non-tissé doit boire pour obtenir un emport sec de 80 % (par rapport au non-tissé vierge). Le "principe de l'éponge" est utilisé : le non-tissé doit absorber toute la formulation présente. L'échantillon imprégné est séché à 90 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Dans le cas de l'imprégnation avec l'émulsion de PU pur, l'emport sec est fixé à 38 %.

2.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Les enductions d'envers et les imprégnations sont analysées à l'aide du microscope électronique à balayage environnemental XL 30 de chez Philips décrit dans le paragraphe 1-2-3-2. La qualité de l'enduction d'envers et de l'imprégnation ainsi que la taille des additifs dans le produit fini sont analysées.

Le détecteur GSE (électron secondaire gaz (Figure II - 23)) sera utilisé pour obtenir les images des produits enduits et imprégnés. Le détecteur BSE (backscattered electron, électrons rétrodiffusés (Figure II - 23)) est utilisé pour séparer les différents éléments de la pâte à enduire ou à imprégner (PU ou additif) dans le produit final. Un contraste chimique est ainsi obtenu sur l'image.

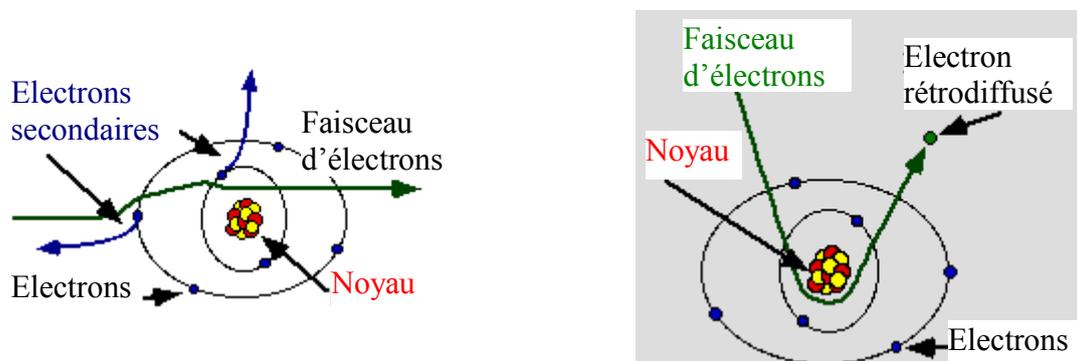


Figure II - 23 : Différents électrons émis par interactions électroniques.

2.3 QUALITES DES TRAITEMENTS DE SURFACES

2.3.1 Estimation de la qualité des enductions d'envers

Les échantillons enduits ont été observés au MEB environnemental en coupe afin de juger de la qualité de l'enduction sur les fibres du non-tissé et d'estimer la profondeur de pénétration de l'enduction. Ensuite, la surface enduite (dense en fibre) est observée. Les figures 24 à 29 présentent les différentes images en coupe et les vues d'envers enduits. La face enduite du voile de non-tissé est présentée en haut de chaque image en coupe.



Figure II - 24 : Images obtenues au MEBE du non-tissé de PP vierge (a et b : coupe, c : envers).

Lorsque le non-tissé est enduit de PU (Figure II - 25), la profondeur de pénétration de l'enduction est très importante : environ 1 mm par rapport au 6 mm d'épaisseur du non-tissé. L'enduction est assez épaisse et ne couvre pas toute la surface des fibres de la zone dense. Ce phénomène peut être associé à la viscosité très faible de l'émulsion de PU et au caractère hydrophobe des fibres de PP. Une solution envisageable pour palier à ce problème est l'utilisation d'agent épaississant. Cette solution n'a pas été envisagée dans cette étude afin de ne pas introduire de nouveaux composants aux formules utilisées, déjà complexes.

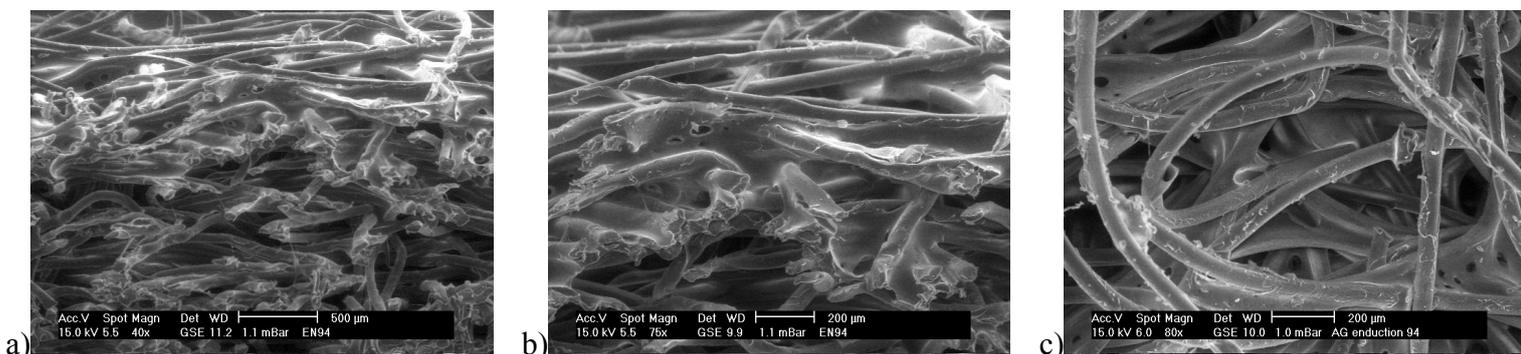


Figure II - 25 : Images obtenues au MEBE du non-tissé enduit de PU (a et b : coupe, c : envers enduit).

Le non-tissé enduit avec le mélange PU/AP MCM présente une croûte en surface de la zone dense (Figure II - 26). La profondeur de pénétration de l'enduction est moindre : environ 0,4 mm. Des petites bulles sont observables au sein de cette dernière et attribuable au piégeage

de l'eau qui a lieu au cours du séchage. Par rapport au PU seul, les fibres de la zone dense sont recouvertes et des zones plus ou moins riches en enduction sont présentes.

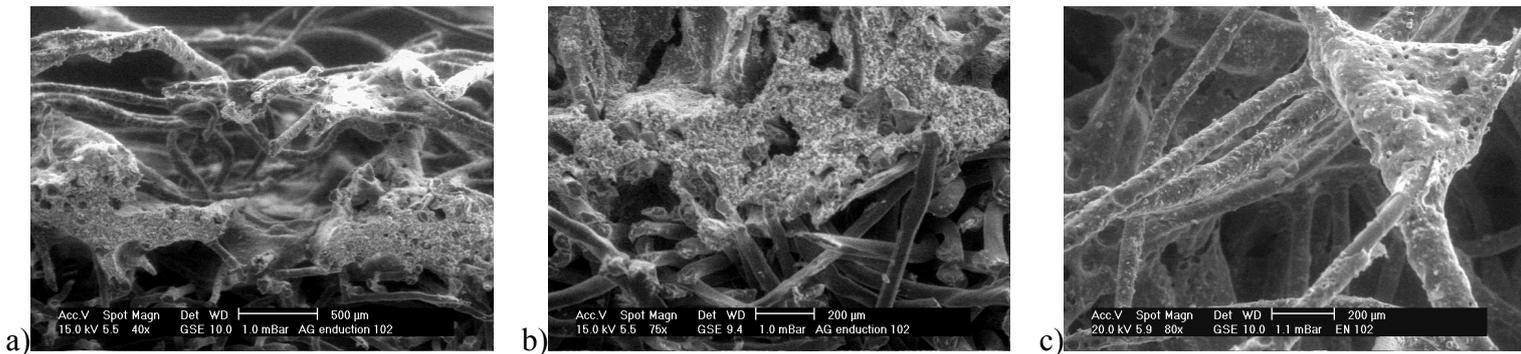


Figure II - 26 : Images obtenues au MEBE du non-tissé enduit PU/AP MCM (a et b : coupe, c : envers enduit).

Dans le cas du mélange PU/mélatamine (Figure II - 27), la profondeur de pénétration de l'enduction est du même ordre de grandeur que dans le cas du PU (environ 1 mm), ce qui s'explique par une viscosité également faible de ce mélange comparée à celle des formulations contenant de l'APP. L'enduction est répartie de façon plus homogène que dans le cas précédent et recouvre l'ensemble des fibres.

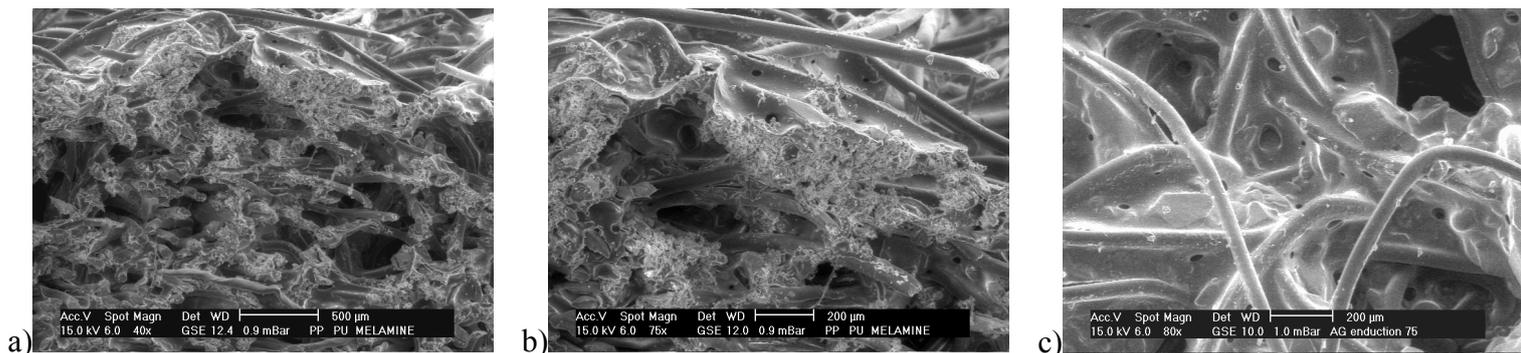


Figure II - 27 : Images obtenues au MEBE du non-tissé enduit PU/mélatamine (a et b : coupe, c : envers enduit).

L'utilisation de l'AP 750 en mélange avec le PU conduit à une enduction présentant des cavités larges (50 – 100 µm) (Figure II - 28). Ces cavités proviennent des gaz initialement piégés dans la pâte à enduction. En effet, le mélange utilisé à l'aspect "d'œuf à la neige" car de l'air est présent et est à l'origine des cavités. La pénétration de l'enduction est de l'ordre de 0,6 mm. L'enduction est présente uniquement en surface, recouvre bien les fibres et forme un film continu.

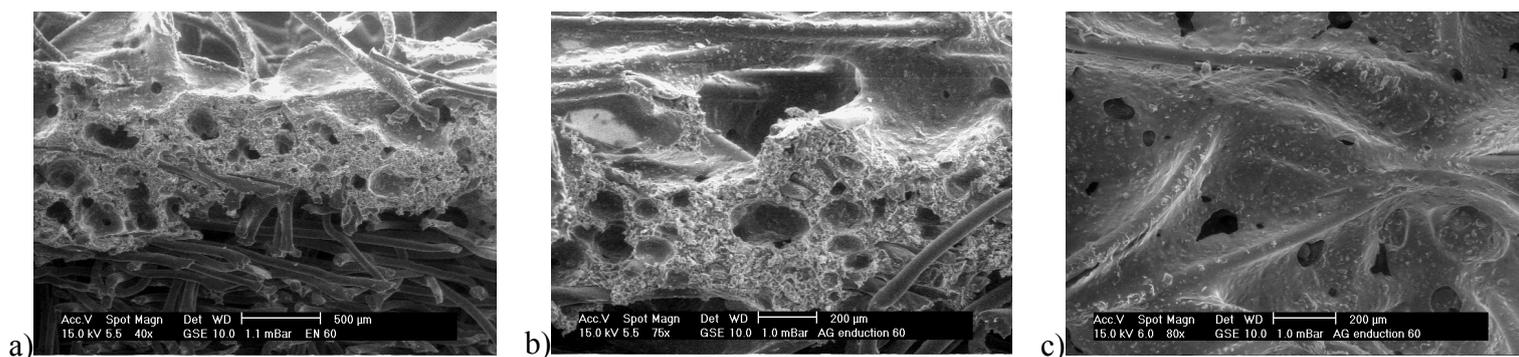


Figure II - 28 : Images obtenues au MEBE du non-tissé enduit PU/AP 750 (a et b : coupe, c : envers enduit).

Enfin, dans le dernier cas du mélange PU/AP MCM/mélamine, un film d'enduction continu est obtenu (Figure II - 29). La profondeur de pénétration de l'enduction est de l'ordre de 0,5 mm. Les fibres sont recouvertes de façon homogène au niveau de la surface. La différence entre la structure du non-tissé enduit par le mélange PU/AP MCM et par le mélange PU/AP MCM/mélamine est attribuable à la variation de la texture des enductions humides (pâteuse dans le cas du PU/AP MCM et fluide dans le cas PU/AP MCM/mélamine).

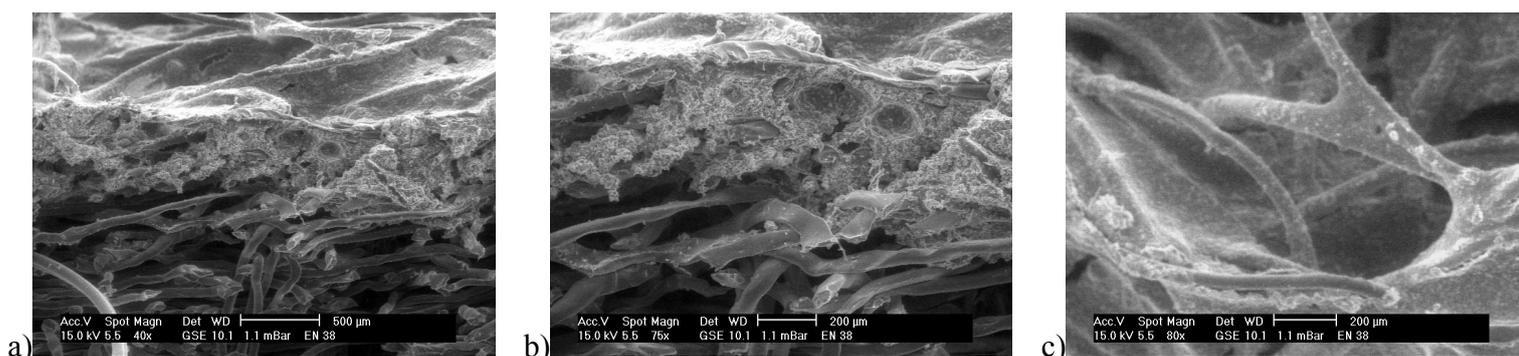
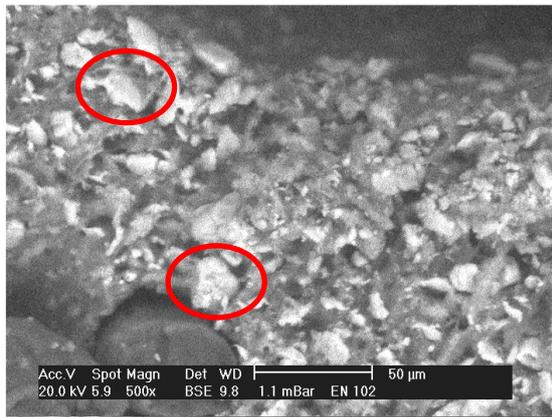
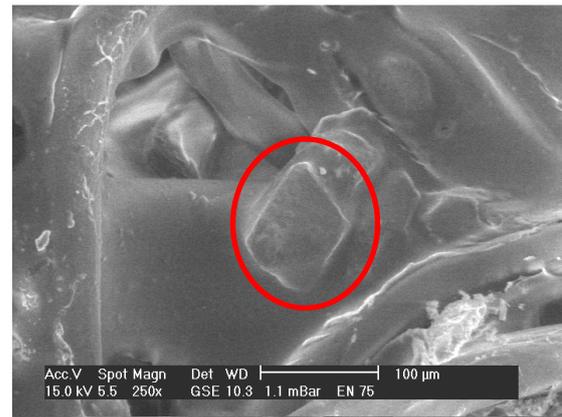


Figure II - 29 : Images obtenues au MEBE du non-tissé enduit PU/AP MCM/mélamine (a et b : coupe, c : envers enduit).

La taille des particules a été mesurée en vue de la comparer à celle des particules avant mélange. La visualisation des charges n'a pas posé de problèmes en imagerie des électrons secondaires (SE), excepté pour les mélange PU/AP MCM et PU/AP MCM/mélamine. Dans ce cas, l'imagerie en électrons rétrodiffusés (BSE) a permis de localiser les particules d'APP. Les zones claires correspondent à des zones riches en phosphore et les zones sombres pauvres en phosphore. Les images obtenues sont présentées dans la Figure II - 30.



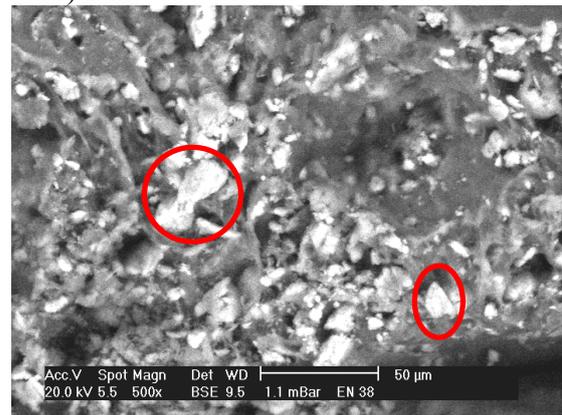
a) Non-tissé enduit PU/AP MCM en BSE



b) Non-tissé enduit PP/PU/mélamine



c) Non-tissé enduit PP/PU/AP 750



d) Non-tissé enduit PP/PU/AP MCM/mélamine

Figure II - 30 : Images obtenues au MEBE de la surface des échantillons

(a, c et d : grossissement de 500, b : grossissement de 250).

Il ressort de ces différents clichés MEBE que la taille de particule des différents additifs n'est pas modifiée au cours du procédé d'enduction (cf. 1-3-3-1) : l'AP MCM présente une taille de particule de l'ordre de 10 µm, l'AP 750 de l'ordre de 20 µm et la mélamine de l'ordre de 100 µm. Dans le mélange PU/AP MCM/mélamine, il n'a pas été possible de visualiser la mélamine. Ceci est attribuable soit à une modification de la taille des particules au cours du procédé, soit à une trop faible concentration de mélamine. La première hypothèse peut, a priori, être écartée puisque la formulation PU/mélamine ne présente pas de variation de taille de particule.

Pour conclure sur les enductions d'envers, les emports et la composition finale ont pu être respectés. Cependant chaque formulation utilisée présente un comportement qui lui est propre à la fois au cours du mélange et du séchage. Ainsi l'utilisation d'AP MCM donne un mélange très pâteux traduisant la non-compatibilité entre l'additif et la résine et conduisant à une enduction inhomogène qui présente des fissures. Lorsque l'APP est enrobée ou si de la mélamine est ajoutée, le comportement à l'enduction est améliorée (la viscosité est diminuée par rapport au cas de l'AP MCM) : les fibres sont recouvertes de façon plus homogène (un film continu est obtenu).

L'enrobage et la mélamine semble avoir un effet fluidifiant sur les formulations. Pour le cas du mélange AP MCM/mélamine dans le PU, nous pouvons supposer que soit la différence de taille entre la mélamine et l'AP MCM permet une meilleure rhéologie du mélange, soit une réaction a lieu dans le PU entre la mélamine et l'AP MCM (phosphate de mélamine).

2.3.2 Estimation de la qualité des imprégnations

Les non-tissés imprégnés sont observés en coupe au niveau des deux zones de densités différentes en fibres afin de vérifier si l'imprégnation est bien répartie dans la totalité de l'échantillon. Pour une formulation fixée, nous avons observé les mêmes clichés en zone dense et en zone moins dense, nous ne présenterons que les images en zone dense. La Figure II - 31 à la Figure II - 36 présentent les différents clichés MEB obtenus pour les faces denses : en coupe et en surface.



Figure II - 31 : Images obtenues au MEBE du non-tissé de PP vierge (a et b : coupe, c : face dense).

Quelque soit l'échantillon étudié, l'imprégnation a bien lieu sur la totalité de l'échantillon. Cependant, les fibres ne sont pas imprégnées de manière continue : l'imprégnation se fait selon des zones situées entre les fibres.

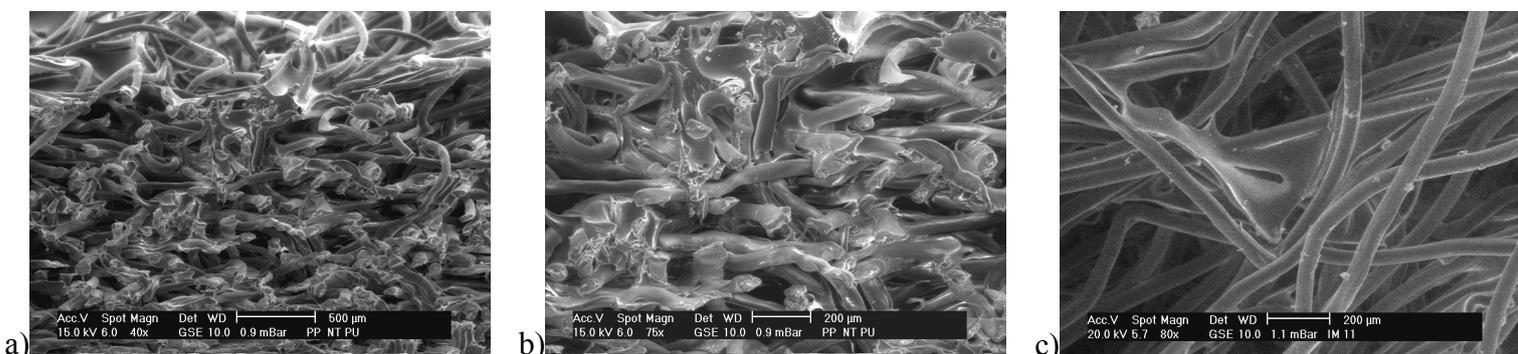


Figure II - 32 : Images obtenues au MEBE du non-tissé imprégné PU (a et b : coupe, c : face dense).

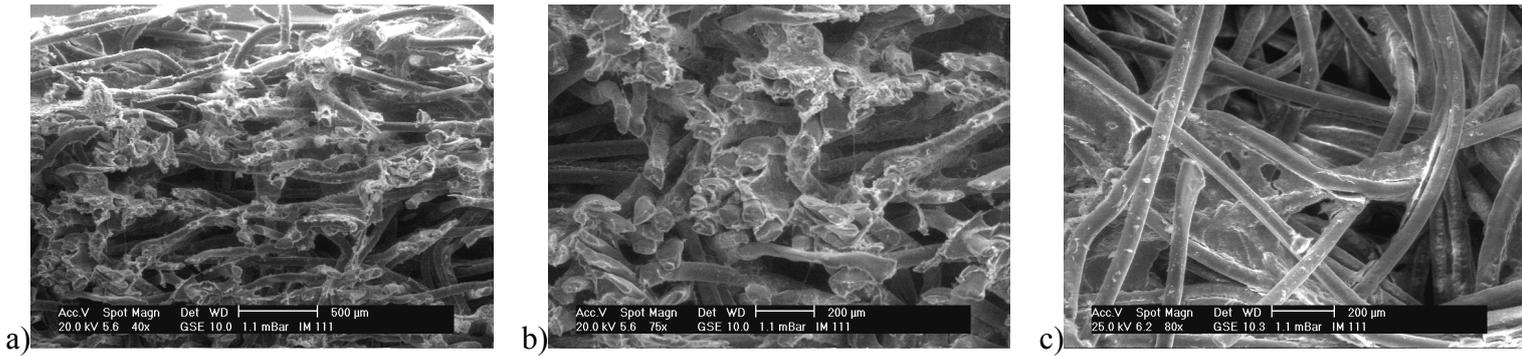


Figure II - 33 : Images obtenues au MEBE du non-tissé imprégné PU/AP MCM (a et b : coupe, c : face dense).

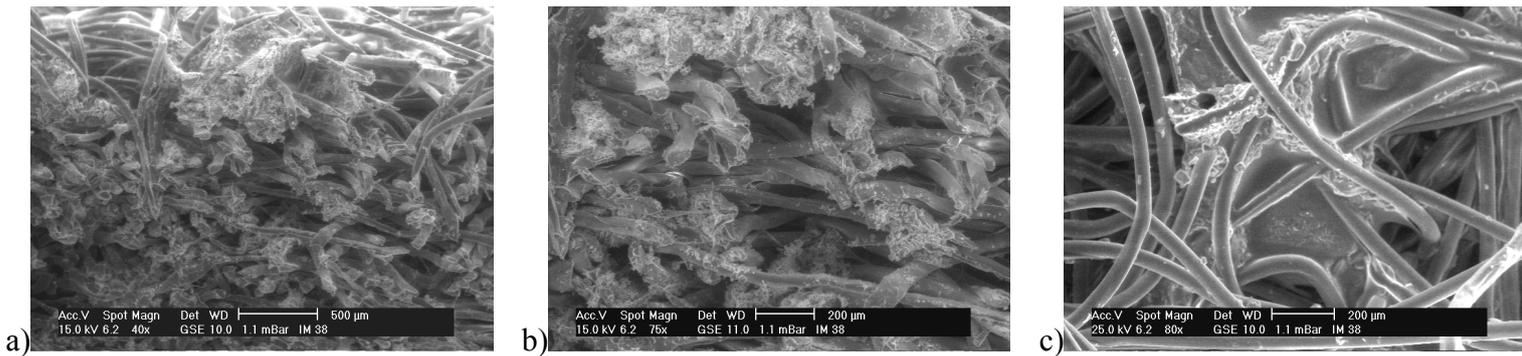


Figure II - 34 : Images obtenues au MEBE du non-tissé imprégné PU/mélatine (a et b : coupe, c : face dense).

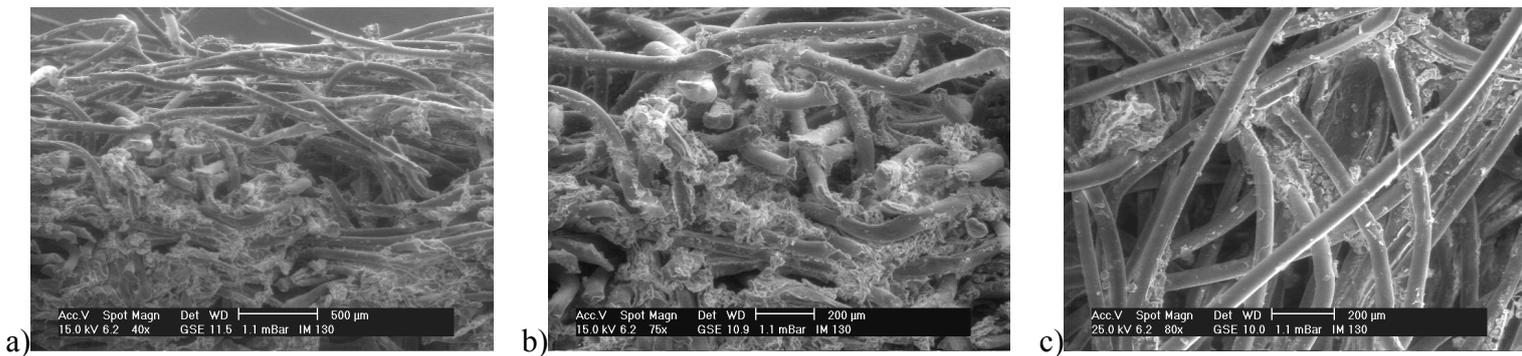


Figure II - 35 : Images obtenues au MEBE du non-tissé imprégné PU/AP 750 (a et b : coupe, c : face dense).

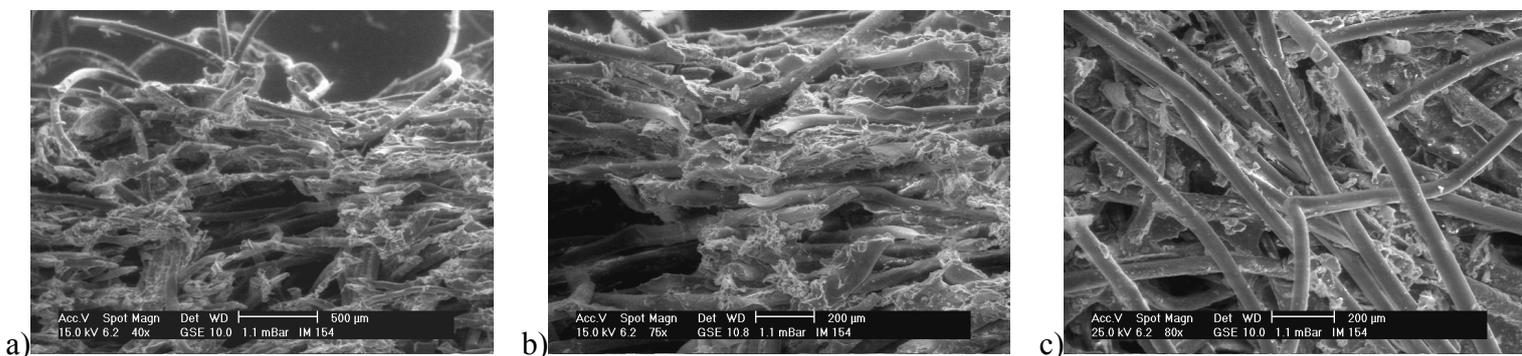


Figure II - 36 : Images obtenues au MEBE du non-tissé imprégné PU/AP MCM/mélatine (a et b : coupe, c : face dense).

L'inhomogénéité de structure observée avec le mélange PU/AP MCM en utilisant le procédé d'enduction est dans ce cas plus nuancée. La pâte à imprégnation étant diluée dans la

masse, seuls de petits "paquets" éparses d'imprégnation sont visibles (Figure II - 31 à Figure II - 36).

La taille de particule des charges est également estimée dans les échantillons imprégnés à l'aide de clichés MEBE. La Figure II - 37 présente les différents clichés obtenus.

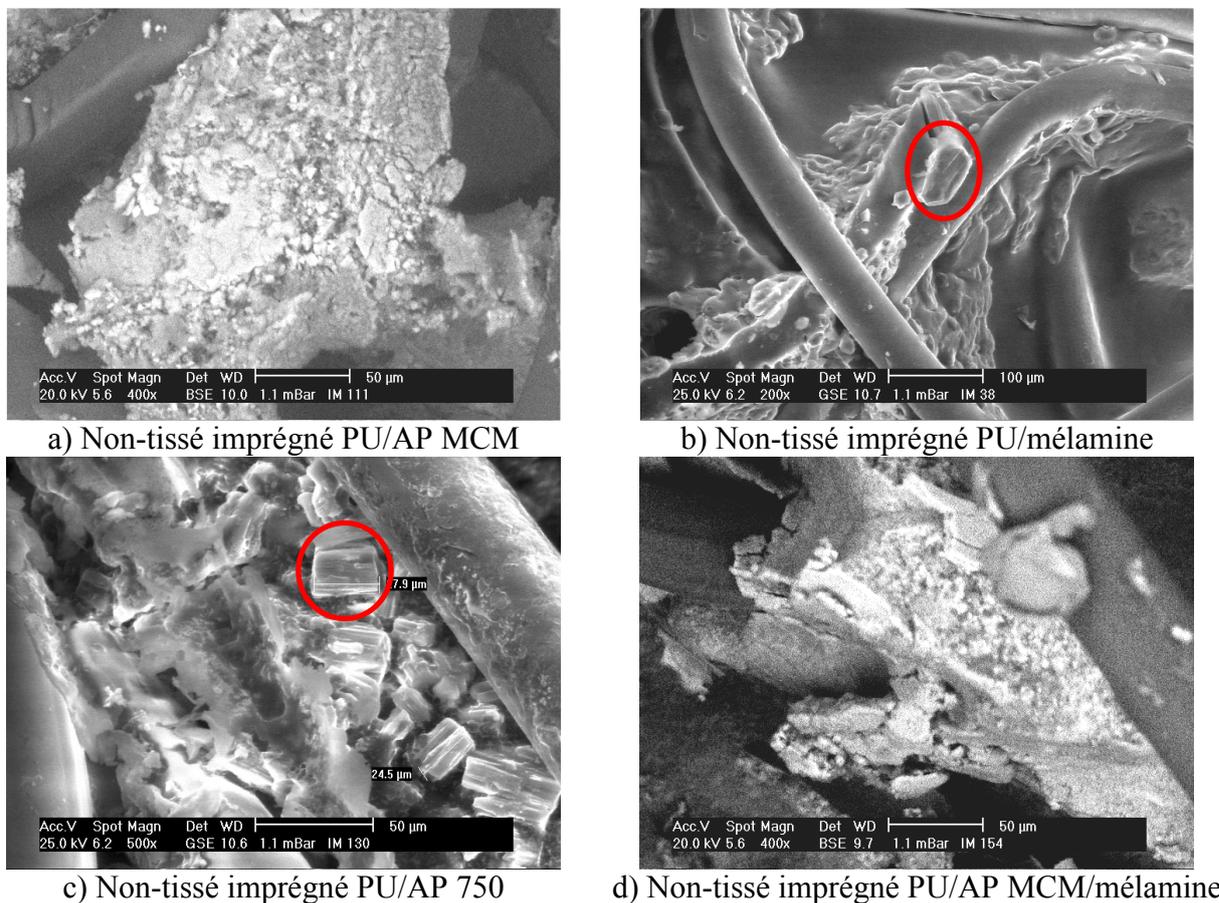


Figure II - 37 : Images obtenues au MEBE des particule dans les échantillons imprégnés.

De même que pour le procédé d'enduction, la taille de particule semble peu affecter par le procédé de mise en œuvre des produits. Cependant, une agglomération des particules d'APP dans le PU est observée dans le cas des mélanges PU/AP MCM et PU/AP MCM/mélamine. Une diminution de la taille des particules peut dans ce cas être supposée. Ceci peut provenir du fait que les formulations d'imprégnation contiennent plus d'eau que celles d'enduction et que l'AP MCM est soluble au moins partiellement dans l'eau. Ainsi lors du séchage une recristallisation a lieu et est suffisamment lente pour donner des particules de plus petites tailles. Ce résultat corrobore les résultats obtenus en granulométrie laser : l'AP MCM présente une taille de particules plus petite dans l'eau que dans le mélange eau/éthanol (la solubilité de l'APP étant différente dans les deux types de liquide) (cf. § 1.3.3.1).

Ainsi, les non-tissés imprégnés de formulations ignifuges ont pu être obtenus et présentent les mêmes compositions que celles obtenues dans le cas des enductions d'envers. La formulation ignifugeante est répartie de façon homogène (à l'échelle macroscopique) au sein du non-tissé et n'est pas concentrée sur une face du voile comme dans le cas des produits obtenus par enductions d'envers.

3 TRAITEMENT EN MASSE

Le procédé utilisé permettant d'accéder au traitement en masse du polymère ou de la fibre est un procédé d'extrusion. La matrice polymère est le PP. Le Tableau II - 15 rassemble les différentes formulations obtenues par cette voie. Elles sont identiques à celles étudiées précédemment. Les incertitudes sur les compositions sont de l'ordre de 1%.

Tableau II - 15 : Formulations étudiées.

Formulation	Matrice	Agent carbonisant	Additif
PP	PP (100%)		
PP/PU	PP (72%)	PU (28%)	
PP/PU/AP MCM	PP (56%)	PU (22%)	AP MCM (22%)
PP/PU/mélamine	PP (56%)	PU (22%)	Mélamine (22%)
PP/PU/AP 750	PP (56%)	PU (22%)	AP 750 (22%)
PP/PU/AP MCM/mélamine	PP (56%)	PU (22%)	AP MCM + Mélamine (16,5% + 5,5%)

3.1 MISE EN OEUVRE

Dans ce procédé, il est dans un premier temps nécessaire de sécher l'émulsion de PU. Pour se faire, elle est placée dans une étuve ventilée à 90 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Le matériau obtenu est ensuite malaxé avec le PP (50/50 en proportion). Le mélange maître PP/PU 50/50 est ensuite utilisé après broyage pour les extrusions.

3.1.1 Malaxage

Les expériences sont effectuées avec l'unité d'entraînement Plasti-Corder de Brabender. Elle est constituée d'un système de mesure du couple et de la vitesse de rotation, ainsi que d'un boîtier de régulation de températures composé de régulateurs de marque Eurotherm de type 808 PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée). L'ensemble, couplé à un ordinateur par l'interface PL 2000-6, permet l'acquisition en temps réel du couple moteur et de la température matière.

Le mélange PP/PU est réalisé en utilisant un mélangeur interne de laboratoire Brabender W350 EH (Figure II - 38), muni de rotors pour thermoplastiques de type cylindre. Il est constitué de deux chambres de mélange contiguës contenant chacune un rotor. Les rotors sont animés d'un mouvement contra-rotatif. Le cisaillement répété du matériau au niveau de l'entrefer rotor/paroi

et le broyage intensif dans l'espace rotor/rotor provoquent un échauffement important. Le produit, surchauffé au niveau de la paroi, est entraîné, par le mouvement contra-rotatif des deux rotors, vers le centre de l'appareil. Ceci explique le fonctionnement particulier de la régulation : durant les essais, le chauffage de la zone centrale est coupé, et celle-ci est refroidie à l'aide de la circulation du fluide de refroidissement (air). Seules les deux faces latérales assurent le maintien du point de consigne de température par un chauffage régulier. Par conséquent, l'obtention des conditions isothermes n'est pas immédiate.

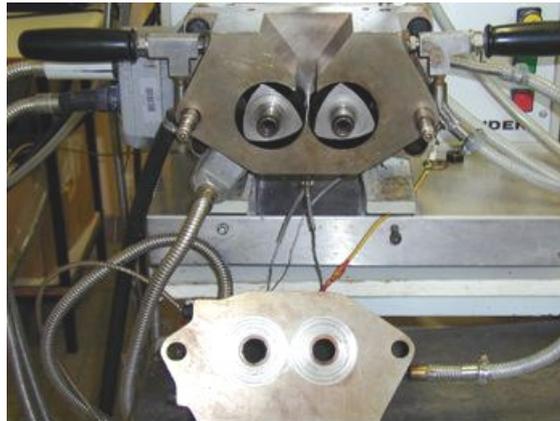


Figure II - 38 : Malaxeur Brabender W350 EH.

A chaque vitesse de cisaillement correspond une température d'équilibre du matériau qui est plus ou moins longue à atteindre. Un risque de modification chimique du matériau due à l'action conjuguée des contraintes mécaniques et thermiques n'est pas à exclure pour une durée de malaxage trop longue^[43]. L'oxygène peut également jouer un rôle lors d'une mise en œuvre en malaxeur (contrairement à une mise en œuvre par extrusion durant laquelle l'oxygène ne peut jouer aucun rôle).

Les propriétés rhéologiques du matériau fondu lors de sa mise en œuvre peuvent être évaluées en assimilant le malaxeur à un rhéomètre à cylindres coaxiaux. Dans l'entrefer, le couple moteur^[44-46] est proportionnel à la contrainte τ à laquelle est soumis le matériau :

$$C = \tau \times S \times R$$

où S et R désignent respectivement la surface et le rayon du rotor (M.K.S.A.).

Après avoir déterminé les constantes propres à l'appareil^[47], Poutch^[48] a proposé une relation entre la viscosité et le couple moteur :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = 1417,8 \times \frac{C}{V}$$

• $\dot{\gamma}$ désignant le gradient de vitesse (s^{-1}), C le couple ($N.m^{-1}$) et V la vitesse de rotation des rotors, à l'état stationnaire avec dans nos conditions, $V = 5,24 \text{ rad.s}^{-1}$ (50 rpm). Cette relation permet de considérer que les variations du couple moteur sont représentatives des variations de la viscosité apparente du matériau fondu^[47, 48]. Pendant sa mise en œuvre, les variations de viscosité du matériau, donc les variations du couple moteur, au cours du temps peuvent indiquer des modifications de ses propriétés d'écoulement et donc d'éventuelles transformations chimiques. Le tracé de la courbe $\ln(C) = f(1/T)$ donne une droite s'il n'y a pas d'éventuelles modifications chimiques. En effet, le couple est relié à l'inverse de la température par une loi de type Arrhenius^[47]. L'emploi du malaxeur permet donc la mise en évidence de réactivités chimiques, ce qui est particulièrement important dans le cas d'un mélange maître PP/PU.

Le mode opératoire suivant a été établi pour la mise en œuvre du mélange PP/PU : préchauffage du malaxeur à la température de consigne (215 °C, milieu de la plage de ramollissement du PU afin d'avoir un PU ramolli et de limiter la dégradation ($T_{\text{dégradation}}(\text{PP},1\%) = T_{\text{dégradation}}(\text{PU},1\%) = 245 \text{ °C}$)), introduction simultanée des polymères (PP et PU), malaxage pendant 10 minutes puis arrêt du malaxeur et extraction du matériau. La vitesse de rotation des rotors est fixée à 50 rotations par minute et la masse de matière malaxée à 200 g.

3.1.2 Extrusion

L'extrusion est réalisée à l'aide d'une extrudeuse bi-vis contrarotatives Brabender DSK 42/6 (Figure II - 39). Lors de l'extrusion, le PP, le mélange PP/PU et les additifs sont ajoutés ensemble au niveau de la zone de transport. Le PP et le mélange PP/PU ont été préalablement broyés à l'aide d'un broyeur à ciseaux (MF 10, IKA Werke, tamis de 3 mm) afin d'homogénéiser le mélange initial. Le jonc sortant est refroidi à l'air puis granulé.



Figure II - 39 : Extrudeuse bi-vis contrarotatives de Brabender.

La vitesse est fixée à 50 tours/min et le profil de température est représenté sur la Figure II - 40.

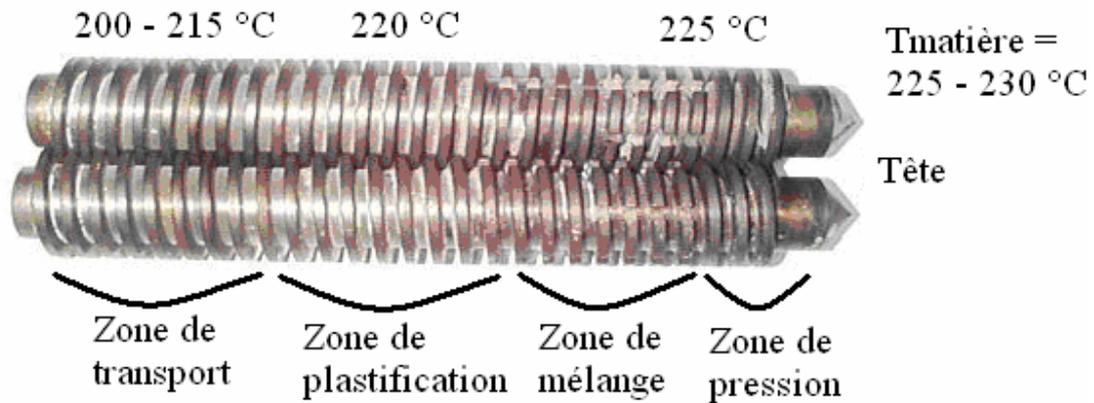


Figure II - 40 : Profil de température de la vis.

Le profil de température est basé sur la température de fusion la plus élevée des polymères constituant la formulation ainsi que sur les températures de début de dégradation des différents constituants de la formulation. Dans notre cas, la plage de fusion du PU (200 °C - 230 °C) est supérieure à la température de fusion du PP (165 °C). Nous nous plaçons au milieu de cette plage de fusion afin de limiter la dégradation des différents produits (PP, PU et charges). Lors des extrusions la température de la matière sortante est mesurée. Comme le montre la Figure II - 40, la température de la matière sortante ne dépasse que légèrement la température de consigne de la dernière zone de chauffe (5°C maximum) et ce pour toutes les formulations extrudées. Le couple durant l'extrusion est resté constant pour toutes les formulations (25 – 30 Nm).

Une partie des granulés est broyée cryogéniquement de façon à obtenir une poudre permettant une analyse des matériaux. Le reste des granulés est moulé sous forme de plaques (100 x 100 x 3 mm³) à l'aide d'une presse hydraulique Darragon. Les granulés sont pressés à 10⁶ Pa pendant 3 minutes à 215 °C puis pendant 5 minutes à 4.10⁶ Pa. La plaque est ensuite laissée sous 4.10⁶ Pa pendant le refroidissement avant démoulage.

3.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Les techniques de caractérisation utilisées sont les mêmes que celles utilisées pour caractériser les matières premières (microscopie électronique à balayage environnemental, spectroscopie I.R.T.F., spectroscopie R.M.N., analyse enthalpique différentielle, analyses élémentaires, diffraction des rayons X).

Les différents résultats obtenus pour les diverses techniques utilisées seront comparés aux résultats obtenus pour nos références puis interprétés.

3.3 MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

3.3.1 Mélange maître PP/PU 50/50

3.3.1.1 *Mise en œuvre*

La courbe de malaxage du mélange PP/PU qui représente les variations du couple moteur et de la température matière en fonction du temps pendant la mise en œuvre est présentée en Figure II - 41. Cette courbe peut être divisée en 3 zones distinctes.

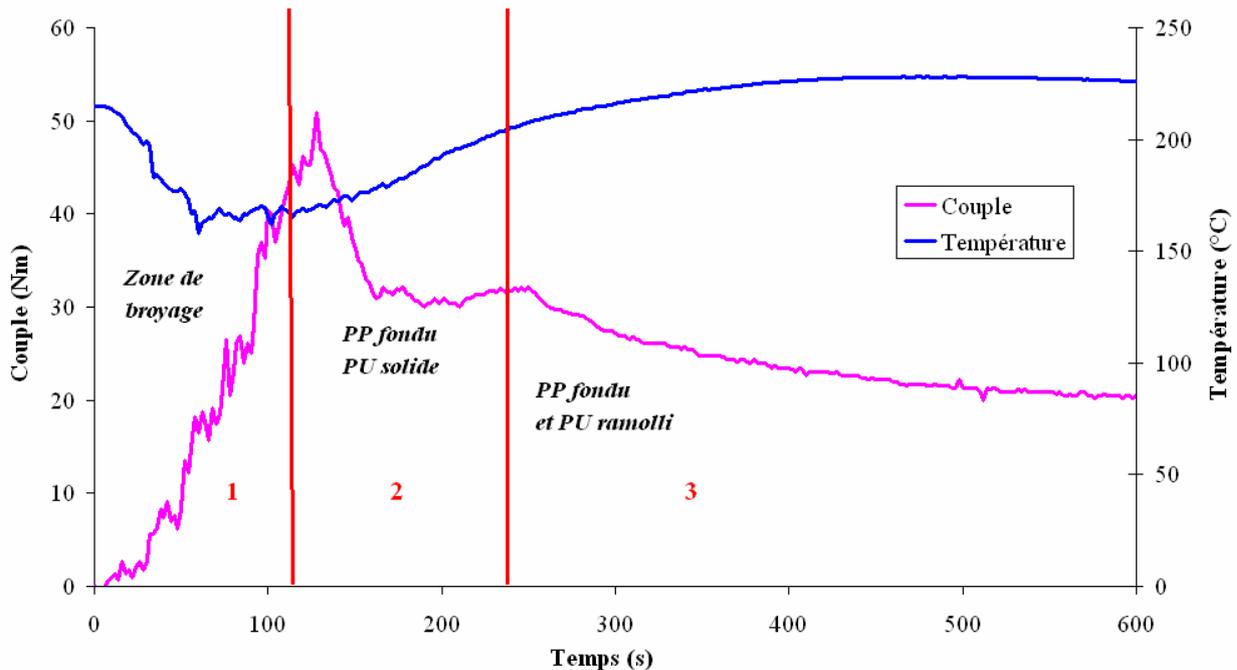


Figure II - 41 : Couple et température au cours du malaxage du PP/PU.

A $t = 0$, le PU et le PP sont simultanément introduits. Cet ajout entraîne une augmentation du couple et une diminution de la température jusqu'à $t = 130$ s environ (zone 1), comportement attribuable au fait que la matière est introduite à température ambiante et qu'elle n'est pas encore fondue. C'est la phase de broyage. A $t = 130$ s, le couple atteint sa valeur maximale correspondant au pic de fusion du PP. La seconde zone ($t = 130 - 240$ s) correspond au malaxage de PU solide dans du PP fondu. En effet, la température est dans cette zone inférieure à 200 °C. Un mélange de PP fondu et de PU solide est malaxé tant que la température de ramollissement du PU n'est pas atteinte. Quand la température atteint 200 °C (zone 3), le PU commence à ramollir et le couple chute jusqu'à atteindre une valeur constante et égale à 20 Nm, valeur de couple correspondant au mélange PP/PU fondu. La température quant à elle est ramenée à la température de consigne par le système de régulation.

La Figure II - 42 présente la variation de $\ln(C)$ en fonction de $1/T$ pour le mélange PP/PU à partir de $t = 240$ s (PP et PU fondus). Cette figure met en évidence l'existence d'une relation

linéaire entre $\ln(C)$ et $1/T$ au-delà de 240 s et donc l'existence de la loi classique entre la viscosité du matériau et la température. Aucune modification chimique n'est, par conséquent, induite lors du mélange entre le PP et le PU.

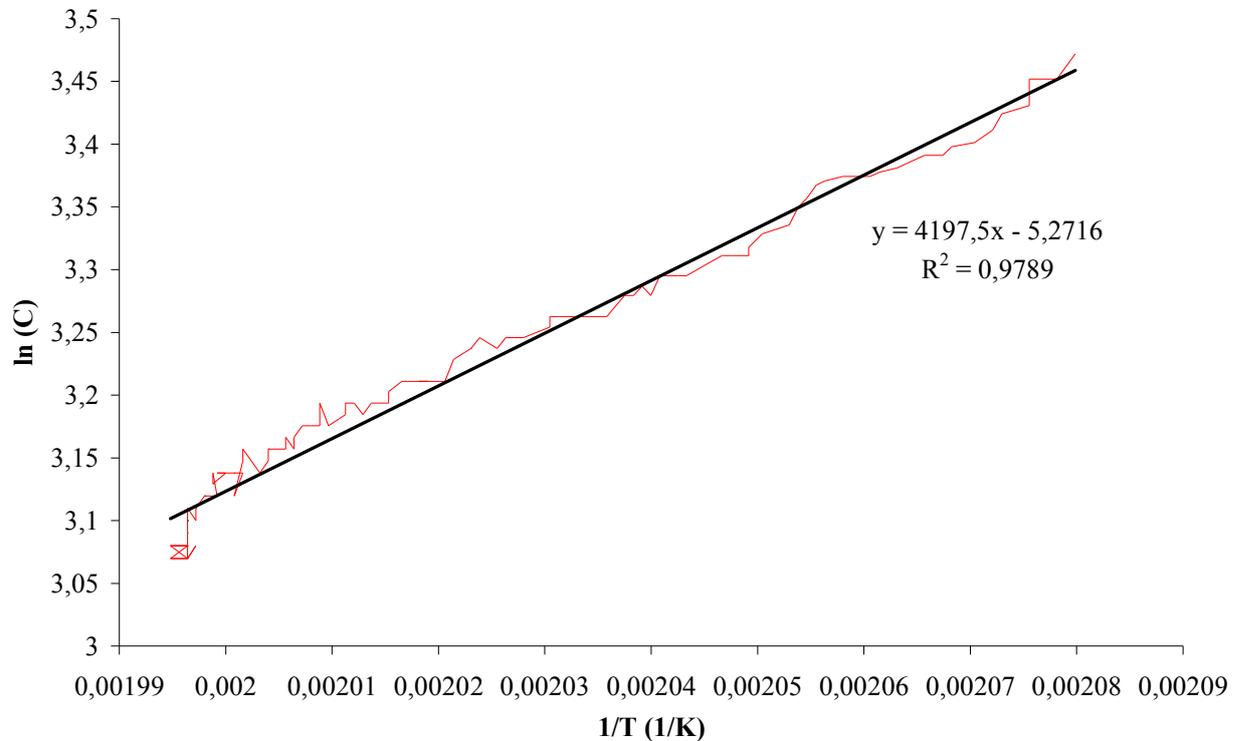


Figure II - 42 : Variation du couple en fonction de la température ($t > 240$ s).

3.3.1.2 Morphologie du mélange PP/PU

La microscopie électronique permet de caractériser la morphologie du mélange PP/PU. La Figure II - 43 présente l'image obtenue au MEBE de la surface cryofracturée du mélange maître.

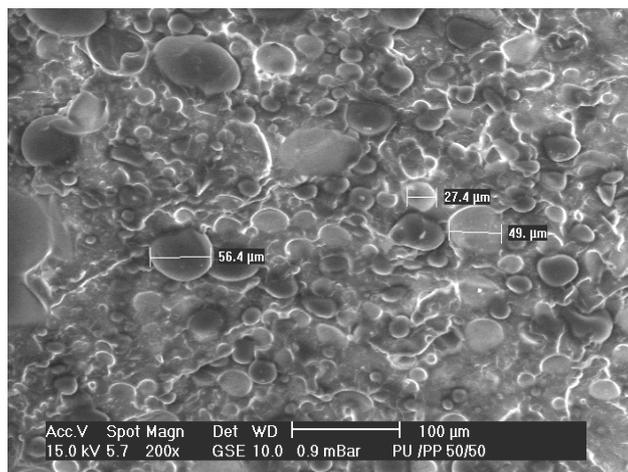


Figure II - 43 : Images obtenues au MEBE de la cryofracture du mélange maître PP/PU.

Il ressort de cette image que le matériau obtenu est constitué de nodules de polymère piégés dans une matrice, prouvant ainsi la non miscibilité entre le PU et le PP. La taille des

nodules présents dans le mélange maître se situe entre 20 et 50 μm . Pour déterminer s'il s'agit de nodules de PU dans une matrice PP ou de nodules de PP dans une matrice PU, l'un des polymères est dissout entièrement : si les nodules sont dissous, il reste un bloc de polymère ; si la matrice est dissoute, il ne reste que des nodules. Le PU utilisé se dissout dans l'acétone, ce qui n'est pas le cas du PP. Après une dissolution de 48 heures avec agitation dans l'acétone, il est mis en évidence que les nodules correspondent au PU.

La taille des nodules est importante. Ce phénomène peut être lié en partie au fait que la concentration en PU dans le mélange maître est élevée. Une étude^[49] a montré que plus la concentration de PU est élevée dans le PP, plus les nodules sont gros. Ceci peut être un inconvénient dans notre étude puisque notre objectif est l'obtention de fibre de PP ignifugée présentant un diamètre de l'ordre de 50 μm . Cependant, il faut noter que la concentration en PU diminue dans les formulations finales : elle passe de 50 % à 22 %. Il est mis en évidence dans cette même étude^[49] qu'un mélange PP/PU constitué de 20 % de PU présente des nodules de PU d'environ 18 μm de diamètre. D'autre part, les formules vont être extrudées et non malaxées comme dans le cas du mélange PP/PU 50/50. Or le procédé d'extrusion entraînant un cisaillement plus important de la matière, une diminution par effet mécanique de la taille des nodules devrait également être observée. Une compatibilisation avec du PP maléisé peut être envisageable mais afin d'avoir des systèmes comparables entre les trois procédés, cela n'a pas été abordé.

3.3.1.3 Analyses enthalpiques différentielles

La Figure II - 44 présente le thermogramme du mélange PP/PU obtenu par analyse enthalpique différentielle. Pour rappel, le PU utilisé est amorphe et le PP a un point de fusion de 165 °C à la première fusion, avec un léger épaulement vers 158°C, et de 161 °C pour les cycles suivants. La température de cristallisation du PP est de 118 °C. Le mélange PP/PU présente les mêmes températures de fusion et de cristallisation que le PP.

Ainsi le mélange PP/PU présente, lors de la première chauffe, les pics de fusion caractéristiques des formes allotropiques α (165 °C) et β (158 °C) du PP^[34]. En ce qui concerne la température de cristallisation, après effacement du passé thermique (première fusion), celle-ci reste proche de celle de la forme α du PP pur (118 °C).

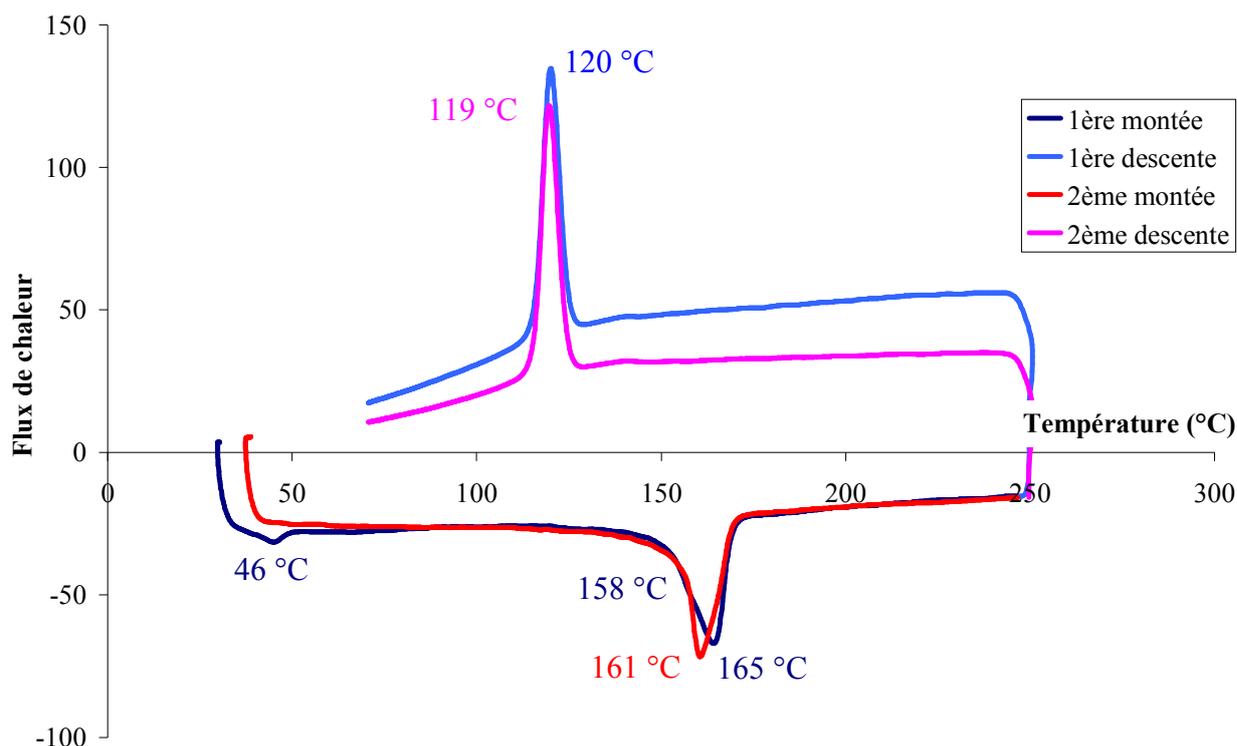


Figure II - 44 : Thermogramme AED du mélange – maître PP/PU 50/50.

D'autre part, un pic endothermique est observé à 46 °C environ. Ce pic n'était pas présent sur les diagrammes AED du PP et du PU. Une pollution ou une dégradation d'un des deux polymères lors de la mise en œuvre pourraient être à l'origine de ce phénomène. Pour vérifier cette hypothèse, le PP et le PU ont été malaxés seuls dans les mêmes conditions que le mélange maître. Une AED a été effectuée sur ces deux polymères malaxés. Il en ressort que seul le PU semble se dégrader légèrement lors de la mise en œuvre. Ceci se visualise d'ailleurs par la couleur jaunâtre des mélanges de polymères contenant le PU. La Figure II - 45 présente le thermogramme AED du PU malaxé seul. Le pic endothermique se situe à 44°C. Cette température correspond donc à un produit de dégradation du PU qui disparaît par la suite ; ce produit peut être un polyol ou un isocyanate puisque le PU se dépolymérise lors de sa dégradation^[50-52]. Le pic est large et de faible intensité donc la température de 44 °C est proche de celle de 46 °C mesurée sur le thermogramme du mélange PP/PU. En regardant le spectre IR du PU non malaxé et celui du PU séché (non représenté), aucun pic supplémentaire n'apparaît. Nous pouvons supposer que le PU peut donc se dépolymériser (cela ne modifie pas le spectre FTIR puisque les isocyanates sont gazeux donc absents en phase condensée). Cependant des phénomènes d'oxydation peuvent avoir lieu, mais les produits obtenus ne sont pas assez concentrés pour être détectés par spectrométrie IR.

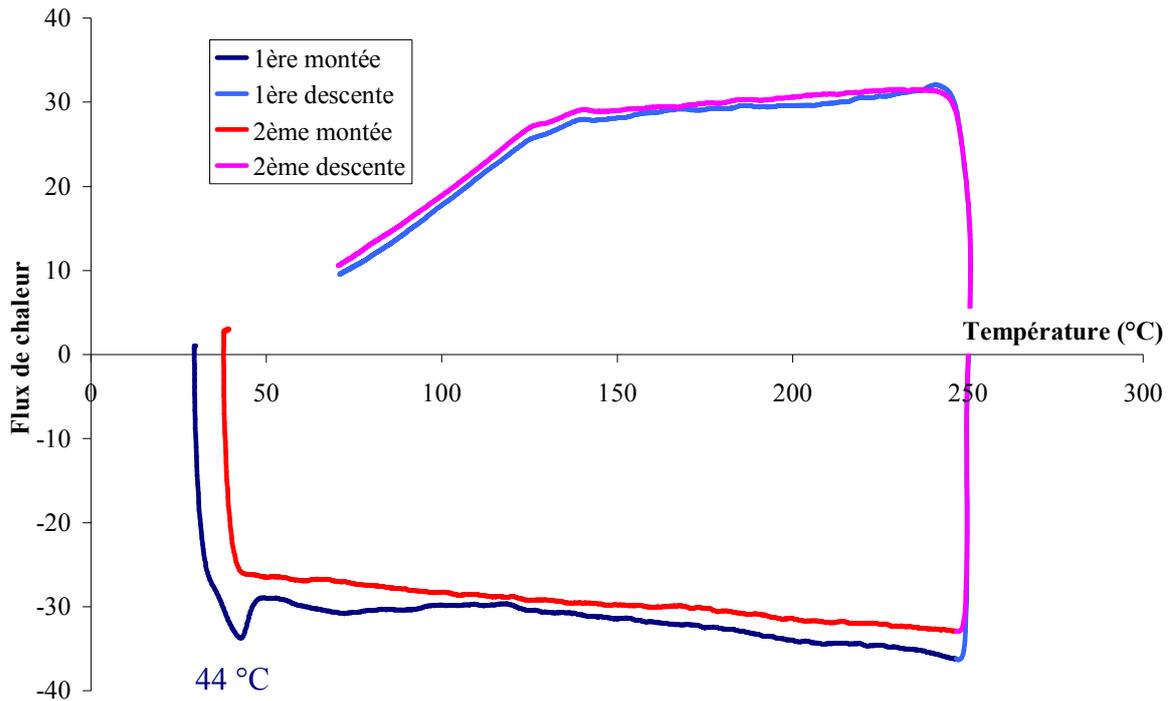


Figure II - 45 : Diagramme AED du PU malaxé.

3.3.1.4 Analyse spectroscopique du mélange maître

Le premier mélange observé est le mélange maître PP/PU 50/50 malaxé et utilisé pour les extrusions. La Figure II - 46 présente les spectres IR du PP pur, du PU pur et du mélange maître PP/PU 50/50.

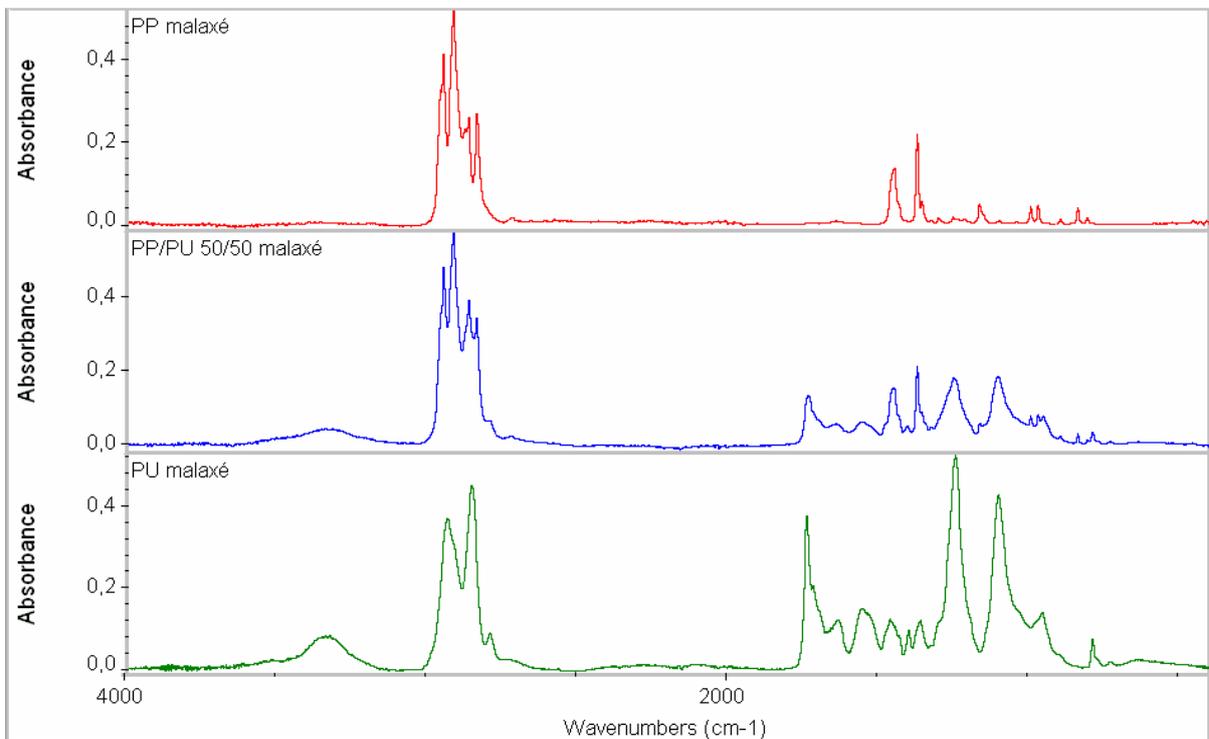


Figure II - 46 : Spectre infrarouge du mélange PP/PU.

Le spectre du mélange maître correspond à une superposition des spectres du PU et du PP (eux mêmes malaxés dans les mêmes conditions). Il est ainsi possible de supposer qu'il n'existe pas de réactivité entre ces deux polymères. Les nodules de PU sont par conséquent faiblement lié à la matrice PP. D'autre part, une éventuelle oxydation du PP peut être envisagée : des fonctions alcool et/ou carbonyle peuvent être présentes après malaxage mais celle-ci n'est peut être pas assez concentrée pour être décelée par la spectrométrie IR.

La Figure II - 47 présente le diagramme de diffraction des rayons X du mélange PP/PU 50/50. Il en ressort que le PU favorise la cristallisation sous forme β du PP (indiqué par les flèches noires). Ceci corrobore les résultats obtenus par AED.

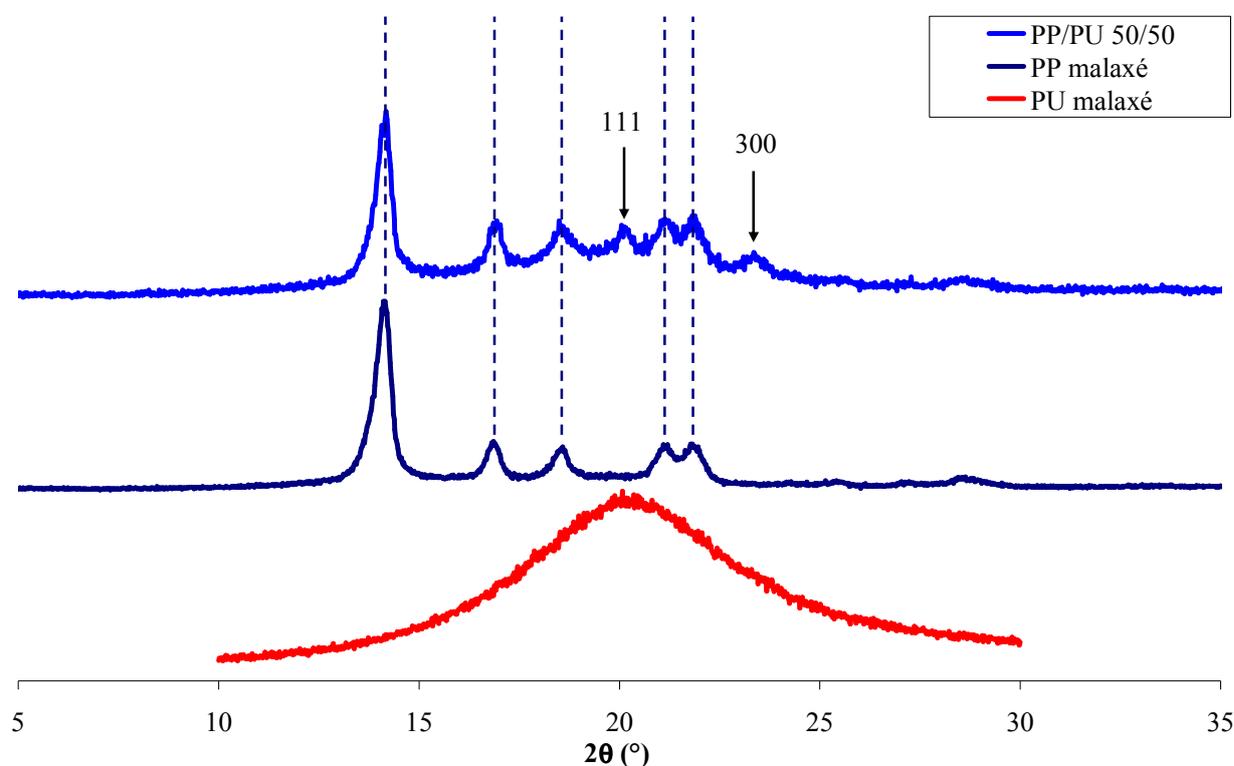


Figure II - 47 : Diagramme de diffraction des rayons X du mélange PP/PU 50/50.

3.3.2 Formulations ignifuges

3.3.2.1 *Analyses élémentaires*

Les résultats des analyses élémentaires sont présentés dans le Tableau II - 16. Ces résultats permettent de voir si une éventuelle pollution a eu lieu. Notons que les valeurs notées d'un astérisque (*) ont été calculé à partir de valeur théorique : en effet, le pourcentage d'oxygène n'ont pu être mesuré pour l'AP 750 et l'AP MCM, nous avons donc utilisé la valeur théorique quand nous la connaissons (cf. 1.2.1.1.).

Tableau II - 16 : Résultats des analyses élémentaires des formules extrudées.

Echantillon	%C		%N	
	<i>expérimental</i>	<i>théorique</i>	<i>expérimental</i>	<i>théorique</i>
PP extrudé	85,7	85,7	/	0
PP/PU 72/28	78,8	79,0	1,1	1,0
PP/PU/AP MCM	62,1	61,9	4,0	4,0
PP/PU/mélamine	67,4	67,9	15,3	15,5
PP/PU/AP 750	64,9	64,4	3,2	3,5
PP/PU/ AP MCM /mélamine	63,9	63,4	6,2	6,9
Echantillon	%O		%P	
	<i>expérimental</i>	<i>théorique</i>	<i>expérimental</i>	<i>théorique</i>
PP extrudé	0,9	0	/	0
PP/PU 72/28	6,2	6,6	/	0
PP/PU/AP MCM	13,1	16,1*	6,5	6,4
PP/PU/mélamine	5,6	5,2	/	0,0
PP/PU/AP 750	12,2	?*	4,6	4,4
PP/PU/ AP MCM /mélamine	12,7	13,4*	4,8	4,8

L'écart important pour l'oxygène dans le cas de la formulation PP/PU/AP MCM provient de la méthode de dosage : tout l'oxygène de la charge minérale ne peut être dosé (cf. 1.2.1.1.). Il en est de même pour la formulation PP/PU/AP MCM/mélamine, mais l'écart reste proche des incertitudes (0,5). Il ressort du Tableau II - 16 que les valeurs expérimentales sont très proches de la théorie. Ainsi lors de l'extrusion, s'il y a eu dégradation, celle-ci a été très limitée à la vue des incertitude des mesures (cf. 1.2.1.1) : par exemple le PP extrudé et le PP vierge ont le même taux d'oxygène (0,9 et 0,7 pour une incertitude de 0,5).

3.3.2.2 Analyses spectroscopiques

Les différentes formules extrudées sont analysées à l'aide de techniques spectroscopiques dans le but de mettre en évidence d'éventuelles modifications des charges FR au cours de la mise en œuvre. En effet, il peut se produire une dégradation (thermique ou mécanique) des charges FR et/ou une réactivité entre les charges FR et les polymères (PP et/ou PU) peut également être envisagée.

Le PP extrudé ne semble pas avoir subi de modifications lors de l'extrusion puisque le spectre FTIR du PP et du PP extrudé sont identiques (non représentés). Ce résultat confirme les résultats de l'analyse élémentaire. Les Figures II – 48 à II – 52 présentent les spectres des formulations

extrudées (les tableaux présentant les bandes d'absorption sont en annexe 1). Il ressort que les spectres des formulations extrudées sont la superposition des spectres des matières premières. Ainsi la spectroscopie infrarouge montre qu'il ne semble pas y avoir une réactivité entre les différents éléments et/ou une dégradation.

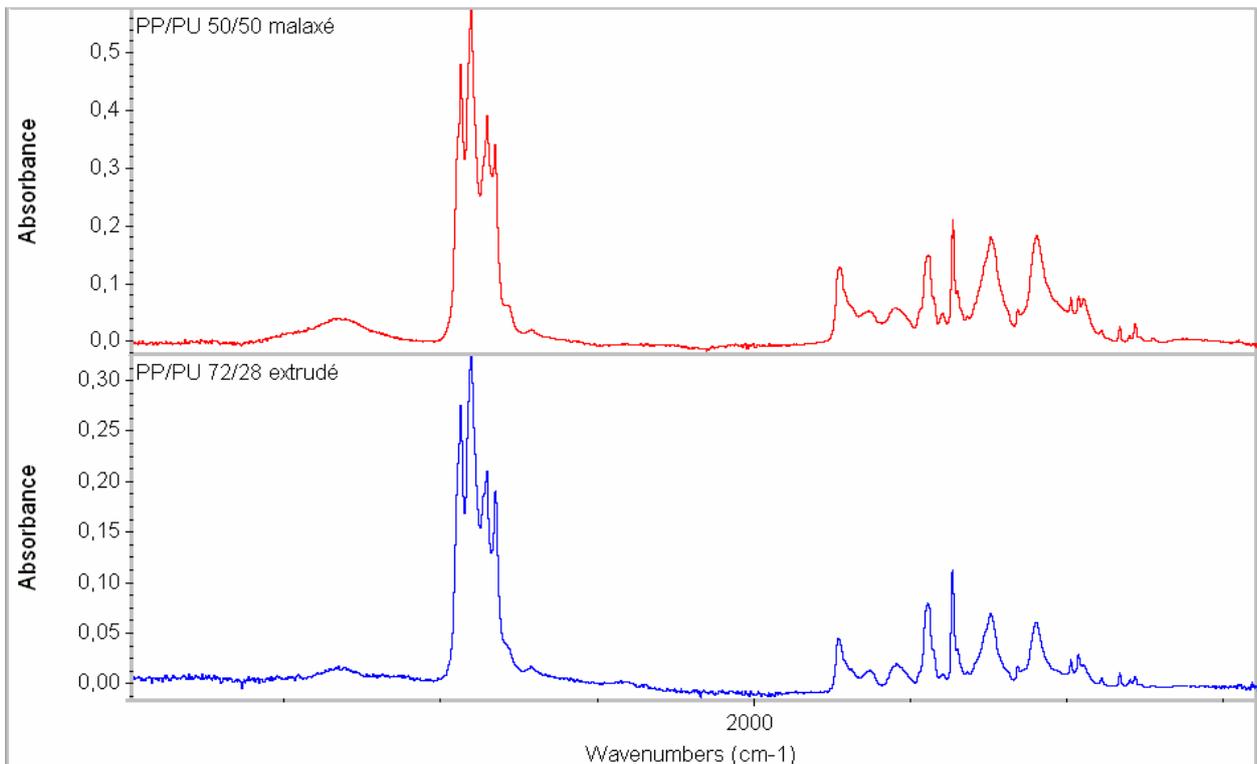


Figure II - 48 : Spectres infrarouges des mélanges PP/PU malaxé et extrudé.

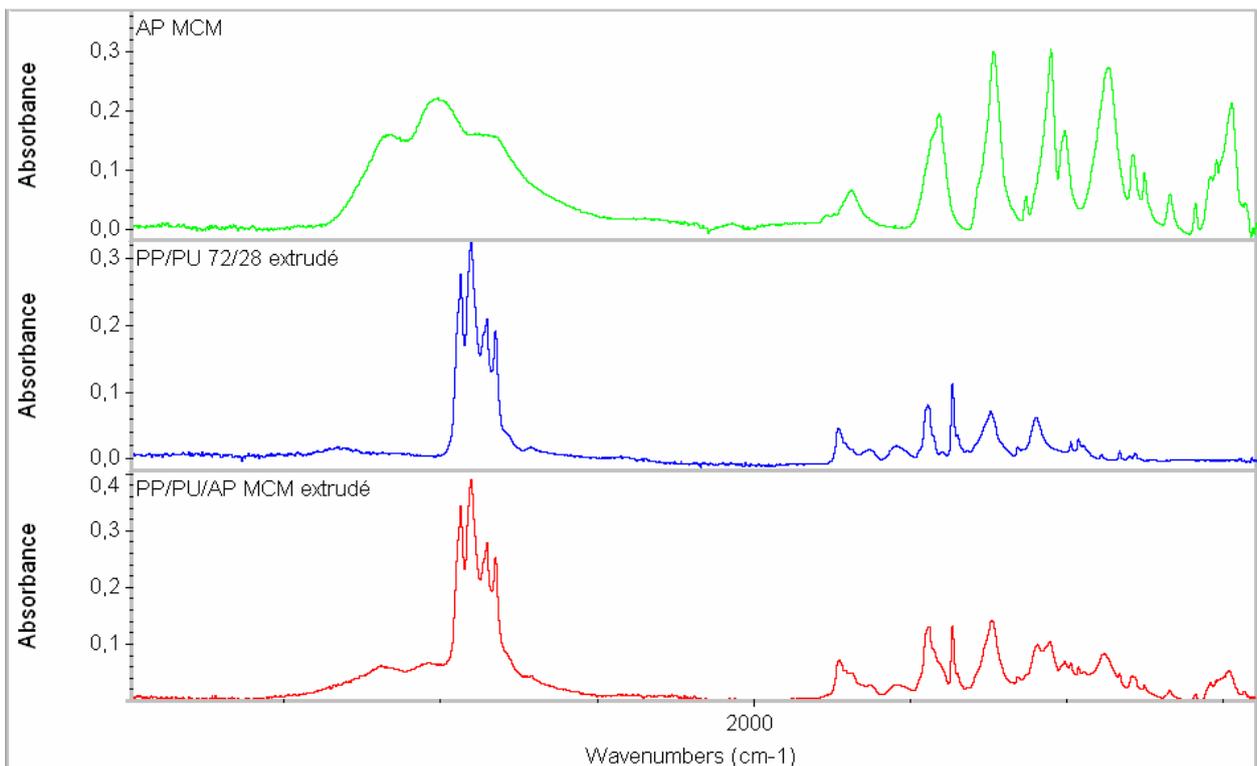


Figure II - 49 : Spectres infrarouges des constituants du mélange extrudé PP/PU/AP MCM.

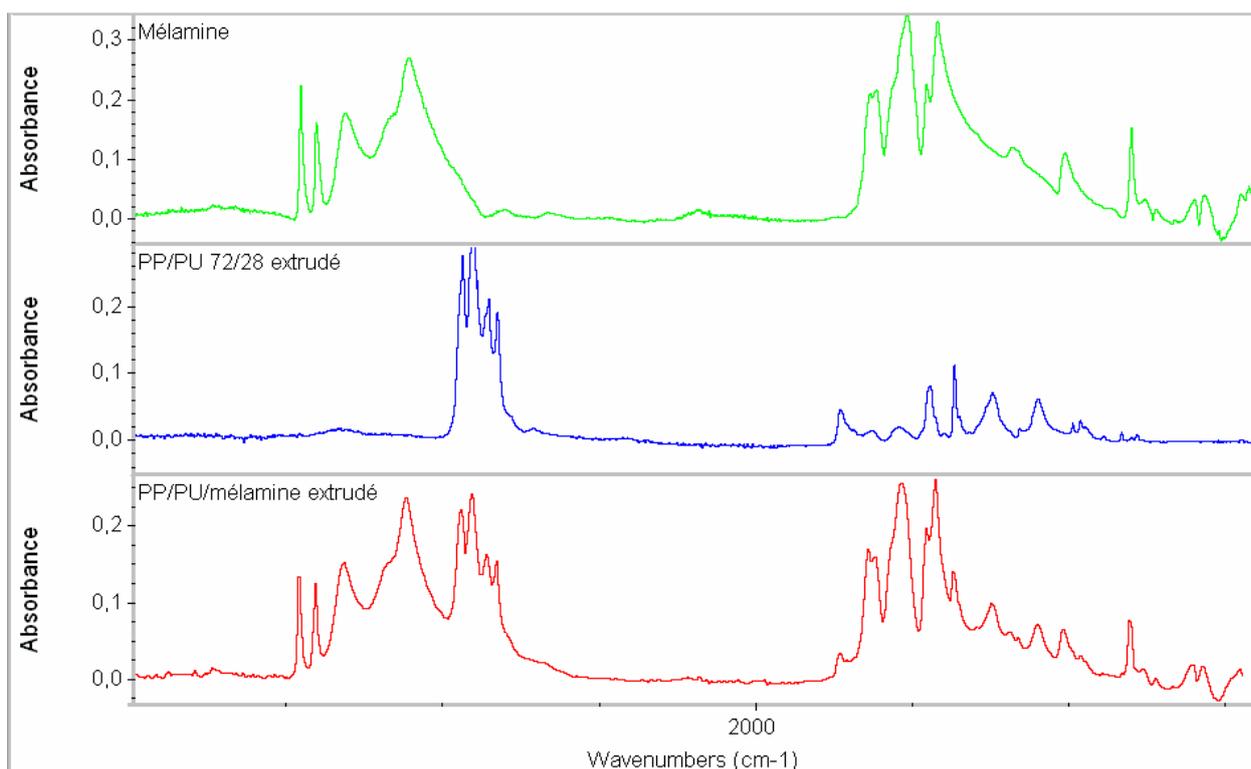


Figure II - 50 : Spectres infrarouges des constituants du mélange extrudé PP/PU/mélamine.

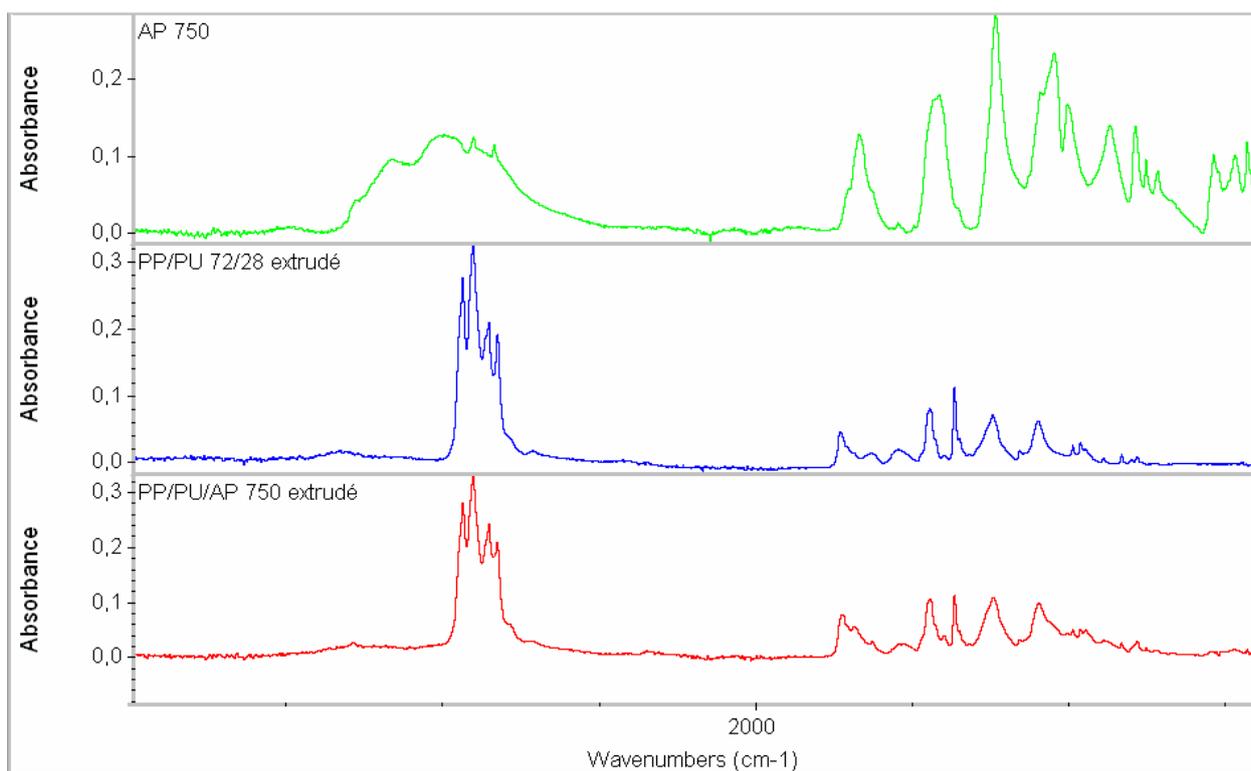


Figure II - 51 : Spectres infrarouges des constituants du mélange extrudé PP/PU/AP 750.

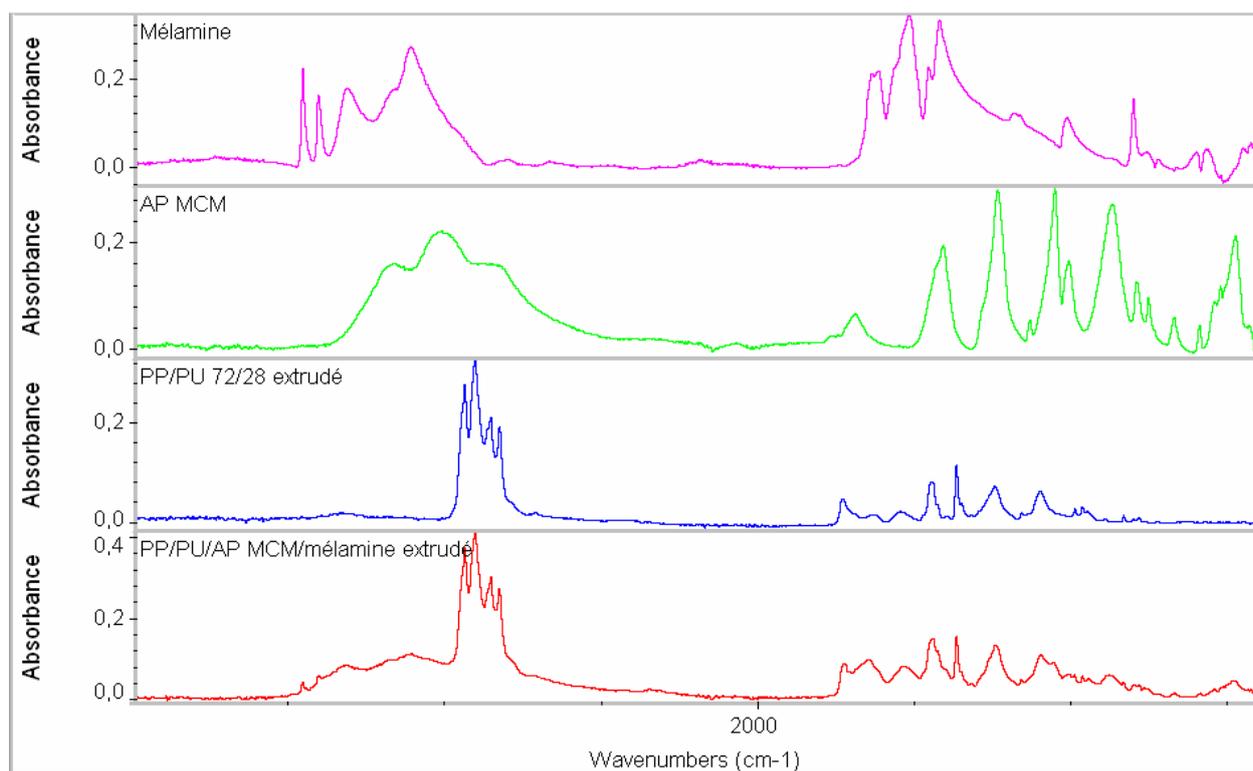


Figure II - 52 : Spectres infrarouges des constituants du mélange extrudé PP/PU/AP MCM/mélamine.

Le Tableau II - 17 présente les différents pics de résonance obtenus pour les différentes formulations extrudées. La Figure II - 53 montre un exemple de spectre obtenu : tous les formulations extrudées PP/PU/charges FR ont un spectre de RMN ^{13}C semblable à celui de la formulation PP/PU 72/28.

Tableau II - 17 : Récapitulatif des pics de résonance obtenus en RMN du ^{13}C pour les extrusions.

Formulations	PP extrudé	PU	PP/PU 72/28	PP/PU/MCM	PP/PU/mélamine	PP/PU/AP750	PP/PU/MCM /mélamine
Pics (ppm)	21,4		21,4	21,6	21,6	21,5	21,5
	26,0		26,0	26,2	26,2	26,0	26,0
		32,1					
		35,6					
	43,8	45,5	43,6	43,7	43,7	43,8	43,9
	/	épaule	69	68,8	68,8	68,8	68,8
	/	70,7	70,6	70,6	70,6	70,6	70,6
/	156,1	156,1	156,1	156,1	156,1	156,1	156,1

Il ressort que les spectres obtenus sont la superposition des spectres des matières premières utilisées. Ainsi aucune modification chimique ne semble avoir lieu lors des extrusions, comme nous l'avait montré les analyses en spectroscopies IRTF.

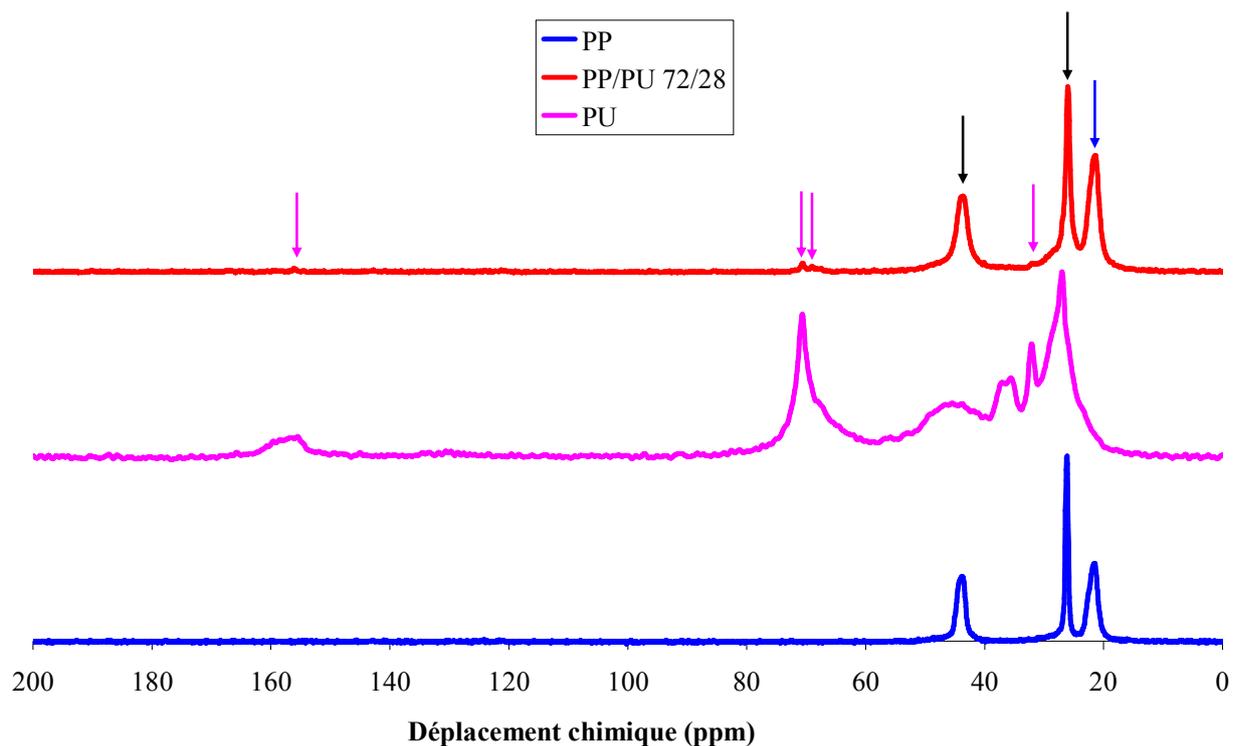


Figure II - 53 : Spectre RMN en ^{13}C du PP, du PU et du mélange extrudé PP/PU 72/28.

La Figure II - 54 présente les clichés de diffraction X obtenus pour les formules extrudées.

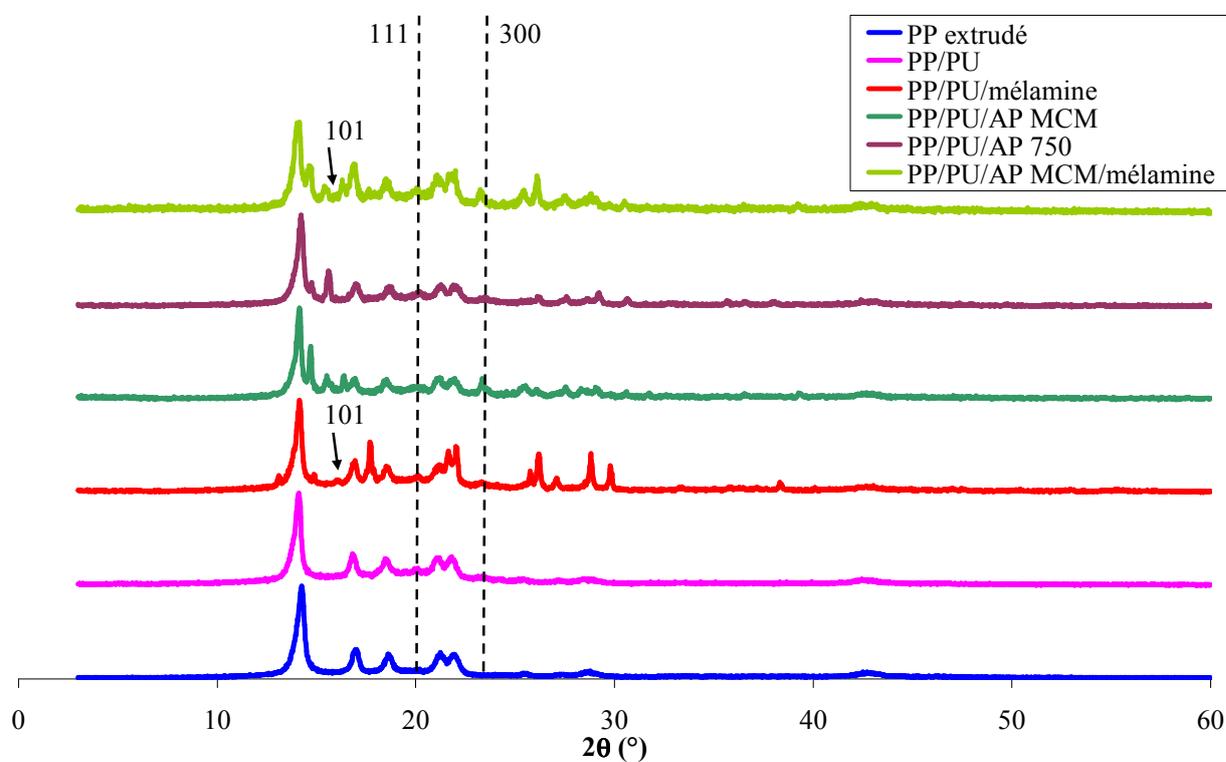


Figure II - 54 : Diagramme de diffraction des rayons X des formules extrudées.

Les clichés de diffraction des différentes formulations étudiées correspondent à la superposition des spectres des constituants qui les composent. Cependant, des raies de diffraction supplémentaires à environ $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 23^\circ$ sont observées pour les formulations contenant le PU. Ces raies correspondent à la forme cristalline β du PP (raies 111 et 300). Ce résultat corrobore les résultats obtenus pour le mélange-maître PP/PU. La présence de PU favorise la cristallisation du PP sous forme β . Le décalage des pics de diffraction peut être dû à un mauvais positionnement en hauteur de l'échantillon lors de la mesure en diffraction X.

3.3.2.3 Analyses différentielles enthalpiques

La Figure II - 55 présente un exemple de thermogramme AED obtenu pour un des mélanges extrudés. Le Tableau II - 18 résume les différents pics endothermiques et exothermiques obtenus.

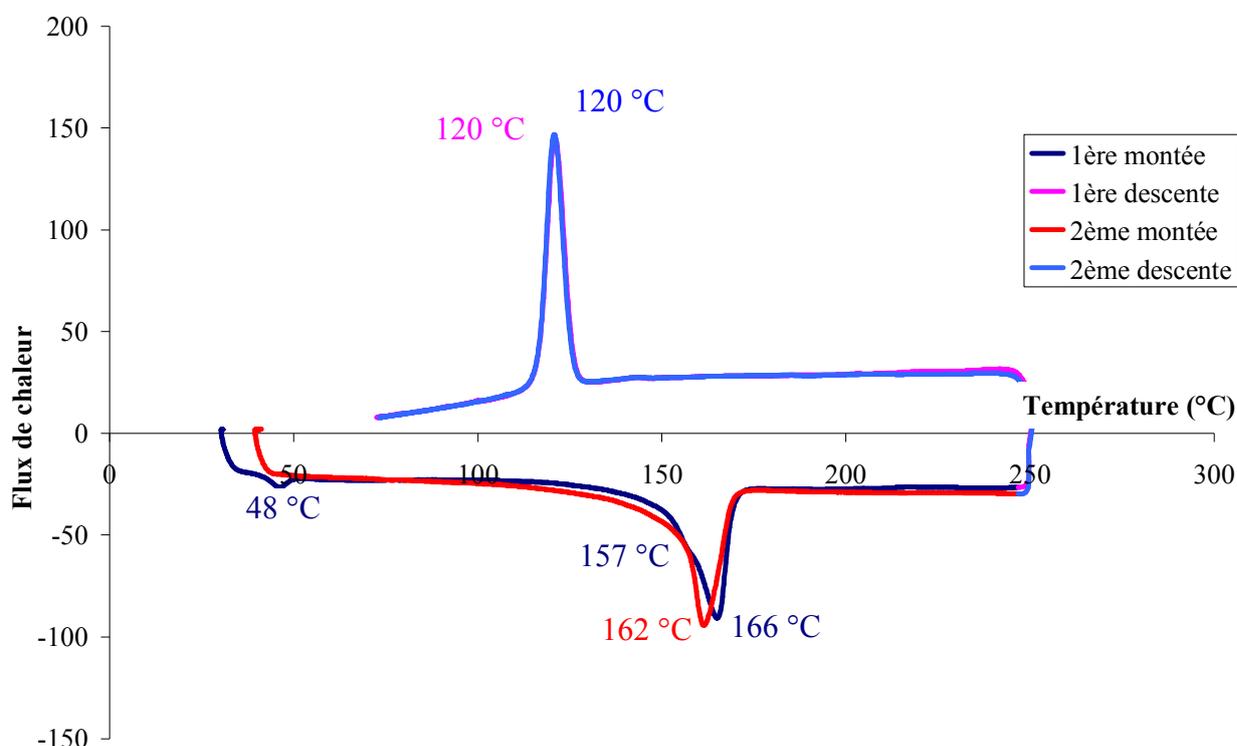


Figure II - 55 : Thermogramme AED du mélange PP/PU 72/28.

Les analyses enthalpiques différentielles montrent que toutes les formulations extrudées à base de PP/PU présentent à la première montée en température un épaulement à 158 °C environ et un pic endothermique à environ 48 °C. Ce pic à 48 °C est attribuable au mélange maître PP/PU (cf. § 3.3.1.4). L'origine de ce pic provient de la dégradation du PU dans le mélange maître. Généralement le PU se dégrade tout d'abord en se dépolymérisant : ainsi il n'y a pas modification du spectre IR (les isocyanates sont gazeux et donc non présents dans la phase condensée) et l'analyse élémentaire ne montre rien. Le pic de fusion attribuable au PP autour de

165 °C et avec un épaulement à 158°C montre la présence de deux formes cristallines du PP : la forme α (165 °C) et la forme β (158 °C)^[33, 34]. A la deuxième montée en température, l'épaulement disparaît dans tous les cas (le passé thermique a été effacé lors de la première fusion) et la température de fusion diminue légèrement comme nous avons pu l'observer dans le cas du PP pur. Les températures de cristallisation du PP ne varient quasiment pas en fonction du cycle de chauffe quelque soit la formulation. Les formulations à base d'AP MCM présentent une température de cristallisation légèrement supérieure à celle des autres formulations, surtout avec le mélange AP MCM/mélamine.

Tableau II - 18 : Température de cristallisation et de fusion des formulations étudiées.

Formulation	Température de fusion 1^{er} cycle	Température de cristallisation 1^{er} cycle	Température de fusion 2^{ème} cycle	Température de cristallisation 2^{ème} cycle
PP extrudé	167 °C	119 °C	162 °C	119 °C
PP/PU 72/28	166 et 157 °C (épaulement)	120 °C	162 °C	120 °C
PP/PU/AP MCM	166 et 158 °C (épaulement)	121 °C	161 °C	121 °C
PP/PU/mélamine	165 et 158 °C (épaulement)	119 °C	161 °C	119°C
PP/PU/AP 750	165 et 158 °C (épaulement)	120 °C	161 °C	120 °C
PP/PU/AP MCM /mélamine	164 et 159 °C (épaulement)	124 °C	163 °C	124 °C

3.3.2.4 Morphologie des formulations

Le MEB environnemental est utilisé pour visualiser la répartition et la taille des nodules de PU du mélange maître (PP/PU 50/50 malaxé) et du mélange extrudé PP/PU 72/28. La Figure II - 56 présente les clichés obtenus. Cette figure montre que le fait de diminuer la concentration de PU dans le mélange PP/PU et le fait d'utiliser une extrudeuse pour le mélange permettent de diminuer la taille des nodules de PU, comme supposé précédemment dans la partie 3.3.1.2. Les nodules de PU passent d'un diamètre d'environ 50 μm (mélange maître) à un diamètre de l'ordre de 15 μm (formule extrudée).

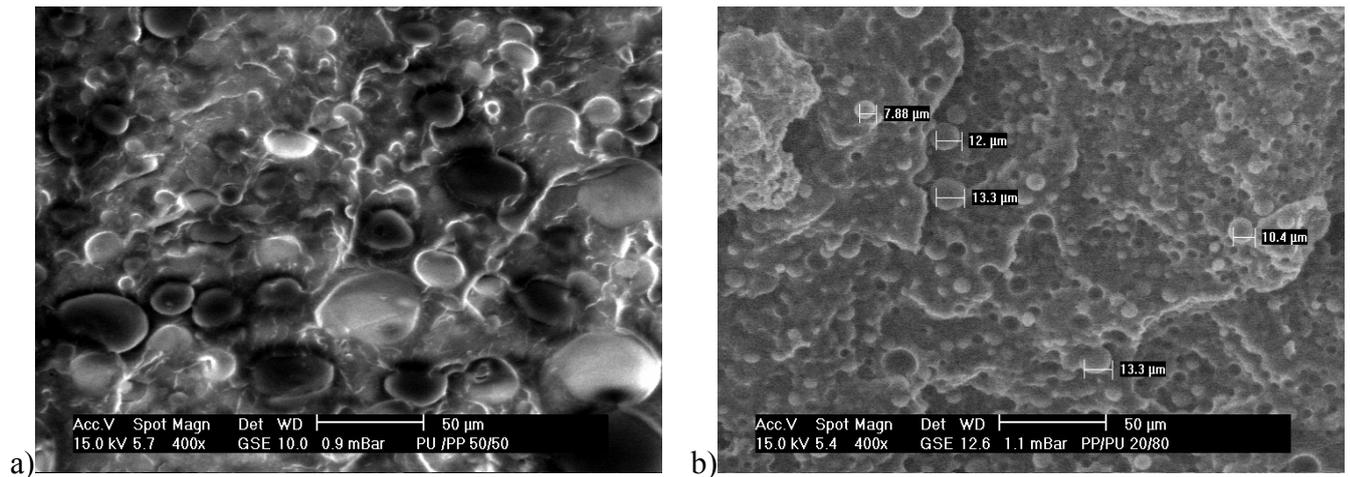


Figure II - 56 : Cliché MEB du mélange maître PP/PU 50/50 et du mélange extrudé PP/PU 72/28
(a = PP/PU 50/50 malaxé, b = PP/PU 72/28 extrudé)

Le MEB environnemental est aussi utilisé pour visualiser la répartition des additifs FR et du PU dans les mélanges PP/PU/charge FR. Un lavage à l'acétone de 48 heures est fait afin de visualiser les zones de PU, puisque ce dernier est soluble dans ce solvant. La Figure II - 57 et la Figure II - 58 présente les images obtenues en BSE des formules à base d'AP MCM afin de visualiser l'APP (forte concentration de phosphore dans les zones claires). Le lavage à l'acétone permet de mieux visualiser la répartition du PU en mode BSE. La Figure II - 59 et Figure II - 60 représentent les images obtenues en GSE pour les formulations PP/PU/méla mine et PP/PU/AP 750 (échantillons lavés non représentés car la visualisation du PU et des charges est aisée en GSE).

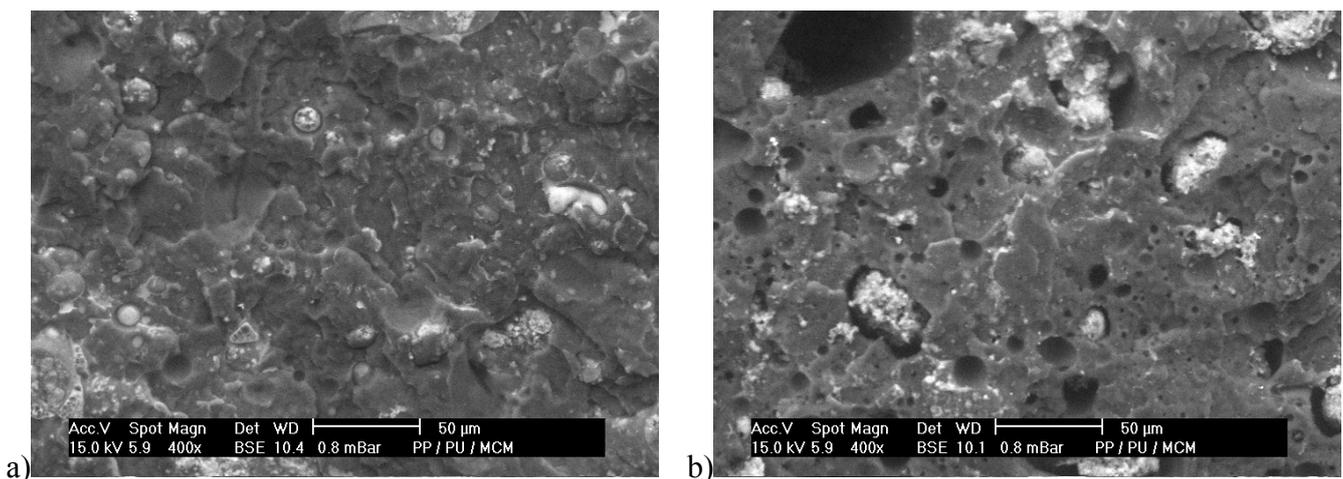


Figure II - 57 : Cliché MEB du mélange extrudé PP/PU/AP MCM (a = non lavé, b = lavé)

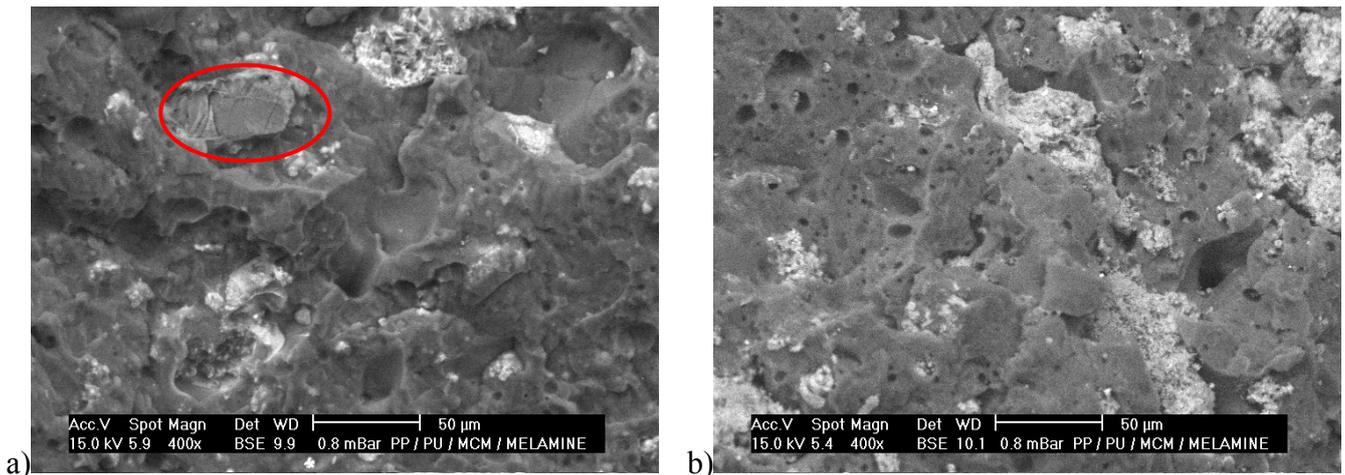


Figure II - 58 : Cliché MEB du mélange extrudé PP/PU/AP MCM/mélamine (a = non lavé, b = lavé)

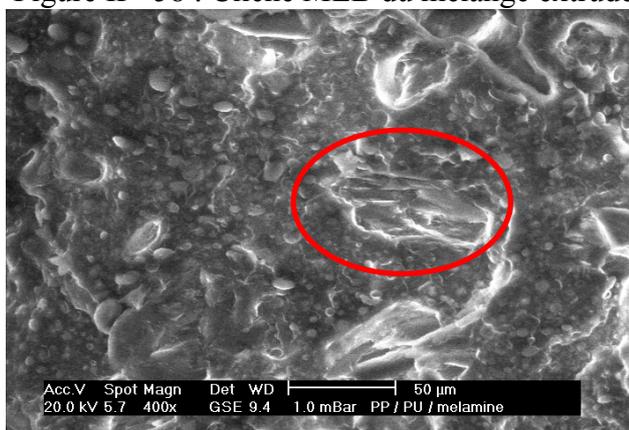


Figure II - 59 : Cliché MEB du mélange extrudé PP/PU/mélamine (non lavé)

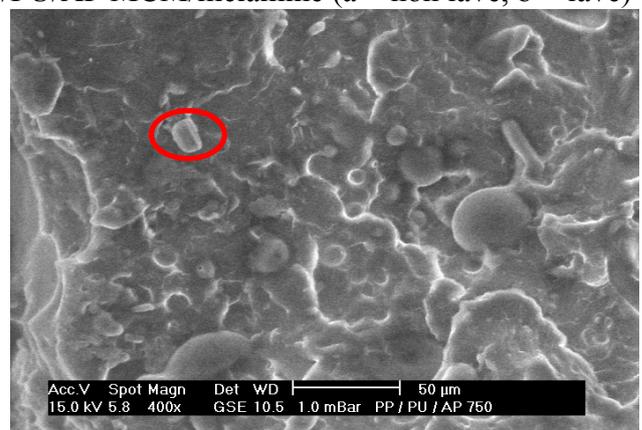


Figure II - 60 : Cliché MEB du mélange extrudé PP/PU/AP 750 (non lavé)

Le PU est présent dans les formules extrudées FR sous forme de nodules de taille de l'ordre de 15 µm comparé à 50 µm pour le mélange maître, comme observé pour les mélanges PP/PU. Les charges AP 750 et mélamine ont tendance à garder leur taille initiale. Par contre, l'AP MCM est présent dans ces deux formulations sous forme d'agglomérats de 20 à 30 µm voire plus pour la formulation PP/PU/AP MCM/mélamine. La formation de ce type d'agglomérats pourrait poser problème lors de la mise en œuvre des formulations sous forme de fibres. Une étude complémentaire qui envisageait un traitement de surface des particules d'AP MCM pour obtenir une meilleure dispersion serait nécessaire. Celle-ci n'a pas été envisagée dans le cadre de cette étude où l'objectif principal est d'étudier l'influence du procédé d'ignifugation (traitement de surface ou traitement en masse) sur les performances retard au feu des formulations.

4 CONCLUSION

Dans ce second chapitre, les matières premières ainsi que les différents produits issus de trois procédés de mise en œuvre (enduction d'envers, imprégnation et extrusion) ont été

caractérisées. Les additifs FR sélectionnés diffèrent par leur nature et par leur taille de particule. Suivant le procédé de mise en œuvre utilisé, la répartition des différents constituants n'est pas la même au sein des produits finis. L'extrusion conduit à un matériau constitué d'une matrice de PP au sein de laquelle des nodules de PU et les additifs FR sont dispersés. L'imprégnation conduit à un non-tissé présentant des zones d'accroche éparpillées de mélanges PU/additifs FR. Enfin, l'enduction d'envers conduit à un non-tissé présentant une couche de mélange PU/additifs FR sur l'une de ces faces.

Dans le cas des matériaux obtenus par traitement de surface, le PU et l'APP sont donc intimement liés alors qu'ils ne le sont pas dans les formulations extrudées. Nous pouvons représenter de façon schématique la répartition des différents constituants comme celle présentée dans la

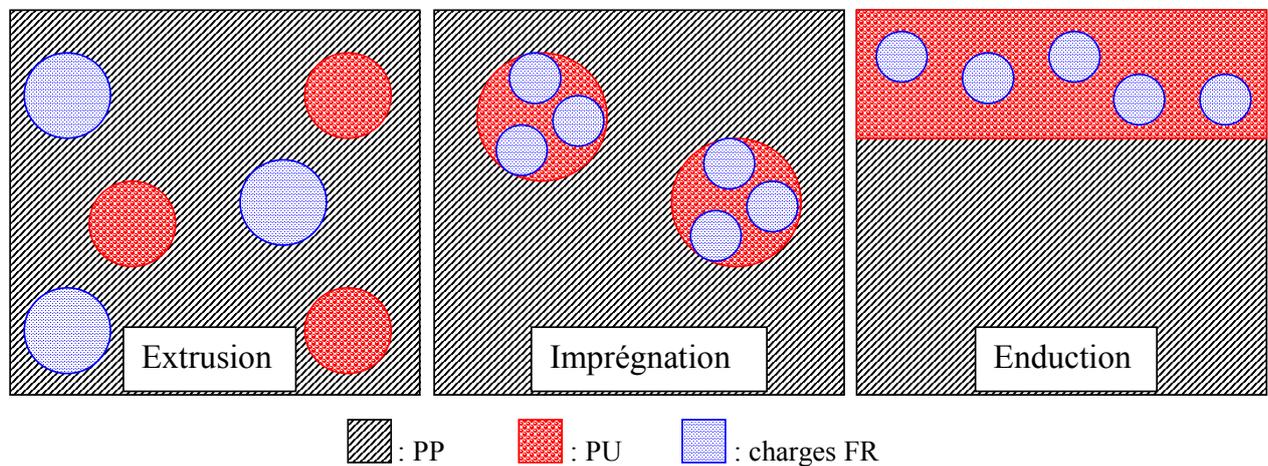


Figure II - 61 : Représentation schématique de la répartition des constituants dans les formules ignifugées.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons à l'influence de ces traitements (surface et masse) sur les propriétés du non-tissé de PP et en particulier sur ses propriétés retard au feu.

1. Camino, G., L. Costa, and L. Trossarelli, *Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers. Part I. Thermal degradation of ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures*. *Polymer Degradation and Stability*, 1984. **6**(4): p. 243-252.
2. LeBras, M., S. Bourbigot, C. Delporte, C. Siat, and J.M. Leroy, *New intumescent formulations of fire retardant PP - discussion of the free radicals mechanism of the formation of carbonaceous protective material during the thermo-oxidative treatment of the additives*. *Fire and Materials*, 1996. **20**(4): p. 191-203.
3. LeBras, M., S. Bourbigot, E. Felix, F. Pouille, C. Siat, et al., *Characterization of a polyamide-6-based intumescent additive for thermoplastic formulations*. *Polymer*, 2000. **41**(14): p. 5283-5296.
4. Delobel, R., M.L. Bras, N. Ouassou, and F. Alistiqsa, *Thermal behaviours of APP-pentaerythritol and ammonium pyrophosphate-pentaerythritol intumescent additives in PP formulations*. *Journal of Fire Sciences*, 1990. **8**(2): p. 85-108.
5. Siat, C., S. Bourbigot, and M. LeBras, *Structural study of the polymer phases in intumescent PA6-EVA-FR additive blends*. *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, 1997. **7**: p. 318-326.
6. Montaudo, G., E. Scamporino, C. Puglisi, and D. Vitalini, *Intumescent flame retardant for polymers. III. The polypropylene-ammonium polyphosphate-polyurethane system*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985. **30**(4): p. 1449-1460.
7. Montaudo, G., E. Scamporino, and D. Vitalini, *Intumescent flame retardants for polymers. II. The polypropylene-ammonium polyphosphate-polyurea system*. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 1983. **21**(12): p. 3361-3371.
8. Bugajny, M., M.L. Bras, and S. Bourbigot, *The use of TPU as carbonisation agent in PP-based intumescent materials*. *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, 1999. **10**: p. 196-212.
9. Bugajny, M., M. LeBras, S. Bourbigot, F. Poutch, and J.M. Lefebvre, *Thermoplastic PU as carbonisation agents in intumescent blends. Part 1: Fire retardancy of PP/TPU/APP blends*. *Journal of fire sciences*, 1999. **17**(6): p. 495-513.
10. Bugajny, M., M. LeBras, A. Noël, and S. Bourbigot, *Use of TPU as carbonisation agents in intumescent blends. Part 3: modification of the dynamic properties of PP/TPU/APP formulations with heat and stress*. *Journal of Fire Science*, 2000. **18**(2): p. 104-129.
11. Shimasaki, C., N. Watanabe, K. Fukushima, S. Rengakuji, Y. Nakamura, et al., *Effect of the fire-retardant, melamine, on the combustion and the thermal decomposition of polyamide-6, polypropylene and low-density polyethylene*. *Polymer Degradation and Stability*, 1997. **58**(1-2): p. 171-180.
12. Price, D., Y. Liu, G.J. Milnes, R. Hull, B.K. Kandola, et al., *An investigation into the mechanism of flame retardancy and smoke suppression by melamine in flexible polyurethane foams*. *Fire and Materials*, 2002. **26**(4-5): p. 201-206.
13. Camino, G., L. Costa, and M.P. Luda, *Mechanistic aspects of intumescent fire retardant systems*. in *4th Meeting on Fire Retardant Polymers*. 1993.
14. Marosi, G., P. Anna, A. Marton, G. Bertalan, A. Bota, et al., *Flame-retarded polyolefin systems of controlled interphase*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2002. **13**(10-12): p. 1103-1111.
15. Marosi, G., G. Bertalan, P. Anna, I. Ravadits, S. Szabo, et al., *Polyphosphate flame retardants in polyolefins*. *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, 2000. **11**: p. 154-163.
16. Shen, C.Y., N.E. Stahlheber, and D.R. Dyroff, *Preparation and characterization of crystalline long-chain APP*. *Journal of the American Chemical Society*, 1969. **91**(1): p. 62-67.

17. Bugajny, M., S. Bourbigot, M. LeBras, and R. Delobel, *The origin and nature of flame retardance in EVA containing Hostaflam AP750*. *Polymer International*, 1999. **48**(4): p. 264-270.
18. Nalepa, R.W. and D.J. Sharf, *Improvement for three-component intumescent flame retardant*. 1991, EP 0 531 110 A2.
19. Nalepa, R.W. and D.J. Sharf, *Improvement for two-component intumescent flame retardant*. 1992, EP 0 531 109 A2.
20. Sicken, M. and W. Wanzke, *Flame-retardant plastics molding composition of improved stability*. 1994, US 5 326 805.
21. Pirig, W.-D. and V. Thewes, *Flame-retardant coating for fiber materials*. 2003, US 6 617 382 B1.
22. Lewin, M., *Physical and chemical mechanisms of flame retarding of polymers*. *Fire Retardancy of Polymers - The Use of Intumescence*, ed. G.C. M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel. 1998: Royal Society of Chemistry.
23. Lewin, M., *Synergistic and catalytic effects in flame retardancy of polymeric materials--an overview*. *Journal of Fire Sciences*, 1999. **17**(1): p. 3-19.
24. Hartmann, S.R. and E.L. Hahn, *Nuclear double resonance in the rotating frame*. *Physical Review*, 1962. **128**: p. 2042-2053.
25. Pines, A., M.G. Gibby, and J.S. Waugh, *Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids*. *Journal of Chemical Physics*, 1973. **59**(2): p. 569-590.
26. Andrew, E.R., *Narrowing of NMR spectra of solids by high-speed specimen rotation and the resolution of chemical shift and spin multiplet structures for solids*. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 1971. **8**(1): p. 1-39.
27. LeBras, M., *Etude du processus retardateur de flamme induit par la carbonisation ablative de matériaux polymères - Application aux matériaux intumescents - Modélisation, étude prospective et perspectives*. 1997, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille.
28. Malvern-Instruments, <http://www.malvern.co.uk>.
29. Khouchaf, L. and J. Verstraete, *Effet de la nature du gaz environnant et de la pression sur les résultats de la micro analyse X en Microscopie Electronique à Balayage Environnementale (MEBE)*.
30. Kiss-Eröss, K., *Analytical infrared spectroscopy*. 1976.
31. Brandolini, A.J. and D.D. Hills, *NMR spectra of polymers and polymer additives*. 2000, New York - Basel: Marcel Dekker Inc.
32. Varga, J., I. Mudra, and G.W. Ehrenstein, *Highly active thermally stable beta-nucleating agents for isotactic polypropylene*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. **74**: p. 2357 - 2368.
33. Varga, J. and G.W. Ehrenstein, *Beta-modification of isotactic polypropylene*. *Polypropylene: an A-Z reference*, ed. J. Karger-Kocsis. 1999, Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers.
34. Tordjeman, P., C. Robert, G. Marin, and P. Gerard, *The effect of a, b crystalline structure on the mechanical properties of polypropylene*. *European Physical Journal E: Soft Matter*, 2001. **4**(4): p. 459-465.
35. Ettre, L.S., C.L. Hilton, and F.D. Snell, *Encyclopedia of industrial chemical analysis*. New York: Interscience Publishers ed. 1966-74: F.D. Snell and C.L. Hilton.
36. Earl, W.L. and D.L. Van der Hart, *Measurement of carbon-13 chemical shifts in solids*. *Journal of Magnetic Resonance (1969-1992)*, 1982. **48**(1): p. 35-54.
37. Maciel, G.E., M.J. Sullivan, L. Petrakis, and D.W. Grandy, *Carbon-13 nuclear magnetic resonance characterization of coal macerals by magic-angle spinning*. *Fuel*, 1982. **61**(5): p. 411-14.

38. Supaluknari, S., I. Burgar, and F.P. Larkins, *High-resolution solid-state carbon-13 NMR studies of Australian coals*. Organic Geochemistry, 1990. **15**(5): p. 509-19.
39. Hasan, M.U., M.F. Ali, and A. Bukhari, *Structural characterization of Saudi Arabian heavy crude oil by NMR spectroscopy*. Fuel, 1983. **62**(5): p. 518-23.
40. Camino, G., *Mechanistic study on intumescence*. Fire Retardancy of Polymers - The Use of Intumescence, ed. G.C. M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel. 1998: Royal Society of Chemistry.
41. Bugajny, M., *Etude spectrochimique d'un nouveau système intumescent retardateur de flamme*, in *Diplôme d'études approfondies*. 1997: USTL, Lille.
42. Drevelle, C., J. Lefebvre, S. Duquesne, M. LeBras, F. Poutch, et al., *Thermal and fire behaviour of ammonium polyphosphate/acrylic coated cotton/PESFR fabric*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **88**(1): p. 130.
43. McCabe, C.C., *Rheological measurements with the Brabender Plastograph*. Transactions of the Society of Rheology, 1960. **4**: p. 335-46.
44. Blyler, L.L., Jr. and J.H. Daane, *An analysis of Brabender torque rheometer data*. Polym. Eng. Sci., 1967. **7**(3): p. 178-81.
45. Lee, G.C.N. and J.R. Purdon, *Brabender viscometry. I. Conversion of Brabender curves to instron flow curves*. Polymer Engineering and Science, 1969. **9**(5): p. 360-4.
46. Van Wazer, J.R. and et al., *Viscosity and Flow Measurement; a Laboratory Handbook of Rheology*. 1963. 406 pp.
47. Poutch, F., *Mesure de la viscosité de formulations rhéologiquement complexes*. 1998, Mémoire du conservatoire national des arts et métiers de Lille: Lille.
48. Poutch, F., M. LeBras, S. Bourbigot, and R. Delobel. *Résumé du 28ème colloque national annuel du GFP - Polymères et Futur*. 1998. Lille: GFP.
49. Petrovic, Z.S., J. Budinski-Simendic, and V. Divjakovic, *Polyurethane-polypropylene blends*. Journal of Applied Polymer Science, 1991. **42**(3): p. 779-90.
50. Grassie, N. and M. Zulfiqar, *The effect of the fire retardant APP on the thermal degradation of a PU*. Developments in polymer stabilisation, ed. G. Scott. Vol. 1. 1978: Applied Science Publishers.
51. Duquesne, S., *Etude des procédés d'ignifugation de substrats polymères par revêtements intumescents - Application aux polyuréthanes*. 2002, Université des sciences et technologies de Lille: Lille.
52. Lefebvre, J., *Modélisation et simulation de la dégradation thermique de mousses de polyuréthane - Application à la compréhension de leur comportement au feu*. 2003, Université des sciences et technologies de Lille: Lille.

CHAPITRE 3

EVALUATIONS DES PROPRIETES RETARD AU FEU

SOMMAIRE

1	TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	106
1.1	TESTS DE REACTION AU FEU.....	106
1.1.1	Test vertical "hybride".....	106
1.1.2	Indice d'oxygène limite (IOL).....	107
1.1.3	Calorimétrie à cône	108
1.2	TEST DE TREMPAGE	110
2	PROPRIETES RETARD AU FEU DES FORMULATIONS ETUDIEES	110
2.1	PERFORMANCES OBTENUES AU TEST VERTICAL HYBRIDE	110
2.2	PERFORMANCES OBTENUES A L'INDICE D'OXYGENE LIMITE (IOL)	114
2.3	PERFORMANCES OBTENUES AU CALORIMETRE A CONE	117
2.3.1	Formules extrudées	117
2.3.2	Produits imprégnés.....	123
2.3.3	Produits enduits.....	129
2.4	EXTRAPOLATION DES RESULTATS OBTENUS SUR PLAQUES AUX FIBRES.	134
2.5	INFLUENCE DES PROCEDES.....	137
2.6	INFLUENCE DU TREMPAGE SUR LE COMPORTEMENT AU FEU.....	142
2.6.1	Résistance au feu des échantillons trempés.....	142
2.6.2	Trempage des échantillons.....	143
3	CONCLUSION	146

utilisées pour les produits du bâtiment. En ce qui concerne les normes propres au domaine des transports, le classement reste le même : pour les voitures, la norme FMVSS est toujours utilisée ; pour les avions les normes sont propres à chaque constructeur (Boeing et Airbus) ; pour les bateaux les normes IMO sont utilisées et enfin pour les trains la situation évolue vers une norme européenne avec un projet en cours (pr EN 45545 : Applications ferroviaires - Protection contre les incendies dans les véhicules ferroviaires).

Comme les normes et les tests sont multiples, nous avons dans le cadre de cette étude sélectionner différents tests feu liés aux domaines d'application et aux pays d'utilisation des différents matériaux mis en œuvre. Dans un premier temps, nous avons mis au point un test que nous appellerons "test vertical hybride" sur la base de deux normes : la norme EN ISO 11925-2 (test de l'allumabilité, issu des Euroclasses) et la norme NF G07-184 (mesure de la surface brûlée). Deux autres tests ont été utilisés : l'indice d'oxygène limite (IOL) et la calorimétrie par consommation d'oxygène. Actuellement, la communauté scientifique utilise de manière intensive le calorimètre à cône comme outil d'évaluation et de compréhension tout en gardant à l'esprit que cet outil fait l'objet d'études de normalisation et pourrait prochainement devenir un test d'accréditation.

Nous nous intéresserons dans ce chapitre à l'évaluation des performances feu des formulations et matériaux mis en œuvre. Nous chercherons également à déterminer si les résultats obtenus au cône calorimètre pour les formulations extrudées peuvent être extrapolés aux fibres. Enfin, nous discuterons l'influence du procédé d'ignifugation sur les performances feu des formulations.

1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1.1 TESTS DE REACTION AU FEU

1.1.1 Test vertical "hybride"

Nous avons développé au sein du laboratoire un test vertical "hybride" issu de la combinaison de deux tests normés : EN ISO 11925-2 et NF G07-184. L'EN ISO 11925-2 (essais de réaction au feu – allumabilité des produits de bâtiment soumis à l'incidence directe de la flamme – Partie 2 : Essai à l'aide d'une source à flamme unique) détermine l'allumabilité d'un matériau en soumettant ce dernier à une flamme pendant 15 ou 30 secondes et consiste à noter les hauteurs de flammes. Il prend également en compte la présence de goutte lors de la combustion/dégradation de l'échantillon. Le test NF G07-184

(textiles – comportement au feu – méthode de classification basée sur la surface brûlée) détermine la surface brûlée d'un échantillon lorsqu'une amorce fixée est enflammée.

Le test que nous avons développé consiste à placer une éprouvette de 25 x 9 cm² dans un porte échantillon vertical. Une flamme est mise au contact de l'échantillon pendant 15 s sous une incidence de 45° (Figure III - 2). Les temps d'ignition et d'extinction de l'éprouvette, ainsi que le temps pour lequel la hauteur de flamme atteint 5, 10 et 15 cm sont déterminés. La présence de gouttes enflammées est mise en évidence en plaçant sous l'échantillon un papier filtre de 60 g/m². A la fin de l'essai, la surface brûlée est mesurée. Le rapport surface brûlée sur temps d'extinction permet d'évaluer la vitesse de propagation de la combustion. Le test est répété sur 3 éprouvettes et les résultats obtenus correspondent à la moyenne des essais.

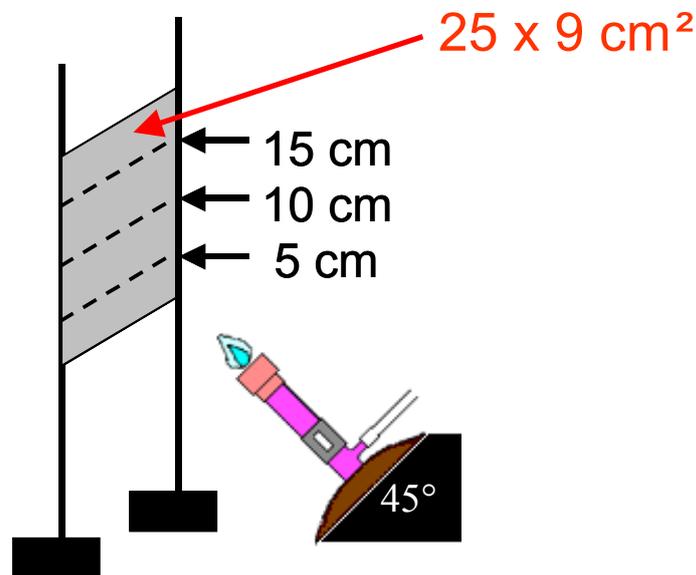


Figure III - 2 : Représentation schématique du test hybride.

1.1.2 Indice d'oxygène limite (IOL)

La mesure de l'indice d'oxygène limite (IOL) est un essai normalisé qui permet de déterminer la teneur minimale d'oxygène dans un mélange oxygène / azote qui assure la combustion d'une éprouvette de taille normalisée placée en position verticale (Figure III - 3 et Figure III - 4). Cette méthode d'essai vise donc à caractériser l'inflammabilité des matériaux et à établir un classement quantitatif de ceux-ci.

Le test est mené en utilisant un appareil Stanton Redcroft selon la norme ASTM D2863/77^[3] sur des éprouvettes de (100 × 10 × 3 mm³) pour les échantillons issus du traitement en masse (extrusion). Pour ceux issus du traitement de surface (enduction d'envers et imprégnation), le test se déroule selon la norme française NF G 07-128^[4] sur des éprouvettes de (150 x 50 mm²).

Pour un taux d'oxygène fixé, le temps de combustion et la distance parcourue par la flamme sont mesurés. Tant que le temps de combustion est inférieur à trois minutes et que la distance parcourue par la flamme sans chute de gouttes enflammées est inférieure à la moitié de la longueur de l'échantillon, le pourcentage d'oxygène doit être augmenté. Plus l'indice IOL est élevé, meilleures sont les propriétés retard au feu.

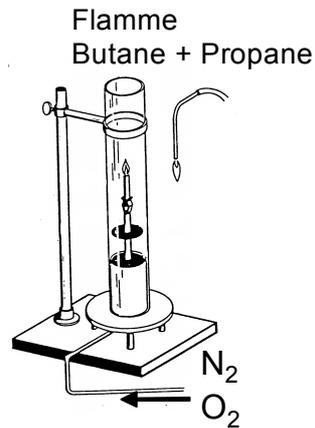


Figure III - 3 : Représentation schématique du test IOL.

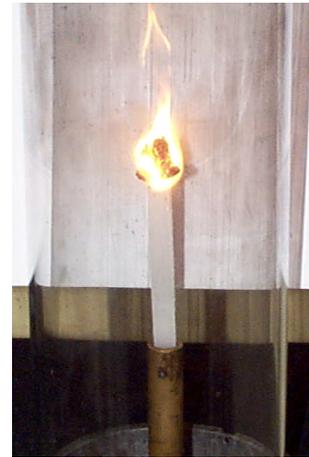


Figure III - 4 : Test IOL.

1.1.3 Calorimétrie à cône

La conception du calorimètre à cône par Vytenis Babrauskas (*Fire Research-National Bureau of Standards*) remonte au début des années 1980 (Figure III - 5). Son fonctionnement applique le principe de la consommation d'oxygène^[5] qui s'appuie sur l'étude de Thornton qui montra, en 1917, que pour un grand nombre de liquides et de gaz, la quantité de chaleur dégagée rapportée à la masse d'oxygène consommé au cours de la combustion est une constante $E^{[6]}$. Huggett étendit cette relation à la plupart des matériaux combustibles, naturels ou synthétiques, utilisés dans la construction. Expérimentalement, il attribua la valeur de $13,1 \cdot 10^3 \text{ kJ / kg}$ ($\pm 0,7 \text{ kJ / kg}$) à cette constante^[7]. La connaissance de la déplétion massique en oxygène provoquée par la combustion d'un matériau permet le calcul direct du débit calorifique :

$$\text{calorifique : R.H.R.} = \frac{E}{\text{Aire}} \times \frac{dm_{\text{oxygène}}}{dt}$$

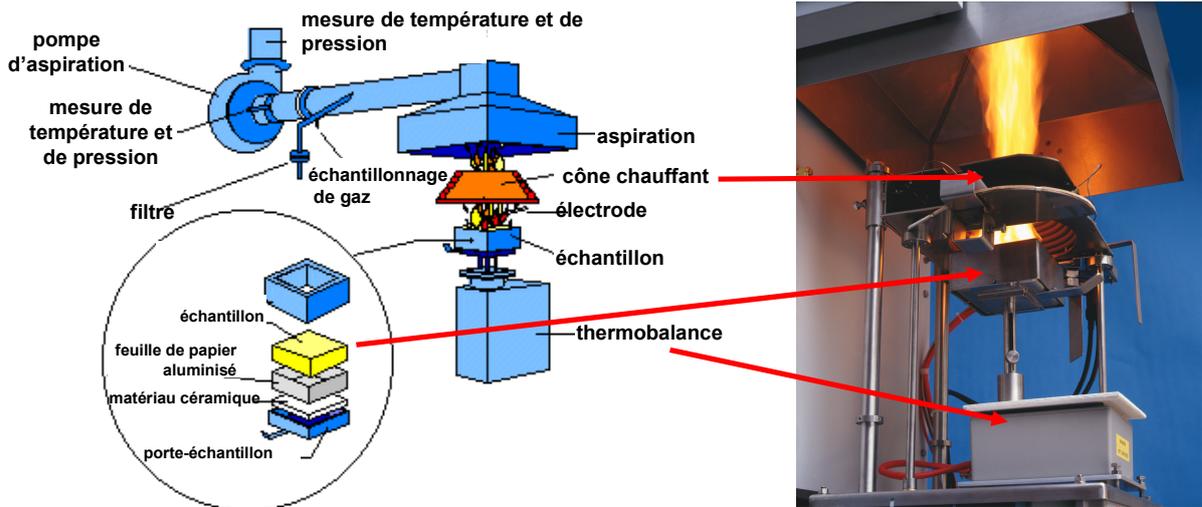


Figure III - 5 : Représentation schématique du calorimètre à cône et sa photo.

L'échantillon est soumis à un flux de chaleur émis par un cône tronqué, de manière à ne pas perturber la flamme. Un analyseur paramagnétique permet la détermination de la quantité d'oxygène consommé et donc, via la relation de Huggett, donne accès à la quantité de chaleur dégagée par unité de surface et de temps^[8] : le R.H.R. (*Rate of Heat Release* exprimé en kW/m²). C'est ce paramètre et la valeur de son maximum qui sont ici pris en compte pour l'évaluation d'éventuelles propriétés retard au feu. En effet, le taux de chaleur dégagée est une des variables les plus importantes pour la détermination de la probabilité que le matériau contribue au développement d'un incendie. Plus la valeur du R.H.R. est faible, meilleures sont les propriétés retard au feu.

Les acquisitions simultanées en dynamique de données complémentaires de la combustion telles que la perte de masse RW (*residual weight*), l'opacité des fumées (détection laser) et les teneurs en CO et en CO₂ (analyseurs spécifiques) des gaz de combustion sont également possibles. La quantité totale de fumée produite (TSV) est aussi mesurée (*Total Smoke Volume*). Cet appareil permet à la fois une qualification et une quantification des phénomènes liés au feu (inflammation, combustion, fumée...).

Les essais sont menés sur des échantillons de non-tissés traités par enduction d'envers ou imprégnation (100 x 100 x 5 mm³) et sur des plaques pour les échantillons issus de l'extrusion (100 x 100 x 30 mm³) selon les conditions suivantes :

- orientation horizontale,
- débit d'extraction des produits de combustion : 0,024 m³/s,

- intervalle de mesure : 2 s pour les échantillons extrudés et 1 s pour les non-tissés traités ou non,
- ignition forcée,
- flux de chaleur : 30 kW/m².

1.2 TEST DE TREMPAGE

Trois échantillons de non-tissés de même nature (25 x 9 cm²) sont placés dans une bombonne contenant 10 L d'eau distillée pendant 4, 24 et 72 heures. Il n'y a pas de renouvellement d'eau et l'agitation est assurée à l'aide d'un agitateur magnétique (250 tr/min). Les échantillons sont séchés à 90 °C jusqu'à obtention d'une masse constante. Ensuite les propriétés retard au feu des échantillons lavés sont évaluées avec le test vertical. Seuls les échantillons enduits et imprégnés ont été testés après le test.

2 PROPRIETES RETARD AU FEU DES FORMULATIONS ETUDIEES

2.1 PERFORMANCES OBTENUES AU TEST VERTICAL HYBRIDE

La Figure III - 6 présente la surface moyenne brûlée des non-tissés de PP traités en surface (enduction d'envers et imprégnation) obtenue à l'issue du test vertical. Le Tableau III - 1 rassemble les différents paramètres caractéristiques issus de ce même test.

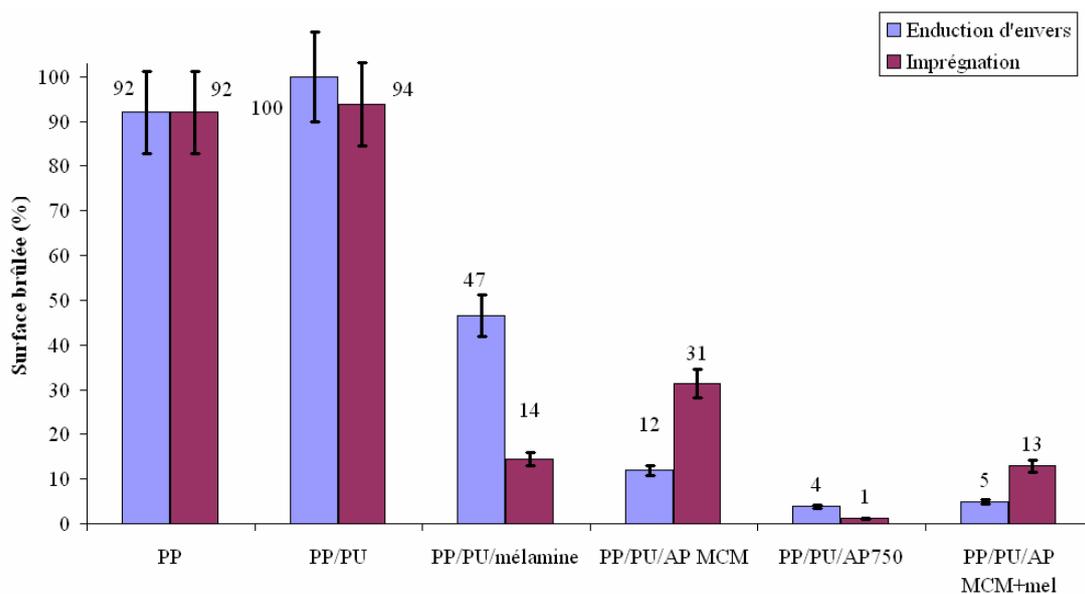


Figure III - 6 : Surface moyenne brûlée des différentes enductions d'envers et d'imprégnation pour le non-tissé de PP obtenue au test vertical.

Le non-tissé de PP vierge brûle presque entièrement (Figure III - 6). Des gouttes enflammées sont observées. Elles sont abondantes lors du test. Cette chute de gouttes et de débris enflammés de PP entraîne l’extinction de l’échantillon. La vitesse de propagation de flamme est très rapide (Figure III - 7).

Tableau III - 1 : Paramètres caractéristiques du test hybride vertical (E = enduction d’envers, I = imprégnation).

Formulation Traitement (E ou I)	Temps d'ignition (s)	Temps pour atteindre une hauteur de flamme de (s)			Gouttes	Temps d'extinction (s)
		5 cm	10 cm	15 cm		
Non-tissé vierge	4	9	14	25	oui	138
PU (E)	3	11	17	25	oui	142
PU (I)	4	11	19	53	oui	192
PU/AP MCM (E)	3	7	11	16	oui	54
PU/AP MCM (I)	4	20	29	/	oui	110
PU/mélamine (E)	4	17	26	37	oui	116
PU/mélamine (I)	3	16	/	/	oui	89
PU/AP MCM/mélamine (E)	3	22	/	/	non	26
PU/AP MCM/mélamine (I)	3	32	56	/	oui	116
PU/AP 750 (E)	3	19	/	/	non	29
PU/AP 750 (I)	3	/	/	/	non	16

Lorsque le non-tissé est enduit ou imprégné de PU, la combustion est quasi-totale et des gouttes enflammées sont observées. Un brais ou goudron (liquide brun huileux à température ambiante) se forme au cours de la combustion. Celui-ci provient de la combustion du PU^[9]. La vitesse de propagation pour l’échantillon enduit est identique à celle obtenue dans le cas du non-tissé vierge (Figure III - 7), tandis qu’elle est plus faible dans le cas de l’échantillon imprégné. La différence est observable en fin de test ($t > 30$ s). En effet, les temps pour que la flamme atteigne les hauteurs de 5 cm et 10 cm sont similaires pour les non-tissés imprégnés et enduits de PU et pour le non-tissé vierge, alors que le temps pour que la flamme atteigne une hauteur de 15 cm est très supérieur pour l’échantillon imprégné. L’imprégnation permettrait donc de ralentir dans une seconde phase de l’incendie la propagation du feu, mais elle ne l’interrompt pas. Une hypothèse possible pour expliquer ce phénomène réside dans le fait que le PU dégage moins de chaleur lors de sa combustion que le PP. En effet, le débit calorifique maximum émis par l’enduction de PU au cours d’un test mené au cône calorimètre est de l’ordre de 700 kW/m² contre 1400 kW/m² environ pour le PP. Ainsi, dans le cas de l’imprégnation, le PU est en surface des fibres de PP et ralentit donc la combustion puisqu’il dégage moins de chaleur. Pour l’enduction les fibres de PP sont tout de suite accessibles par

rapport à l'imprégnation. Par contre dès que les fibres de PP brûle la propagation du feu reprend car le PP dégage plus de chaleur.

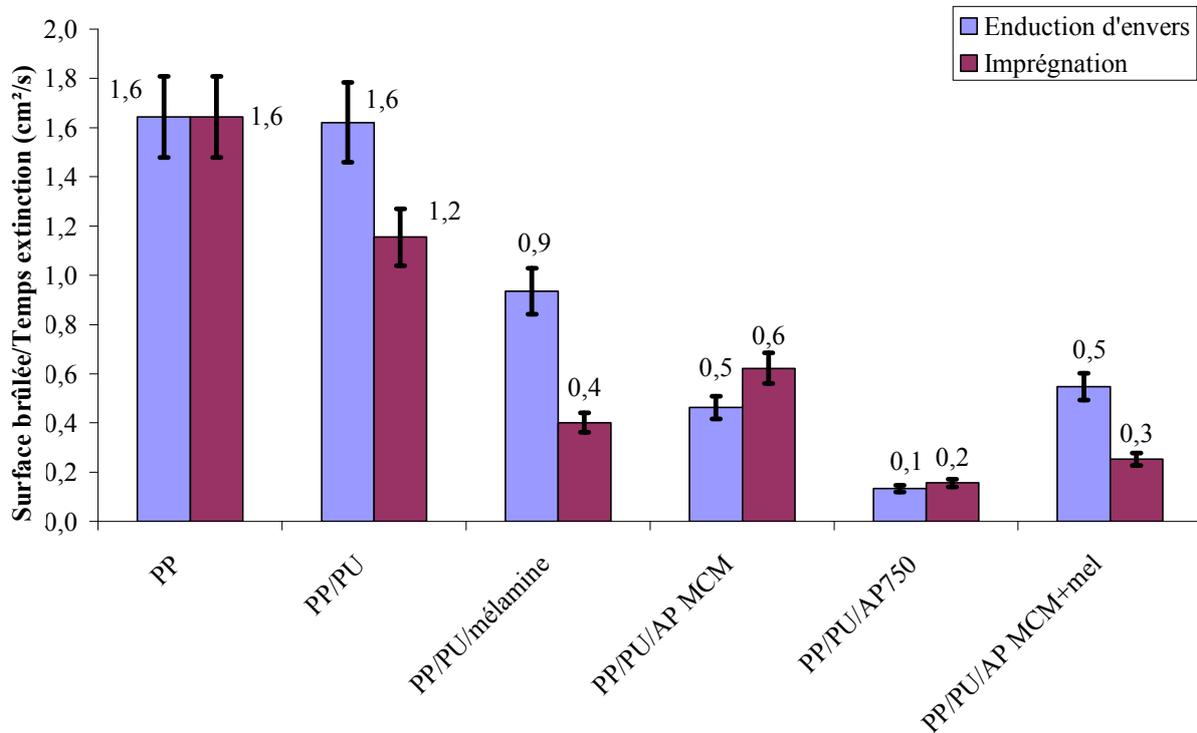


Figure III - 7 : Vitesse de propagation de la combustion pour les différents échantillons obtenue au test vertical.

Lorsque des charges ignifugeantes sont ajoutées au PU, le comportement au feu est nettement amélioré quelque soit le type de traitement de surface et le type d'additifs utilisés.

L'utilisation d'AP MCM seul permet une diminution de la surface brûlée d'un facteur 8 pour l'enduction et d'un facteur 3 pour l'imprégnation. De plus, seule une carbonisation de l'échantillon a lieu : aucun gonflement de la structure carbonnée n'est observé (Figure III - 8). Pour les deux traitements utilisés, des gouttes enflammées sont observées lors du test. La vitesse de propagation est diminuée d'un facteur 2 environ. Les performances obtenues dans le cas de l'enduction d'envers sont supérieures à celles obtenues par imprégnation. Il faut cependant noter que dans ce dernier cas, les temps pour que la flamme atteigne une hauteur de 5 et 10 cm sont supérieurs au cas de l'enduction. De plus, la combustion est interrompue puisque le repère situé à 15cm n'est jamais atteint. Il est possible, au moins partiellement, d'expliquer ce phénomène^[10]. En effet, la source acide (APP) et l'agent carbonisant (PU) réagissent ensemble pour que le système intumescent se mette en place. Ainsi, dans le cas de l'enduction le fait que l'APP soit concentré dans le PU facilite la réaction.

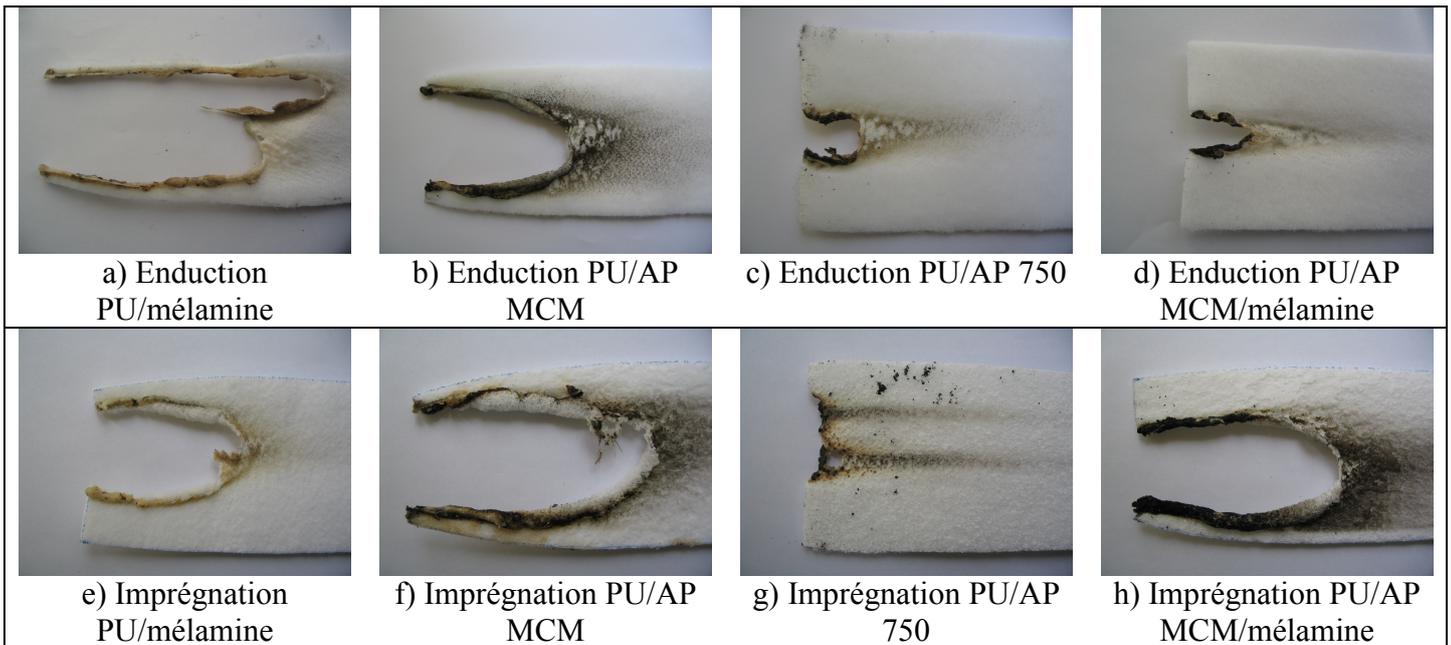


Figure III - 8 : Photo des résidus du test hybride suivant le type de traitement et de formulations.

L'ajout de mélamine dans le PU diminue la surface brûlée de l'échantillon d'un facteur 2 pour l'enduction d'envers et d'un facteur 7 pour l'impregnation. Dans les deux cas, nous observons la présence de gouttes enflammées. La vitesse de propagation observée dans le cas de l'enduction est supérieure à celle obtenue par enduction de la formulation PU/AP MCM mais inférieure à celle du non-tissé vierge. Dans le cas de l'échantillon imprégné, la vitesse de combustion est relativement faible et la hauteur de flamme n'atteint jamais le repère situé à 10 cm. Pour la formulation PU/mélamine, les meilleurs résultats sont obtenus par le procédé d'impregnation contrairement aux résultats obtenus pour le mélange PU/AP MCM. La mélamine est en effet un additif qui agit principalement en phase gaz. L'action de la mélamine est décrite dans la littérature par un effet endothermique induit par volatilisation et décomposition dans la flamme. En effet, la mélamine se sublime avec une chaleur de vaporisation de l'ordre de -29 kcal/mol à des températures de l'ordre de 250°C ^[11]. D'autre part, en phase gaz la mélamine se dissocie en cyanamide à haute température (environ 610°C), réaction endothermique qui joue alors le rôle de puits de chaleur^[12].

Il est également admis que la mélamine peut agir en phase condensée par formation d'une structure carbonée rigide à des températures proches de $400\text{-}450^\circ\text{C}$ ^[13]. Des études antérieures ont montré l'influence de la taille de particule de la mélamine sur les propriétés retard au feu^[14].

L'utilisation du mélange AP MCM/mélamine dans le PU, permet une amélioration significative des résultats. Dans ce cas, la couche carbonée obtenue après dégradation est

expansée. Nous pouvons donc décrire ce matériau comme un matériau intumescent. Quel que soit le procédé de traitement de surface envisagé, la combustion est interrompue avant que la hauteur de flamme n'atteigne le repère situé à 15 cm. Le feu se propage mais est interrompu rapidement. De plus, aucune goutte n'est observée lors du test dans le cas de l'enduction. Une explication à ces observations peut résider dans le fait que le développement d'un système intumescent nécessite une réaction de la source acide (dans notre cas l'APP) et de l'agent carbonisant (dans notre cas le PU) et ces réactions sont facilitées dans le cas de l'enduction puisque l'APP est concentré dans le PU. Le fait d'avoir une zone concentrée PU/AP MCM/mélatamine (enduction d'envers), permet aussi d'éviter la formation de gouttes. Le système intumescent se forme plus rapidement dans le cas de l'enduction d'envers que dans le cas de l'imprégnation (extinction à 116 s).

Le mélange PU/AP 750 permet d'obtenir les meilleurs résultats. Nous notons également que dans ce cas, le procédé de traitement de surface utilisé a peu d'influence sur les performances du produit obtenu. Ces performances sont dues au fait que l'AP 750 est un additif intumescent à part entière : il développe son intumescence sans aucun apport extérieur puisque l'agent carbonisant enrobe l'APP. Ainsi la charge est efficace dès le début de la combustion/dégradation puisque l'agent d'enrobage réagit avec l'APP. La structure expansée est bien développée (Figure III - 8) et apporte donc une protection optimale.

Ainsi, l'utilisation d'additifs retard au feu dans une émulsion PU par traitement de surface permet d'accroître de façon significative les performances retard au feu du non-tissé de PP : les surfaces brûlées et les vitesses de propagation de flamme sont nettement diminuées. Les meilleures performances sont obtenues avec l'AP 750. Le mélange AP MCM/mélatamine conduit également à des résultats intéressants. Il apparaît également que les performances retard au feu sont influencées par le procédé de traitement de surface. Dans le cas des additifs agissant en phase gaz, un traitement par imprégnation conduit aux meilleures performances. A contrario, les meilleurs résultats sont obtenus par enduction d'envers dans le cas des additifs développant un système intumescent.

2.2 PERFORMANCES OBTENUES A L'INDICE D'OXYGENE LIMITE (IOL)

La Figure III - 9 rassemble les valeurs d'IOL des différentes formulations étudiées en fonction du procédé d'ignifugation utilisé (enduction d'envers, imprégnation et extrusion).

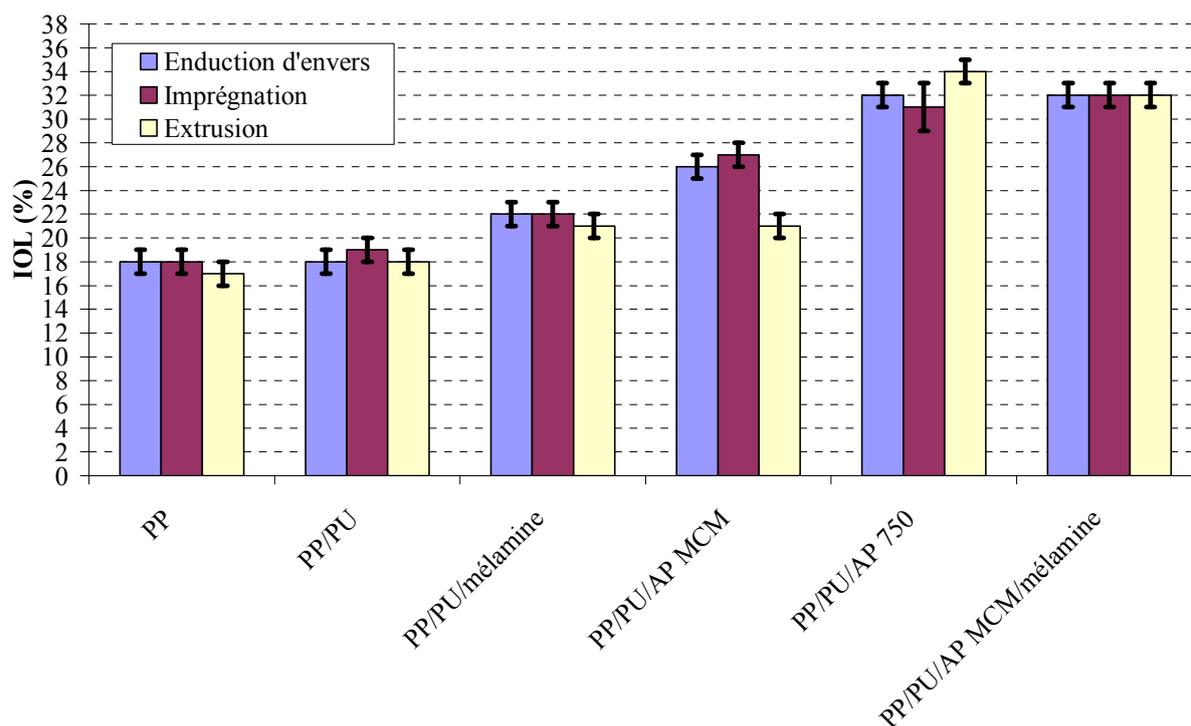


Figure III - 9 : IOL des différentes formulations pour les différents procédés utilisés.

Il est intéressant de noter que l'ajout de PU dans le PP ou le traitement de surface de la nappe de non-tissé par une émulsion de PU ne modifie pas l'IOL de la matrice.

D'autre part, quel que soit l'additif ignifugeant utilisé, l'IOL du matériau ou du produit augmente. Les performances sont optimales lorsque l'AP MCM et la mélamine sont ajoutés simultanément au mélange et lorsque l'AP 750 est utilisé.

Enfin, le procédé d'ignifugation utilisé (enduction d'envers, imprégnation ou extrusion) ne modifie pas l'IOL des formulations étudiées à l'exception de la formulation PP/PU/AP MCM. Dans ce cas, le traitement en surface de la nappe de non-tissé (enduction d'envers et imprégnation) permet d'atteindre une valeur d'IOL de 6 % environ supérieure à la valeur obtenue par traitement en masse. Cette différence peut s'expliquer par l'observation du comportement des échantillons lors du test. Pour les échantillons extrudés, de petits "îlots" de matières carbonées mais non expansées se forment au sein du barreau (Figure III - 11). Nous observons ensuite une coalescence de ces îlots qui conduisent à la formation d'une couche non expansée. Nous employons le terme "d'îlots" en référence à un article d'Horrocks^[15], qui explique le même phénomène que nous (Figure III - 10).

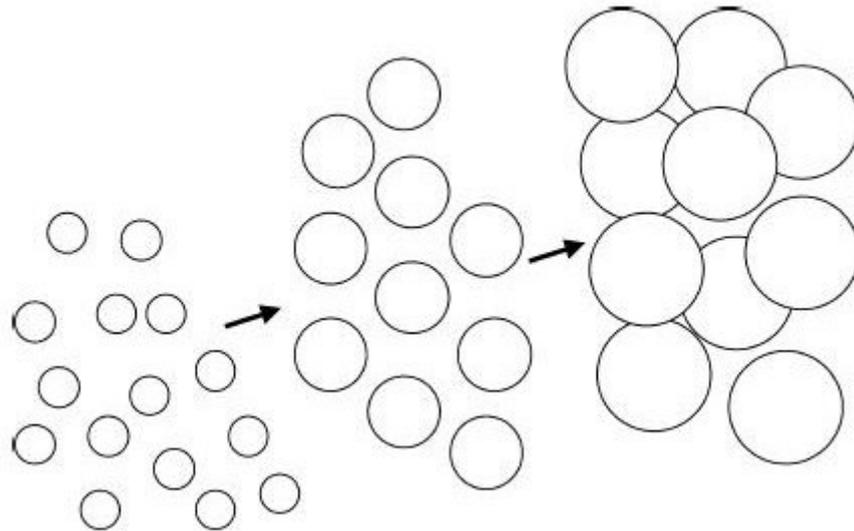


Figure III - 10 : Représentation schématique de la croissance du char.

Dans le cas de l'enduction d'envers et de l'imprégnation, la carbonisation a lieu rapidement et de façon homogène sans formation d'îlots et sans gonflement de la structure carbonnée (Figure III - 11). En fait, dans le cas de l'extrusion, l'AP MCM et le PU sont dispersés et dilués dans le PP (cf. chapitre 2) alors que dans le cas de l'enduction et l'imprégnation, l'additif AP MCM est situé dans le PU et l'ensemble PU/AP MCM est situé en surface des fibres de PP. Ainsi la réaction entre l'agent carbonisant (PU) et la source acide (APP) est favorisée. Le traitement en surface donne donc de meilleurs résultats que le traitement en masse.

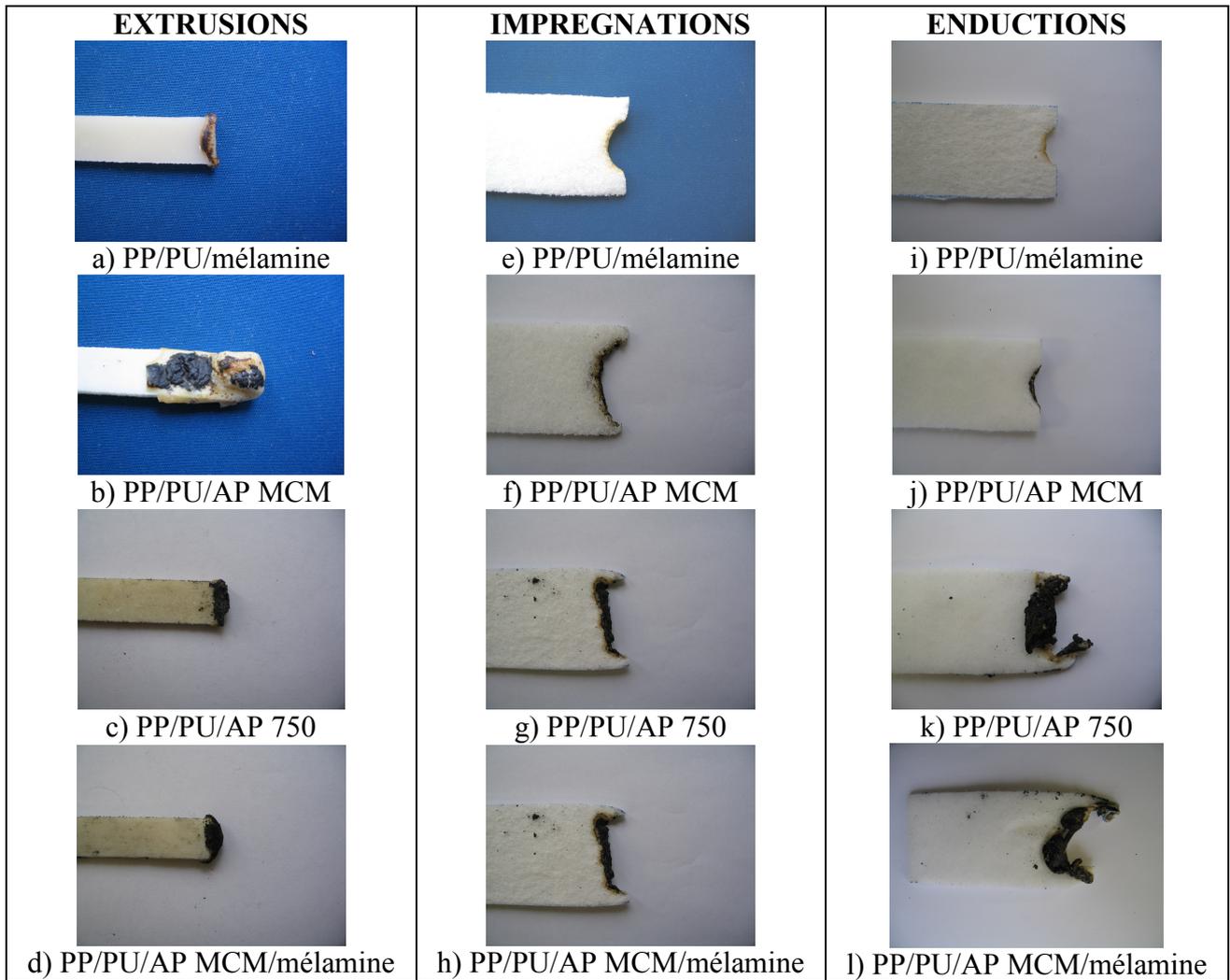


Figure III - 11 : Photos des résidus du test IOL suivant le type de traitement et de formulations (à LOI – 1).

2.3 PERFORMANCES OBTENUES AU CALORIMETRE A CONE

2.3.1 Formules extrudées

La Figure III - 12 présente les courbes de R.H.R. en fonction du temps des différentes formulations extrudées. Le débit calorifique ou R.H.R., et en particulier la valeur de son maximum, constitue l'un des paramètres clé de quantification du risque d'incendie puisqu'il représente la quantité de chaleur émise par le matériau et pouvant être cédée au milieu environnant, donc susceptible de propager l'incendie.

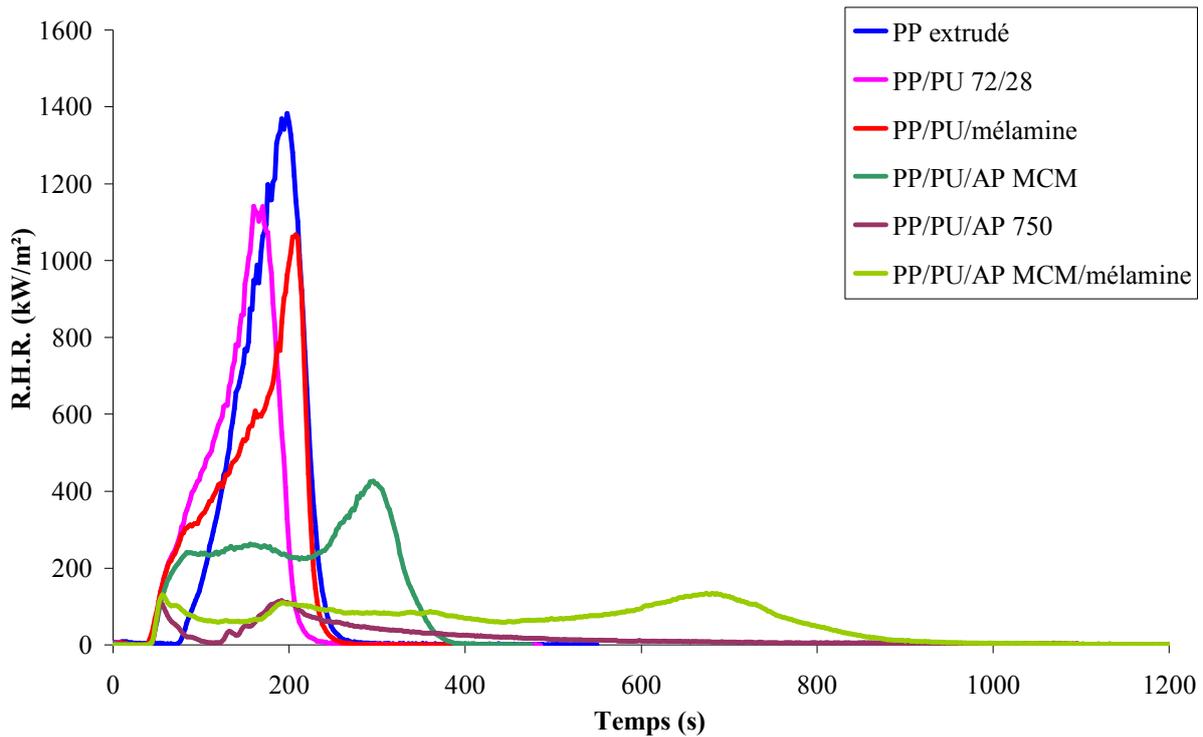


Figure III - 12 : R.H.R. en fonction du temps pour les formules extrudées.

Les courbes de R.H.R. présentent différentes allures suivant la formulation étudiée. Dans le cas du PP, et des mélanges PP/PU ou PP/PU/mélamine, un seul pic est observé. A $t = 0$ s, le R.H.R. est nul. Le matériau se décompose en gaz de pyrolyse dont la concentration augmente jusqu'à atteindre une valeur limite correspondant à l'inflammation de ces gaz, c'est-à-dire à l'ignition du matériau. Le R.H.R. augmente alors de façon significative jusqu'à atteindre une valeur maximale. Puis le R.H.R. diminue rapidement pour redevenir nul : la combustion est rapide (inférieure à 250 secondes). Dans le cas où du polyphosphate d'ammonium est utilisé (AP MCM ou AP 750), la courbe de R.H.R. en fonction du temps présente deux maxima et une "traînée" plus ou moins importante suivant la formulation. Ce comportement est généralement observé pour les systèmes intumescents. Le premier pic de R.H.R. est attribué à l'étape de formation du bouclier carboné. Ainsi la protection se met en place et protège le matériau sous-jacent. Le R.H.R. diminue alors. La protection est maintenue jusqu'à ce que le bouclier carboné se dégrade soit thermiquement soit mécaniquement par le biais des pressions internes dues aux produits gazeux de dégradation du matériau sous-jacent ou par le biais de contraintes externes. Il s'ensuit une augmentation brutale du R.H.R. et donc l'apparition d'un second pic. L'apparition d'une "traînée" dans le cas des formulations PP/PU/AP MCM/mélamine et PP/PU/AP 750 est attribuable à un phénomène de feu couvant (petites flammes diffuses présentes à la surface de l'échantillon).

L'ajout de PU dans le PP diminue très légèrement la valeur du maximum du R.H.R. du matériau alors que le temps d'ignition diminue fortement. Les produits gazeux de dégradation s'enflamment plus tôt. Quand un additif ignifugeant est présent, le temps d'ignition varie peu et reste proche de celui de la formulation PP/PU.

Dans le cas de la formulation PP/PU/mélamine, la valeur du pic de R.H.R. est similaire à celle obtenue pour le mélange PP/PU. Cependant, nous notons que ce maximum est atteint après un temps plus important (170 secondes pour la formulation PP/PU, 210 s pour la formulation PP/PU/mélamine). L'action de la mélamine est décrite précédemment (cf. § 2.1.1) est attribuable à l'effet endothermique induit par sa volatilisation et sa décomposition dans la flamme.

Dès que du polyphosphate d'ammonium (APP) est ajouté, le maximum du R.H.R. diminue d'un facteur 3 à 10 environ, suivant la formulation. Les meilleures performances sont obtenues pour les systèmes contenant de l'AP 750 et le mélange AP MCM/mélamine. Pour ces systèmes, le temps d'ignition ainsi que le temps au bout duquel se produit le premier pic sont relativement courts. Dans le cas des systèmes intumescents, ce phénomène ne correspond pas forcément à une diminution des performances retard au feu. En effet, il est généralement admis que le bouclier carboné doit se former le plus tôt possible pour pouvoir protéger le matériau sous-jacent dès les premiers instants de l'incendie. Il est cependant important de noter que le premier pic de R.H.R. doit être faible pour éviter une contribution trop importante à la propagation de l'incendie.

La Figure III - 13 présente les masses résiduelles en fonction du temps des différentes formulations extrudées exposées à un test au cône calorimètre. Les formulations ne contenant pas d'APP présentent une dégradation totale en une étape. Les formulations contenant de l'APP quant à elles présentent une dégradation en 2 étapes, qui conduit à la formation d'un résidu stable thermiquement. La vitesse de combustion est dans ce cas ralentie. L'utilisation d'AP 750 conduit à la formation d'une quantité très importante de résidu (environ 60 % de la masse initiale est conservée) pour un taux d'incorporation de 22 % dans la formulation. Il est donc possible de supposer que même si l'AP 750 est un additif intumescent à part entière et qu'il développe de l'intumescence s'il est utilisé seul, en formulation avec un mélange PP/PU, il interagit avec la matrice polymère en piégeant des fragments de polymères ou des produits de dégradation des polymères dans la structure intumescence.

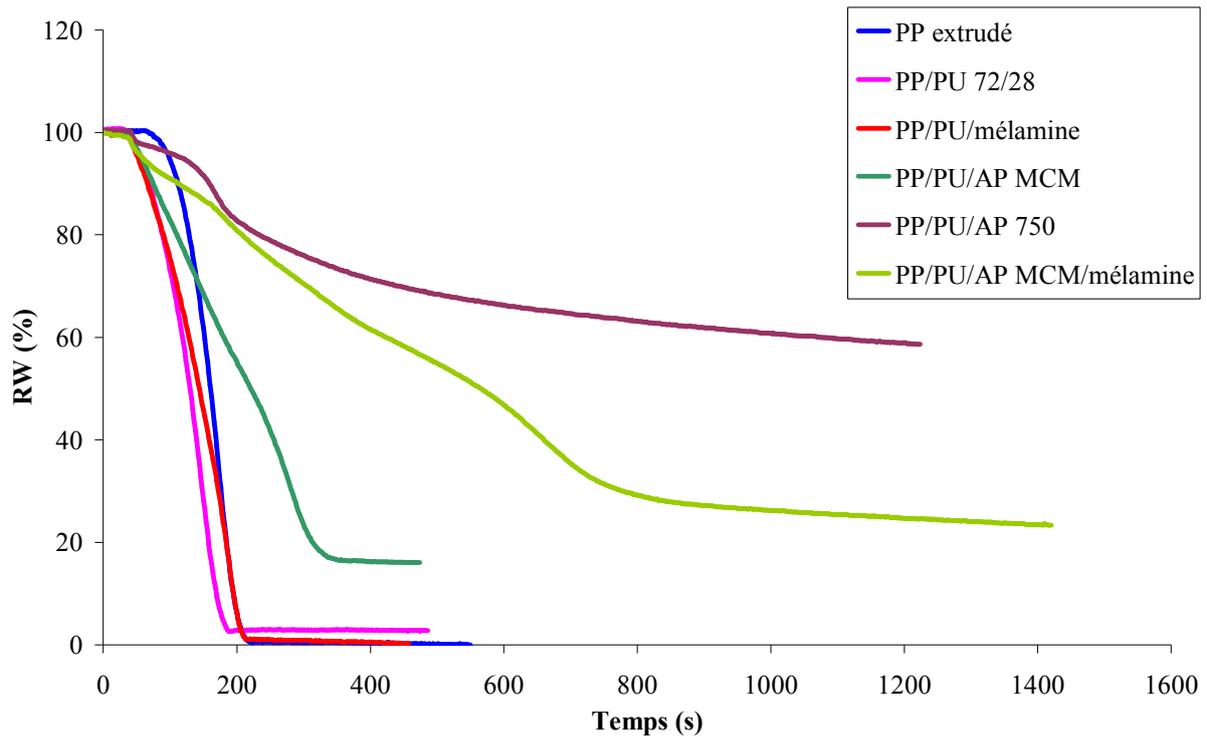


Figure III - 13 : Masse résiduelle (RW) en fonction du temps pour les échantillons extrudés.

Le mélange AP MCM/mélamine permet également la formation d'un résidu stable correspondant à environ 30 % de la masse initiale. Dans les deux cas (PP/PU/AP 750 et PP/PU/AP MCM/mélamine), une structure intumescence est observée. L'épaisseur finale de l'échantillon est d'environ 3 cm pour une épaisseur initiale de 3 mm (Figure III - 14). L'utilisation d'AP MCM seul ne permet pas le développement de l'intumescence, seul une carbonisation est observée et conduit à un résidu final correspondant à 20 %. Ces observations sont en accord avec celles des autres tests.

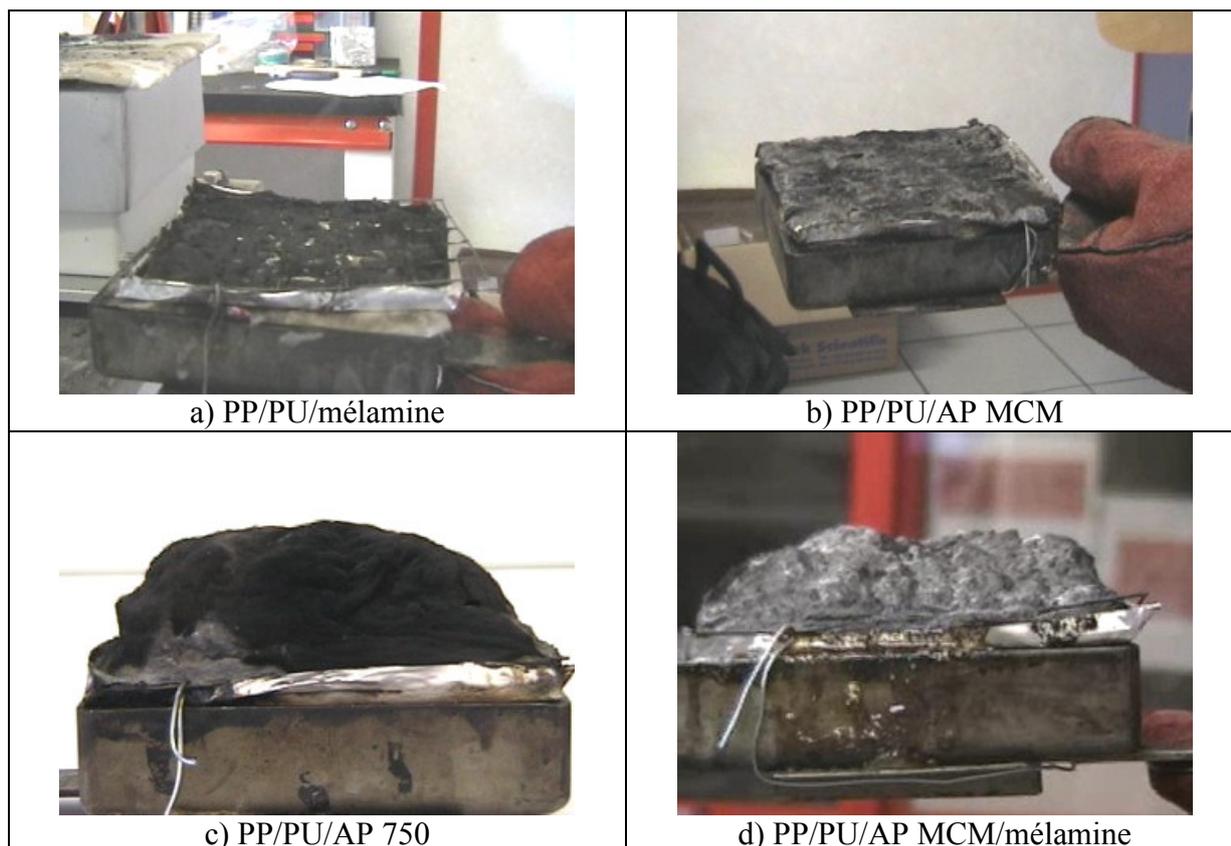


Figure III - 14 : Résidus finaux des formulations extrudées.

Le cône calorimètre permet aussi une analyse de la quantité et de la toxicité des fumées qui s'avère particulièrement importante puisque les statistiques portant sur les incendies montrent que la majorité des décès sont la conséquence non pas de brûlures mais d'inhalation de composés toxiques constituant les fumées^[16-18]. Dans un incendie, deux types d'exposition aux fumées sont à considérer dans l'étude de leur impact toxique. Le premier se rapporte au milieu confiné et concerne essentiellement les équipes d'intervention et les personnes piégées par l'incendie. Le second concerne plus particulièrement les populations voisines et environnantes distantes de 50 mètres à quelque kilomètres du sinistre. Les risques encourus sont moins importants que dans le cas précédent, cependant il est important de noter que ces risques ne sont pas nuls.

Le monoxyde de carbone est le toxique majeur contenu dans les fumées^[16, 19]. Il provient de la combustion incomplète des matériaux. C'est un gaz toxique, incolore, inodore et non irritant. L'inhalation d'oxyde de carbone cause une asphyxie due à sa combinaison avec l'hémoglobine à la suite d'une réaction réversible qui conduit à la formation de carboxyhémoglobine. La formation de ce corps, aux dépens de l'oxyhémoglobine, réduit la quantité d'oxygène disponible pour les systèmes cellulaires du corps. Son inhalation peut conduire à des dégâts biologiques irréversibles si sa concentration dépasse un seuil limite^[20]

(1750 mg/m³ pendant 15 minutes). Ainsi, la prise en compte de ce paramètre reste très importante dans le choix d'un système ignifugeant.

Le dioxyde de carbone est, quant à lui, le produit de la combustion complète du matériau. Il est généralement émis en grande quantité lors d'un incendie. L'inhalation de dioxyde de carbone stimule la respiration ; cette action accroît à son tour l'inhalation d'oxygène et des gaz ou vapeurs toxiques qui peuvent résulter de l'incendie. A une concentration de 5 %, la stimulation est prononcée ; une exposition d'une durée de trente minutes produit des signes d'intoxication ; au-dessus de 7 %, l'inconscience survient en quelques minutes^[21].

La Figure III - 15 présente les quantités totales de fumée (T.S.V.), de CO (TCO) et CO₂ (TCO₂) émis et ramenées à la masse initiale de l'échantillon. L'ajout de PU dans le PP entraîne une diminution de la quantité de CO et de fumées émis alors que la quantité de CO₂ reste inchangée. Ainsi, le PU favoriserait la combustion complète du matériau. L'ajout de mélamine au mélange PP/PU entraîne une légère diminution de la quantité de CO qui peut être attribuée à l'effet de dilution dû à l'ajout de l'additif ignifugeant. Au contraire, lorsque l'AP MCM est utilisé dans nos formulations, une augmentation importante de l'émission de CO et de fumées est observée alors que la quantité de carbone initialement présent dans la formulation est plus faible. Ainsi, la réaction de combustion du matériau s'oriente vers une combustion incomplète ce qui est en accord avec les données de la littérature^[21]. Dans le cas de l'AP 750, les quantités de fumée, de CO et de CO₂ sont fortement diminuées ; la quantité de produits dégradés étant relativement limitée.

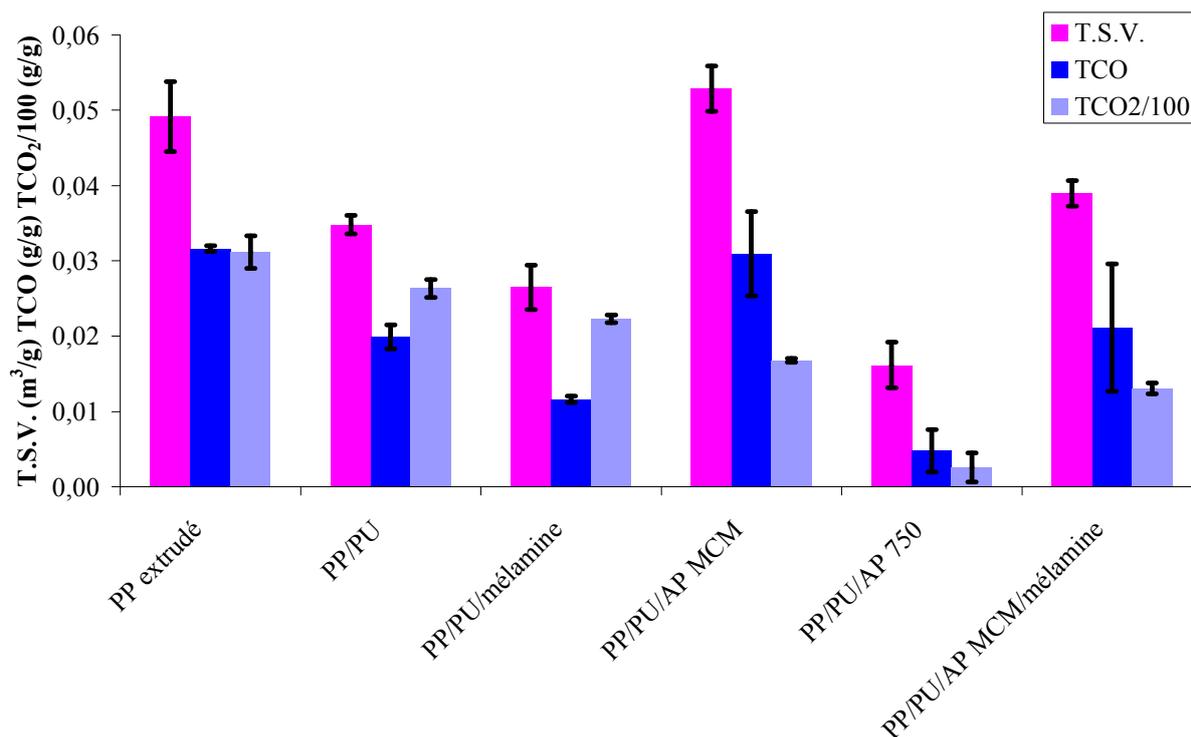


Figure III - 15 : Valeur moyenne de la quantité totale de fumée, de CO et CO₂ formés pour les formules extrudées (ramené à la masse initiale de l'échantillon).

2.3.2 Produits imprégnés

La Figure III - 16 et la Figure III - 17 présentent les courbes de R.H.R. des différents échantillons imprégnés en fonction de la face testée. Le non-tissé présente en effet un gradient de densité de fibres suivant son épaisseur (cf. chapitre 2) qui résulte de son procédé de fabrication (aiguilletage). La face de l'échantillon dans ses conditions d'utilisation finales correspond à la face présentant la plus faible densité de fibres. Le dos de l'échantillon correspond donc à la face de densité de fibres plus élevée.

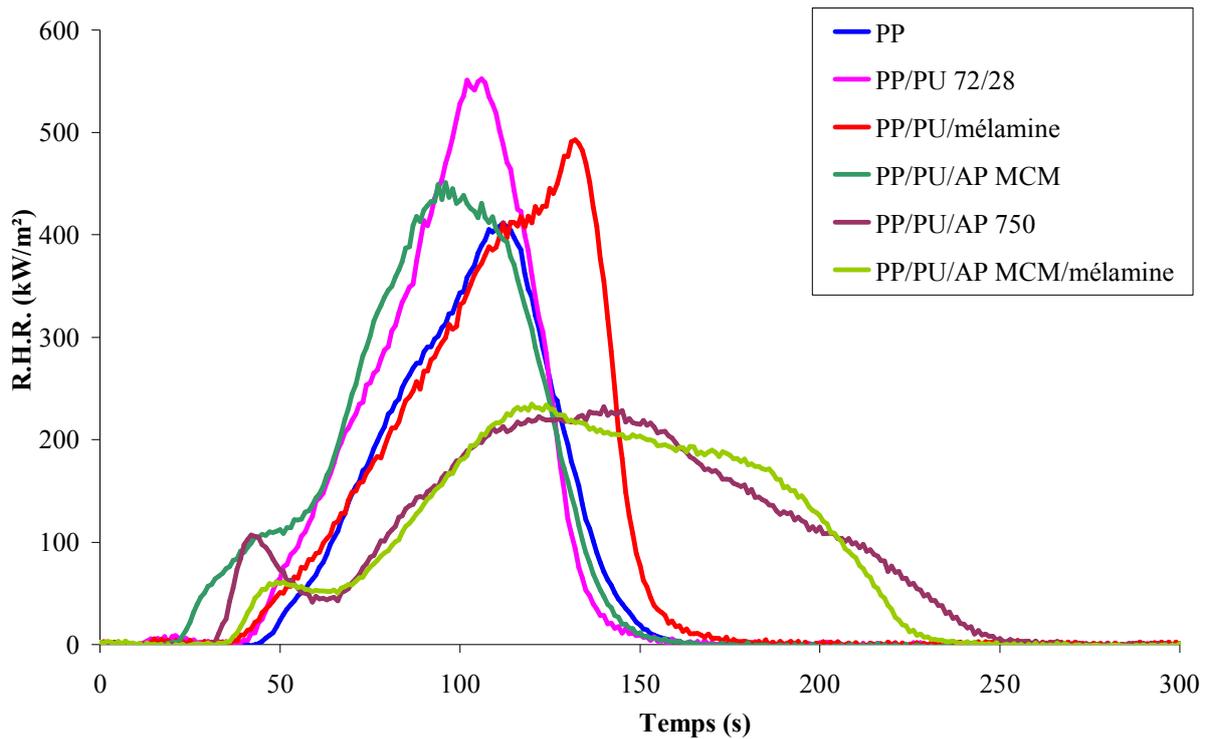


Figure III - 16 : R.H.R. en fonction du temps pour les échantillons imprégnés (face testée).

Quelque soit la formulation étudiée, le débit calorifique émis par la face de l'échantillon est inférieur à celui émis par le dos de l'échantillon. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le débit calorifique est déterminé par rapport à la surface de l'échantillon exposée au flux de chaleur. Lors d'un essai avec un échantillon massif, la surface est facilement déterminée et ne varie pas en fonction de la face soumise à l'essai. Lorsqu'il s'agit d'échantillon poreux ou comme dans notre cas d'échantillon fibreux, le phénomène est plus complexe. Le calcul du R.H.R. se fait en posant l'hypothèse que la surface de l'échantillon correspond à la surface du porte échantillon (c'est-à-dire 100 cm²). Or cette approximation est fautive et la surface de l'échantillon dépend de la densité de fibre dans l'échantillon. Plus celle-ci est élevée, plus nous tendons à nous rapprocher d'un échantillon massif et donc de la surface du porte échantillon. Ainsi, il est possible d'expliquer pourquoi les valeurs de R.H.R. obtenues lorsque le dos de l'échantillon est testé, sont supérieures à celles obtenues lorsque la face est soumise à l'essai. Cependant, quelque soit la face testée, les conclusions sont similaires.

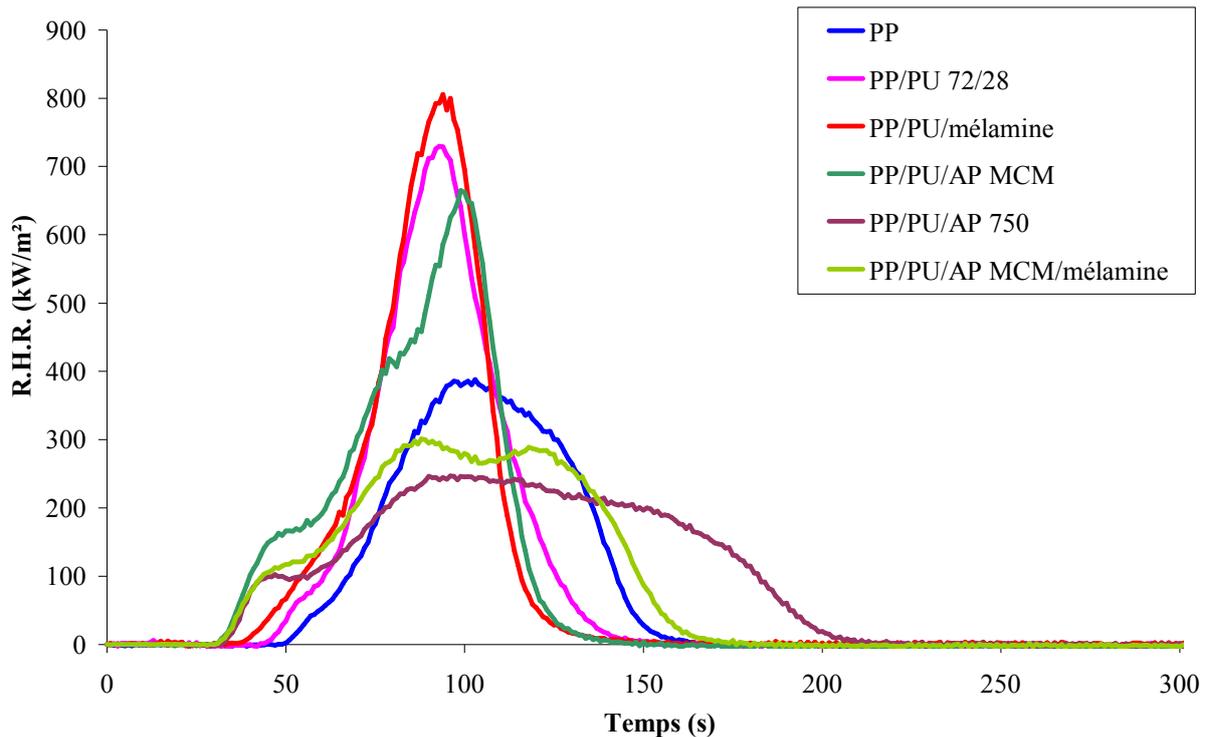


Figure III - 17 : R.H.R. en fonction du temps pour les échantillons imprégnés (dos testé).

Contrairement aux échantillons extrudés pour lesquels l'addition de PU seul ou en mélange avec des ignifugeants permettait d'améliorer les performances retard au feu du PP, l'imprégnation de la nappe de non-tissé par le PU ou par des mélanges PU/mélamine ou PU/AP MCM entraîne une augmentation du pic de débit calorifique. Deux hypothèses peuvent être faites en vue d'expliquer ce phénomène. D'une part, la chaleur émise par le PU peut être supérieure à celle émise par le PP. Puisque la répartition du PU à la surface de l'échantillon est différente dans le cas des échantillons extrudés et imprégnés (cf. chapitre 2), il en résulte une augmentation du pic de R.H.R.. Cette hypothèse n'est pas validée puisque le PU dégage moins de chaleur lors de sa combustion que le PP (cf. paragraphe 2.1.1). D'autre part, ce phénomène pourrait être également expliqué de la même façon que précédemment par l'approximation faite sur la surface de l'échantillon. Celle-ci serait modifiée lorsque l'échantillon est imprégné de PU. Cette hypothèse est donc la plus probable.

L'ajout de mélamine modifie peu la valeur du pic de R.H.R. du non-tissé imprégné par comparaison avec celui de la nappe imprégnée de PU pur. Cependant, comme dans le cas de l'extrusion ce pic est atteint à un temps plus long (phénomène surtout visible lorsque la face de l'échantillon est testée).

L'ajout d'AP MCM entraîne une faible diminution du pic de R.H.R. par rapport au PP/PU. Ce résultat peut être rapproché des résultats obtenus au test vertical. En effet, nous avons pu

mettre en évidence que l'AP MCM, pour être le plus efficace, devait se trouver dans la phase PU uniquement et donc le procédé d'enduction permettait d'obtenir un système plus efficace.

Enfin, en accord avec les résultats précédents, les performances des systèmes contenant l'AP 750 ou le mélange AP MCM/mélamine sont les meilleures. Ces systèmes permettent le développement de l'intumescence alors que ce n'est pas le cas des autres formulations : seule une carbonisation est observée pour le système PP/PU/AP MCM (Figure III - 18).

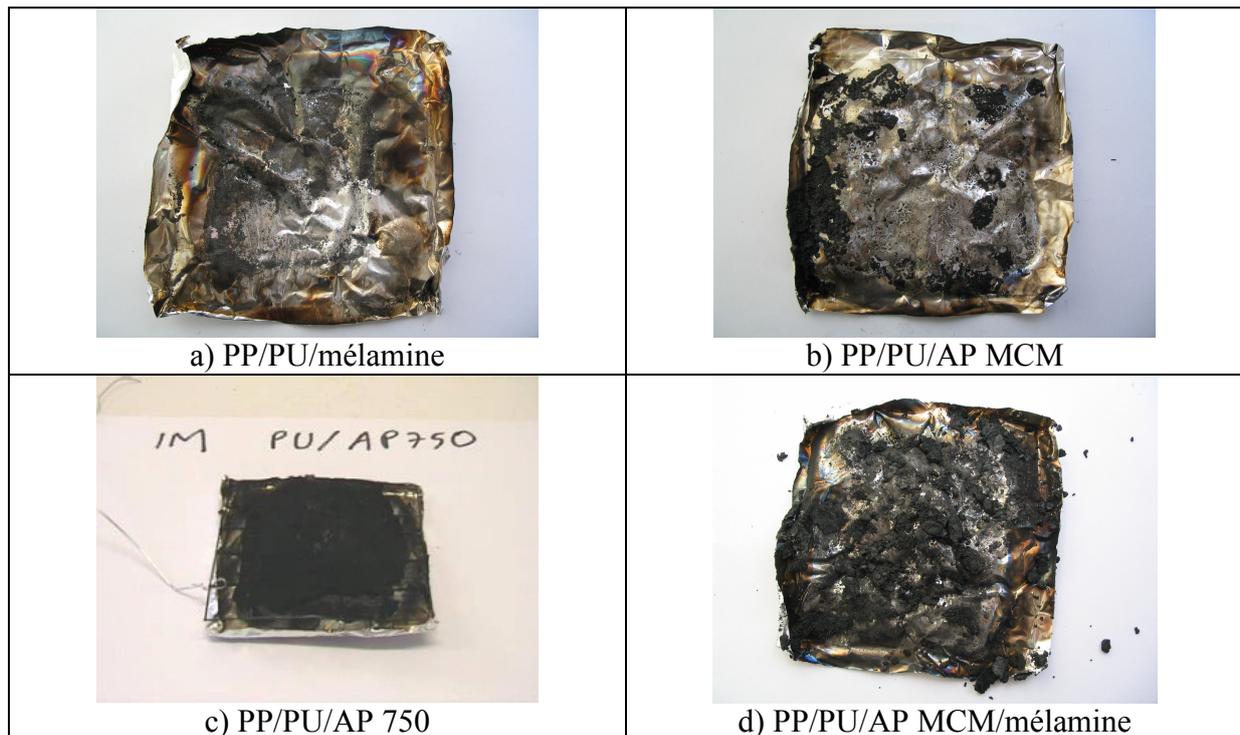


Figure III - 18 : Résidus finaux des formulations imprégnées.

Il est également intéressant de noter que le temps d'ignition diminue lorsque le non-tissé est imprégné. Ce phénomène est accentué lorsque la formulation contient de l'APP. Ceci est probablement dû à un effet de catalyse acide : l'acide phosphorique issu de la dégradation de l'APP catalyse la dégradation, notamment celle du PU, afin de former rapidement une structure plus stable^[22]. La Figure III - 19 présente le mécanisme mise en jeu^[23].

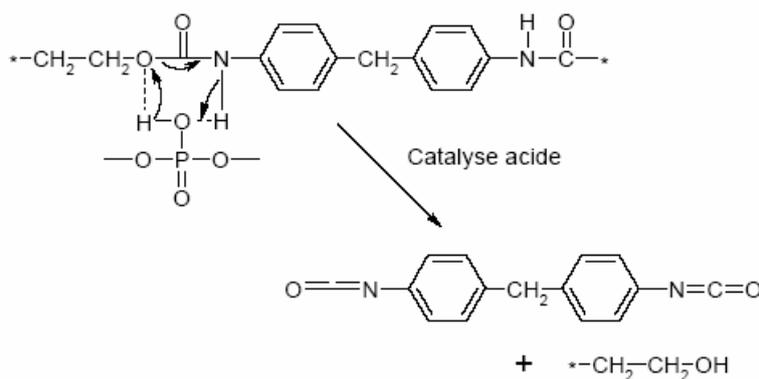


Figure III - 19 : Mécanisme de dégradation du PU catalysé par l'acide phosphorique.

La Figure III - 20 présente les masses résiduelles en fonction du temps des non-tissés imprégnés. Seuls les résultats concernant la face sont présentés par la suite (cas de l'application finale) car les résultats issus des expériences pour lesquelles le dos est testé sont similaires.

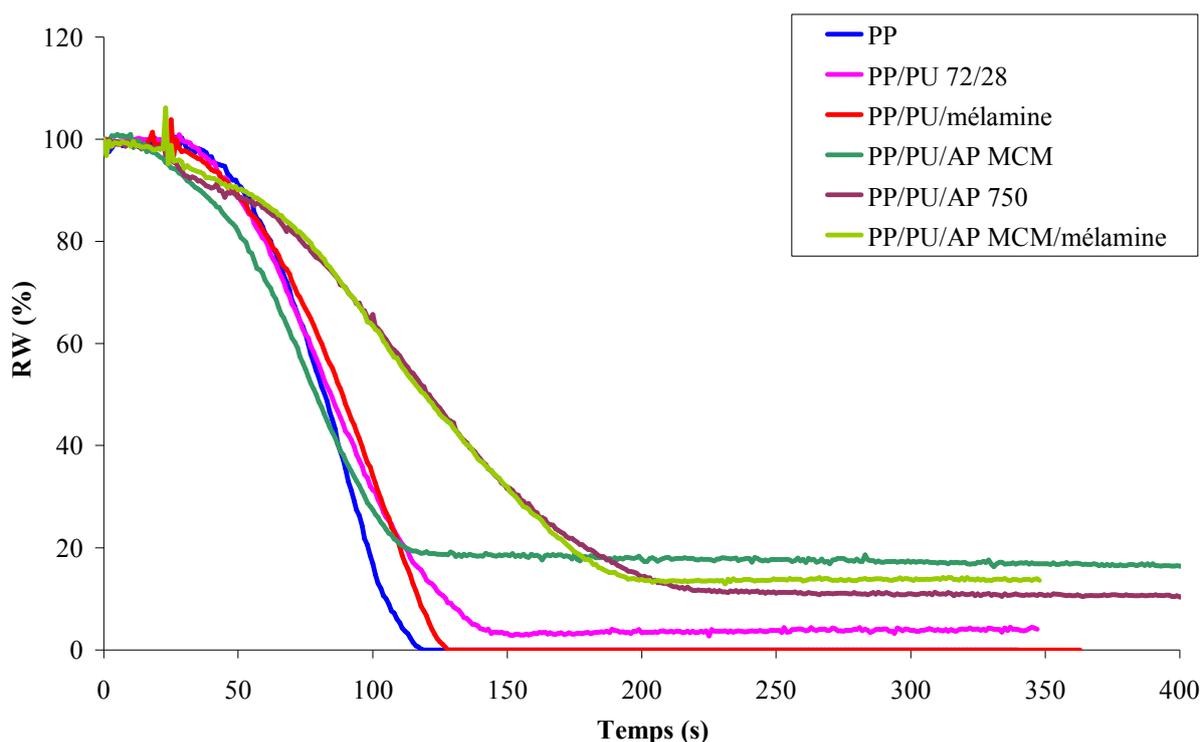


Figure III - 20 : Perte de masse en fonction du temps pour les échantillons imprégnés (face testée).

Les systèmes à base d'APP conduisent à la formation d'un résidu stable (de l'ordre de 20 %). Cette valeur est similaire à celle obtenue dans le cas des produits extrudés uniquement pour la formulation PP/PU/AP MCM. Dans les deux autres cas (PP/PU/AP 750 et PP/PU/AP MCM/mélamine), elle est largement inférieure. Ainsi, les mécanismes de combustion sont

très différents suivant que les formulations soient extrudées ou imprégnées. La vitesse de dégradation est fortement ralentie dans le cas des systèmes intumescents (PP/PU/AP 750 et PP/PU/AP MCM/mélamine).

Les quantités totales moyennes de fumées, de CO et CO₂ sont présentées dans la Figure III - 21 pour les échantillons traités par imprégnation.

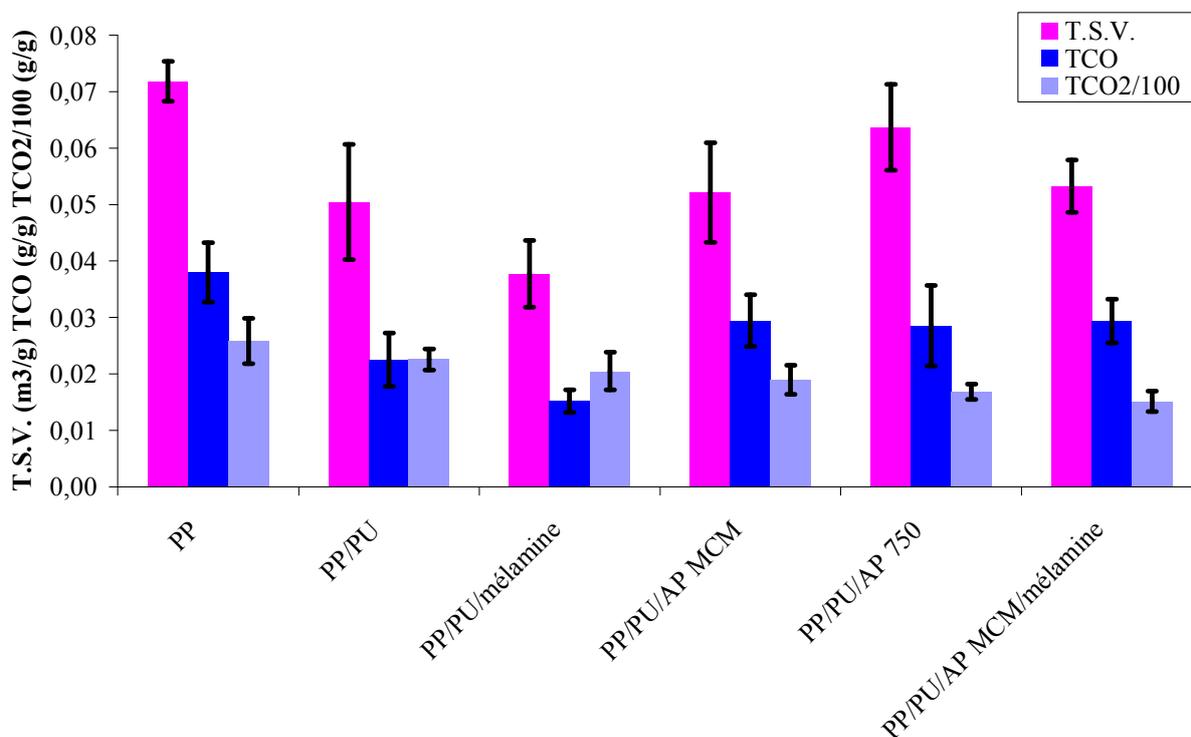


Figure III - 21 : Valeur moyenne de la quantité totale de fumée, de CO et CO₂ formés pour les non-tissés imprégnés et pour le non-tissé vierge (ramené à la masse initiale de l'échantillon).

Le traitement avec le PU diminue la quantité de fumée et de CO émis alors que la quantité de CO₂ ne varie pas. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats obtenus à partir des échantillons extrudés. De même, les formulations PP/PU/AP MCM et PP/PU/mélamine présentent un comportement similaire lorsque le procédé d'ignifugation utilisé est l'extrusion ou l'imprégnation.

Les formulations intumescentes présentent quant à elle un comportement très différent lorsqu'elles sont extrudées ou imprégnées. Ceci est à rapprocher des résultats obtenus concernant la perte de masse. En particulier la formulation PP/PU/AP 750 libère une quantité importante de fumées et de CO alors que ces émissions étaient très limitées pour les formulations extrudées.

Ainsi, dans le cas des non-tissés imprégnés, seuls les systèmes intumescents (PP/PU/AP 750 et PP/PU/AP MCM/mélamine) permettent d'atteindre des performances retard au feu intéressantes. Ces performances sont toutefois contrebalancées par une augmentation de la toxicité des produits de dégradation (CO en particulier) ainsi que par une augmentation de la quantité de fumées émises, contrairement aux résultats obtenus par extrusion.

2.3.3 Produits enduits

La Figure III - 22 et la Figure III - 23 présentent les courbes de R.H.R. obtenues pour les échantillons enduits en fonction de la face testée.

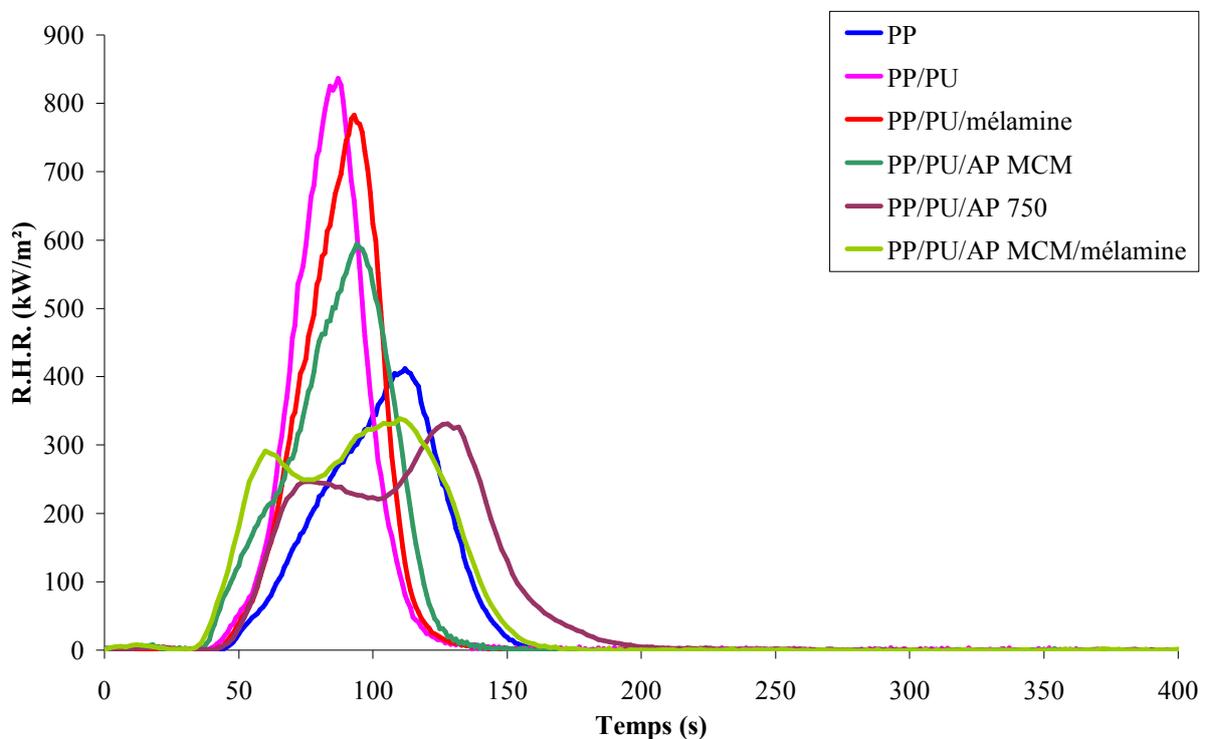


Figure III - 22 : R.H.R. en fonction du temps pour les échantillons enduits (face).

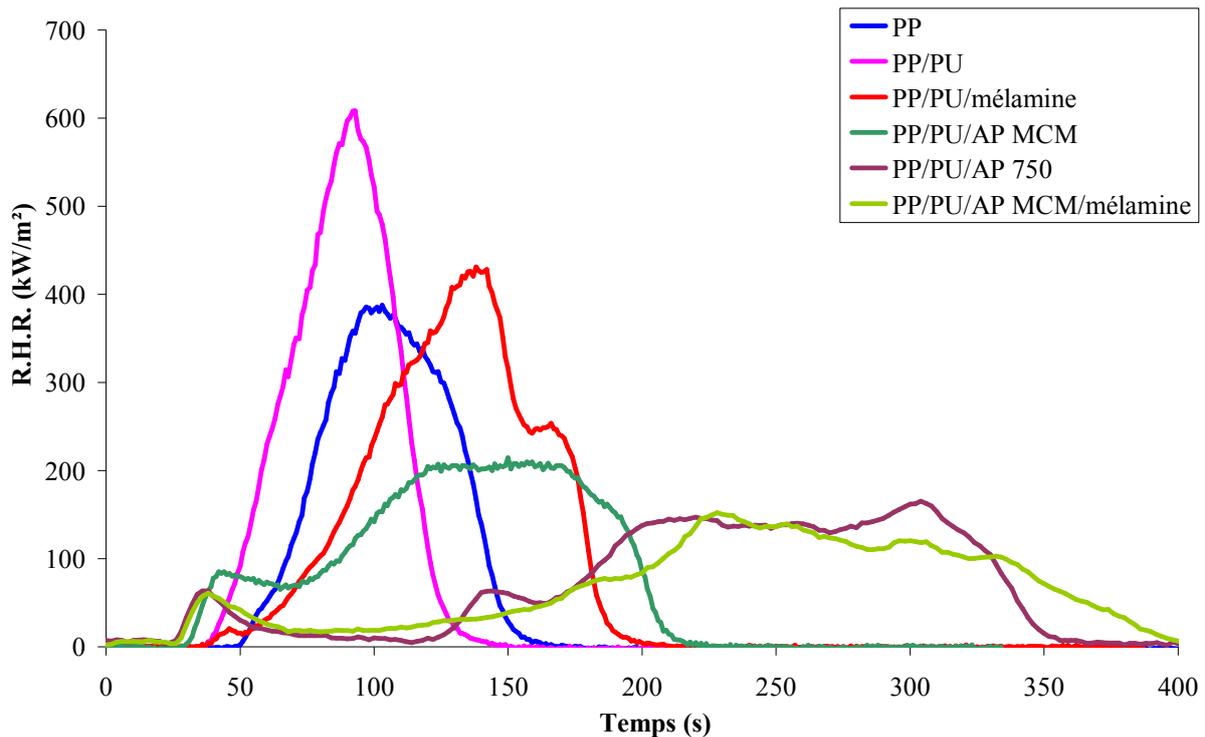


Figure III - 23 : R.H.R. en fonction du temps pour les échantillons enduits (dos).

Contrairement aux cas des échantillons imprégnés, dans le cas des échantillons enduits et quelque soit la formulation étudiée, la face dégage plus de chaleur que le dos. De plus, nous observons une différence de comportement très importante en fonction de la face traitée. Ces phénomènes peuvent être attribués au fait que contrairement aux échantillons imprégnés pour lesquels la composition de l'échantillon est similaire sur tout le gradient d'épaisseur, les échantillons enduits présentent une hétérogénéité de composition selon l'épaisseur.

Lorsque la face de l'échantillon est soumise au test du cône calorimètre, les profils des courbes de débit calorifique en fonction du temps obtenus sont similaires aux profils des courbes obtenues dans le cas des échantillons imprégnés (comparaison de la Figure III - 17 et de la Figure III - 22). Lorsque le dos de l'échantillon est testé, le comportement des échantillons en termes de débit calorifique s'apparente à celui des échantillons extrudés.

L'utilisation de PU seul ou chargé avec la mélamine ne permet pas d'améliorer les performances retard au feu du non-tissé : le maximum du R.H.R. atteint une valeur supérieure à celle obtenue dans le cas du non-tissé de PP. Il faut cependant noter que l'ajout de mélamine dans le PU entraîne, lorsque le dos de l'échantillon est testé, une diminution du pic de R.H.R. par comparaison au système PP/PU ; mais surtout une augmentation du temps au bout duquel ce pic apparaît, mettant une fois de plus en évidence l'action en phase gaz de la mélamine. L'utilisation des systèmes intumescents est la solution la plus efficace : le pic de R.H.R. est

diminué de façon très importante lorsque le dos de l'échantillon est testé. Dans le cas de l'AP MCM, les résultats sont plus mitigés : la protection est efficace uniquement si le dos de l'échantillon est testé. Ce phénomène est à rapprocher du fait que pour ce système seule une carbonisation est observée alors que dans le cas des systèmes intumescents la couche protectrice a une expansion d'un facteur 6 environ (de 6 mm à 30 mm) (Figure III - 24) avec pour conséquence un enrobage des fibres de PP et/ou du PP en fusion et donc un ralentissement de sa dégradation. Le temps d'ignition est quant à lui fortement diminué lorsque le système contient de l'APP. Ce phénomène a été précédemment discuté (catalyse acide de l'APP).

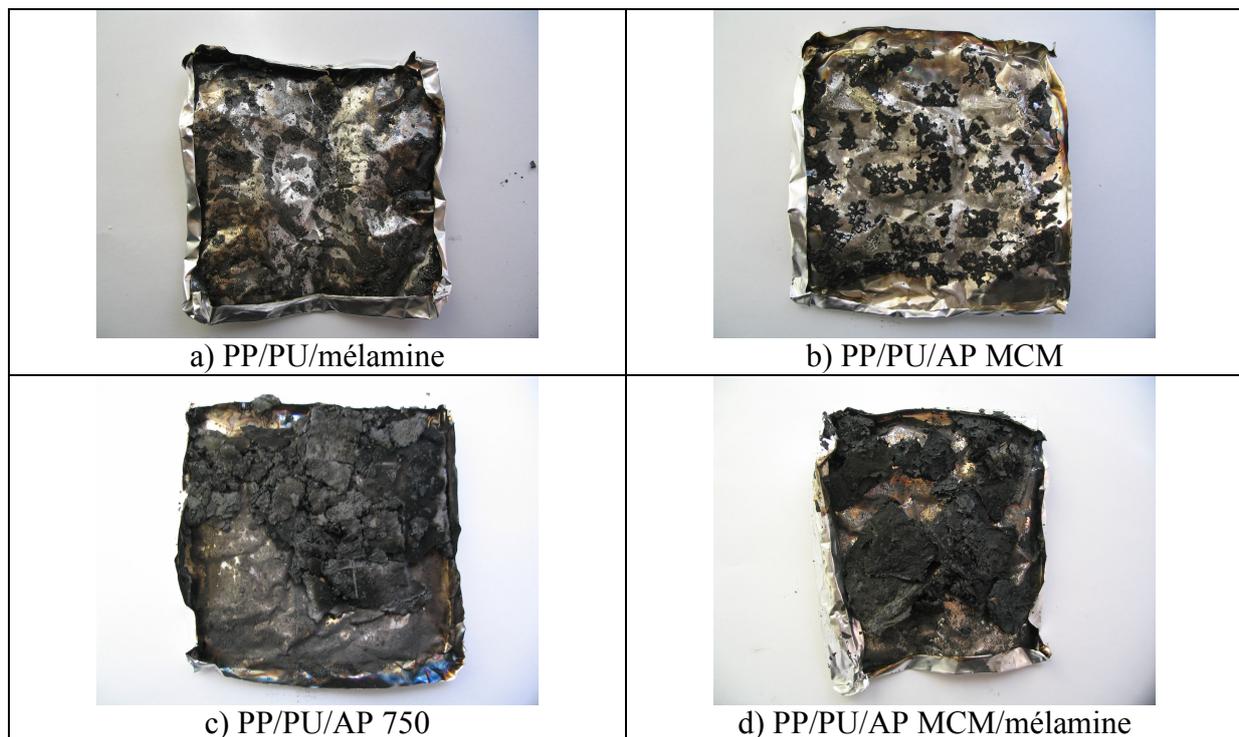


Figure III - 24 : Résidus finaux des formulations imprégnées.

La Figure III - 25 et la Figure III - 26 présentent les courbes de masses résiduelles en fonction du temps des échantillons enduits lorsque la face et le dos sont respectivement soumis à l'essai au cône calorimètre. Comme précédemment observé lors de l'analyse des courbes de R.H.R. en fonction du temps, les résultats obtenus sont fortement influencés par la face de l'échantillon testée.

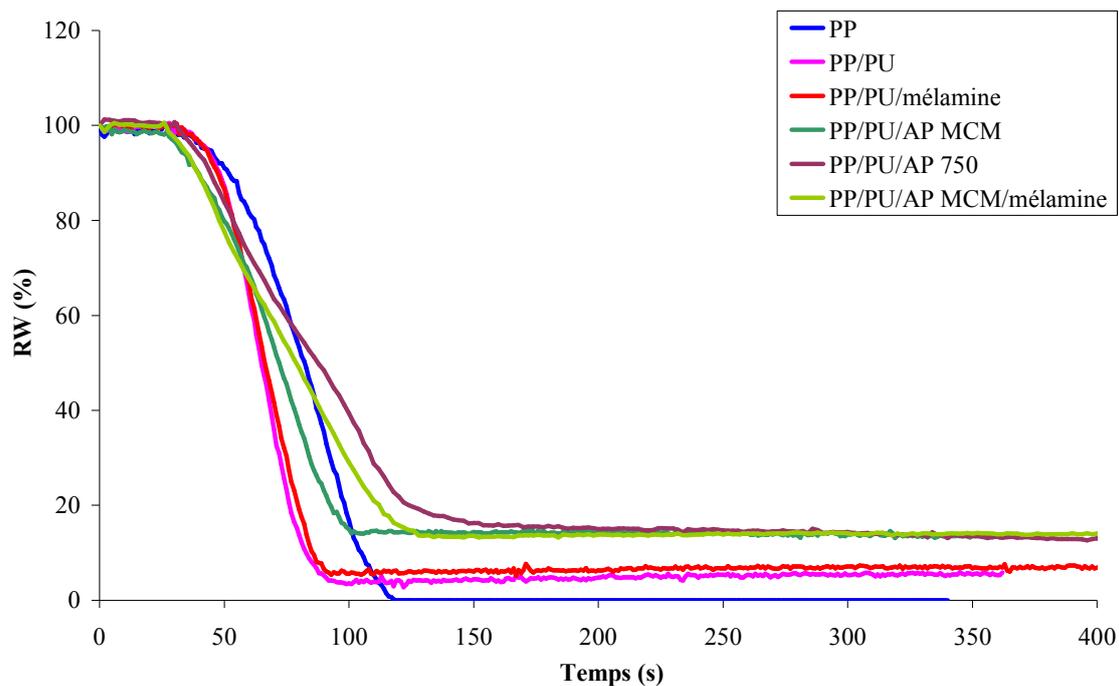


Figure III - 25 : Perte de masse en fonction du temps pour les échantillons enduits (face).

Quelque soit la face de l'échantillon testée, l'utilisation d'APP conduit quelque soit le système (PP/PU/AP MCM, PP/PU/AP 750 et PP/PU/AP MCM/mélamine) à la formation d'un résidu stable dont la quantité est similaire à celle obtenue dans le cas des échantillons imprégnés. De plus, nous observons une stabilisation du système (diminution de la pente de la courbe) par l'ajout d'APP. Ce phénomène est très important lorsque le dos de l'échantillon est testé (donc la face riche en enduction).

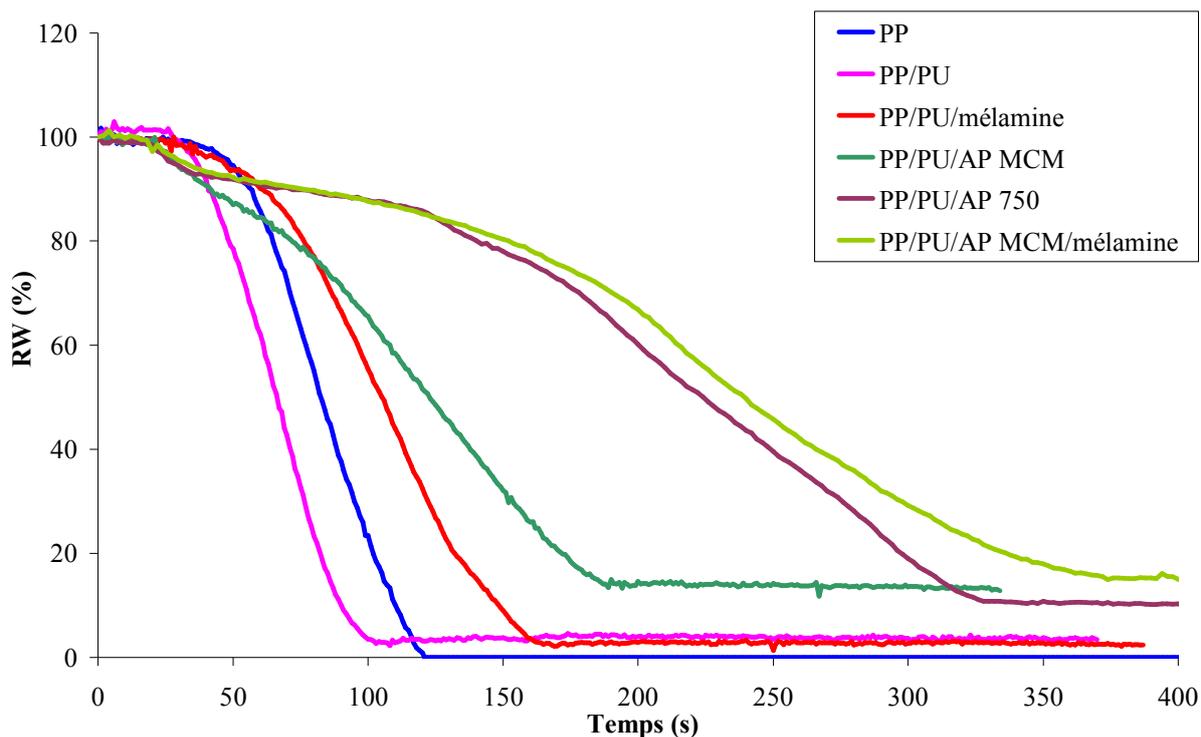


Figure III - 26 : Perte de masse en fonction du temps pour les échantillons enduits (dos).

La Figure III - 27 présente les valeurs moyennes des quantités totales de fumées, de CO et CO₂ dégagés pour les échantillons enduits suivant la face testée.

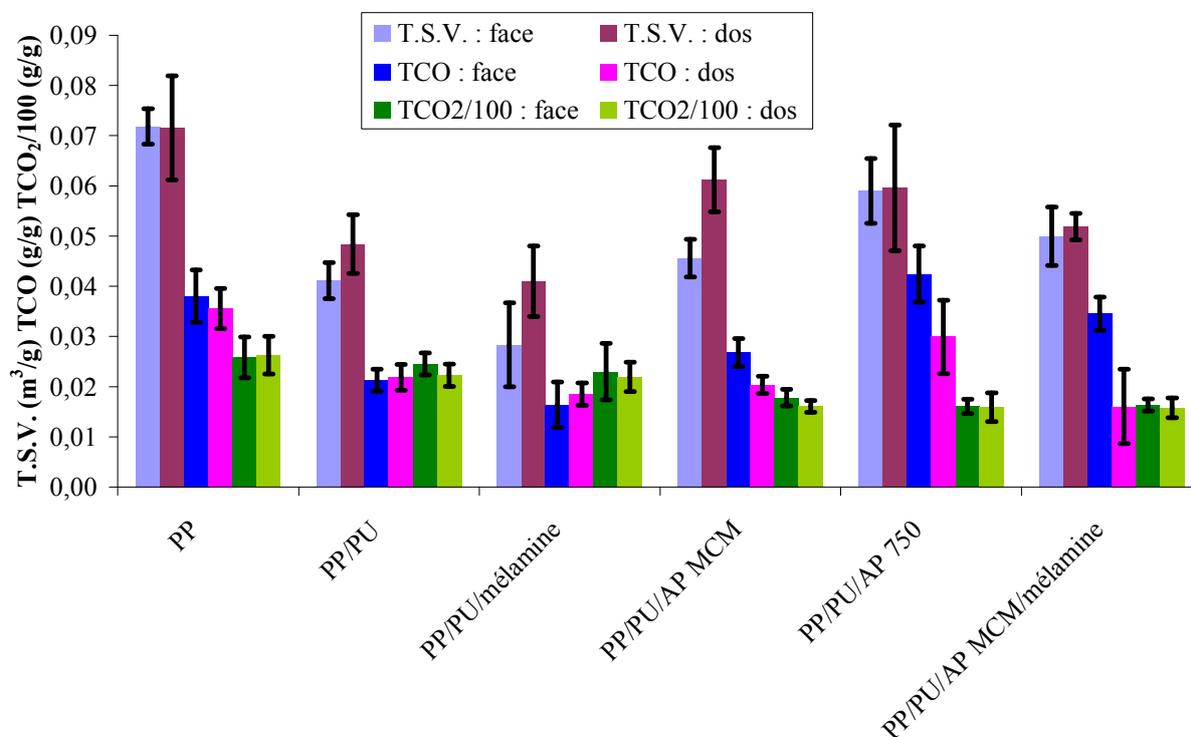


Figure III - 27 : Valeur moyenne de la quantité totale de fumée, de CO et CO₂ formés pour les non-tissés enduits (ramené à la masse initiale de l'échantillon).

L'enduction du non-tissé de PP par le PU ou par mélange PU/mélatamine entraîne une diminution de la quantité de totale de fumée et de CO dégagés. Ces phénomènes ont été précédemment discutés.

Dans le cas où de l'APP est utilisé comme additif FR, la quantité de fumée totale est augmentée par rapport à une enduction de PU pur, ainsi que la quantité totale de CO, de façon similaire aux résultats obtenus lorsque l'ignifugation est obtenue par imprégnation.

Le fait que le T.S.V., le TCO et le TCO₂ soient peu influencés par la face de l'échantillon testé est attribué au fait que nous nous intéressons dans ce cas à des valeurs cumulées alors que le R.H.R. et la perte de masse sont des valeurs instantanées. Les valeurs des masses résiduelles en fin d'essai sont également similaires si nous comparons les essais pour lesquels le dos ou la face de l'échantillon est testé.

Ainsi, dans le cas des non-tissés enduits, seuls les systèmes intumescents permettent d'atteindre un niveau de performances satisfaisant.

2.4 EXTRAPOLATION DES RESULTATS OBTENUS SUR PLAQUES AUX FIBRES

Comme nous avons pu le mettre en évidence dans le paragraphe précédent, une comparaison directe des performances obtenues au cône calorimètre d'échantillons massifs et d'échantillons fibreux n'est pas possible. Par conséquent, nous avons développé un modèle permettant une extrapolation des résultats obtenus sur plaques aux fibres. Ce modèle permet à partir des résultats, obtenus au cône calorimètre, pour un échantillon massif de prévoir ceux qui seraient obtenus dans le cas des fibres. Le modèle est issu d'une étude basée sur une quinzaine de formulation. Pour la mise au point de ce modèle l'analyse en composante principale^[24] est utilisée.

L'analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée à l'aide du logiciel NemrodW Version 2000 de Didier Mathieu, Jean Nony et Roger Phan-Tan-Luu du laboratoire LPRAI (Marseille, France). La méthode ACP est une méthode descriptive qui peut être brièvement résumée par ces différentes étapes^[25] :

- acquisition des différentes variables toutes quantifiées,
- description élémentaire de ces données (moyenne, déviation standard et moyenne),
- changement des variables en variables centrées,
- reproduction de la matrice de corrélations qui permet l'édition des vecteurs principaux des axes principaux,

- édition des composants principaux décrits mathématiquement par une relation linéaire entre les variables,
- édition des cercles de corrélation dans le plan correspondant à deux axes principaux et étude de la représentation de chaque entité individuelle dans le plan graphique correspondant.

L'interprétation des résultats^[26] consiste tout d'abord à vérifier la représentativité des variables sur les cercles de corrélation et à distinguer les entités faiblement, moyennement et fortement représentées. Ensuite, la rotation des axes principaux permet de définir des groupes distincts de variables corrélées. Sur le cercle des corrélations, des vecteurs colinéaires traduisent une forte corrélation entre les variables qu'ils représentent (Figure III - 28, vecteurs 1 et 4). Au contraire, des vecteurs orthogonaux traduisent une absence totale de relation (vecteurs 4 et 2). La corrélation entre deux vecteurs est aussi fonction de leur longueur : plus le vecteur est grand, plus il est influent sur l'autre vecteur corrélé ou anti-corrélé (vecteurs 2 et 6). Dans cette étude, les cercles de corrélation ont été représentés dans un plan formé par deux axes pour lesquels le maximum de variables est représenté de manière significative et sont associées à un tableau regroupant les valeurs des coefficients de corrélation r .

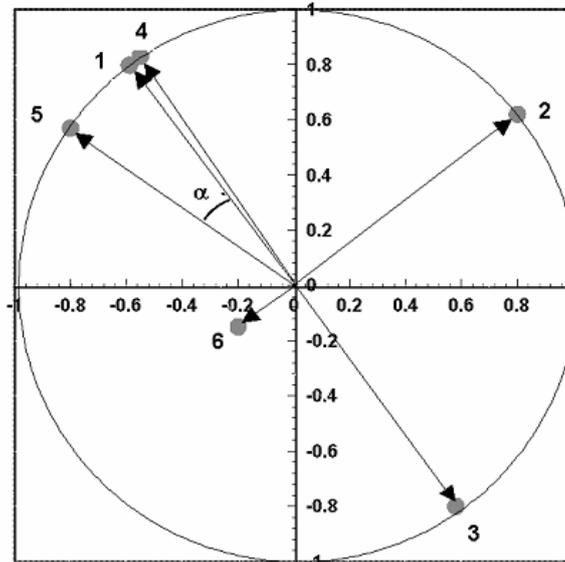


Figure III - 28 : Exemple d'interprétation de l'analyse en composante principale.

L'étude^[24] a été faite sur une quinzaine de formulations ignifugées ou non contenant différents additifs retard au feu, dont la matrice est le PP. Une série d'essai a été réalisée sur les échantillons massifs puis une seconde sur les échantillons fibreux. Les différents paramètres obtenus au cône calorimètre sont utilisés comme variable dans la méthode ACP. Dans le but de simplifier les analyses des résultats, seules les vecteurs de longueur supérieure

à 0,7 et les corrélations supérieures à 0,6 ($r^2 = 0,36$) ont été considérés. D'après les tables statistiques établies par Fisher et al.^[27], la probabilité α pour qu'une relation proposée ait un risque de correspondre à une hypothèse nulle dépend à la fois du coefficient de corrélation r et du nombre de degrés de liberté. Dans notre modèle, α est inférieur à 1%.

La Figure III - 29 présente les résultats obtenus. Seule les paramètres qui nous intéressent ont été tracés, c'est-à-dire les maximums de R.H.R. obtenus pour les échantillons massifs et pour les fibres.

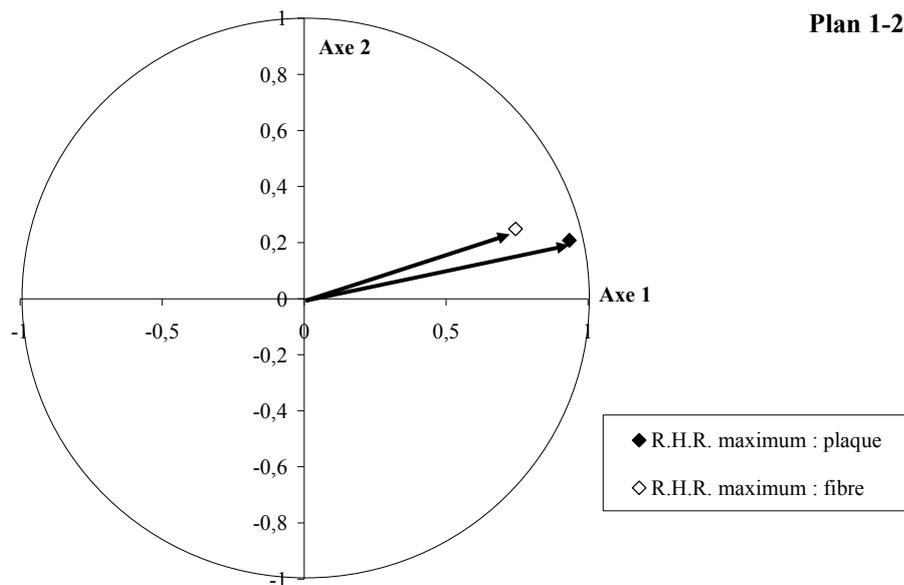


Figure III - 29 : Représentation simplifiée de l'ACP.

Les valeurs maximales du débit calorifiques émis pour les échantillons massifs et par les fibres sont fortement corrélées ($r > 0,8$). La corrélation linéaire (erreur de 3%) issue de l'étude admet pour équation :

$$R.H.R._{fibre} = 0,2 \times R.H.R._{plaque} + 217$$

Si nous posons pour hypothèse que ce modèle reste valable quelque soit la formulation, il est possible à partir des résultats détaillés dans le § 2.3.1 de prédire les performances feu de fibres issues des formulations développées dans cette étude.. Le Tableau III - 2 rassemble les résultats issus de ce modèle et les compare aux valeurs maximales des matériaux traités en surface et testés dans les conditions d'utilisation (face). Cette extrapolation permet d'avoir une valeur du R.H.R. des fibres rapidement sans passer par une étape de filage des formulations.

Tableau III - 2 : Valeur de la moyenne du maximal (en kW/m²) du pic de R.H.R. (incertitude entre parenthèse).

Formulation	Valeur maximale du R.H.R. des formules issues de		
	l'extrusion*	l'enduction d'envers	l'imprégnation
PP	506 (±3 %)	405 (±12 %)	405 (±12 %)
PP/PU	450 (±3 %)	839 (±8 %)	535 (±13 %)
PP/PU/AP MCM	302 (±3 %)	644 (±8 %)	486 (±9 %)
PP/PU/mélamine	435 (±3 %)	771 (±5 %)	506 (±16 %)
PP/PU/AP 750	245 (±3 %)	321 (±12 %)	228 (±10 %)
PP/PU/AP MCM/mélamine	245 (±3 %)	309 (±14 %)	233 (±14 %)

2.5 INFLUENCE DES PROCÉDES

Il ressort de ces approximations que le traitement en masse serait la meilleure solution pour avoir les meilleures performances retard au feu et ce quelque soit la formulation choisie (Tableau III - 2). Bien sûr, ceci est à vérifier, une fois la structure non-tissé obtenu pour les formulations extrudées. Le fait que l'extrusion soit le meilleur procédé, peut venir d'une meilleure répartition des additifs FR au sein de la matrice PP, mais aussi du mode d'action des additifs. En ce qui concerne les traitements de surface, l'utilisation de la synergie azote-phosphore est nécessaire pour avoir des performances retard au feu.

Contrairement aux valeurs de R.H.R. qui dépendent de la surface de l'échantillon et donc de sa texture, les quantités totales de chaleurs (T.H.E.), de fumées (T.S.V.), de CO (TCO) et de CO₂ (TCO₂) sont des valeurs cumulées donc a priori indépendante de la texture de l'échantillon. Ces valeurs ont cependant été ramenées à la masse d'échantillon qui diffère fortement lorsque nous comparons les non-tissés et les matériaux massifs. La Figure III - 30 à Figure III - 34 présentent les différents résultats.

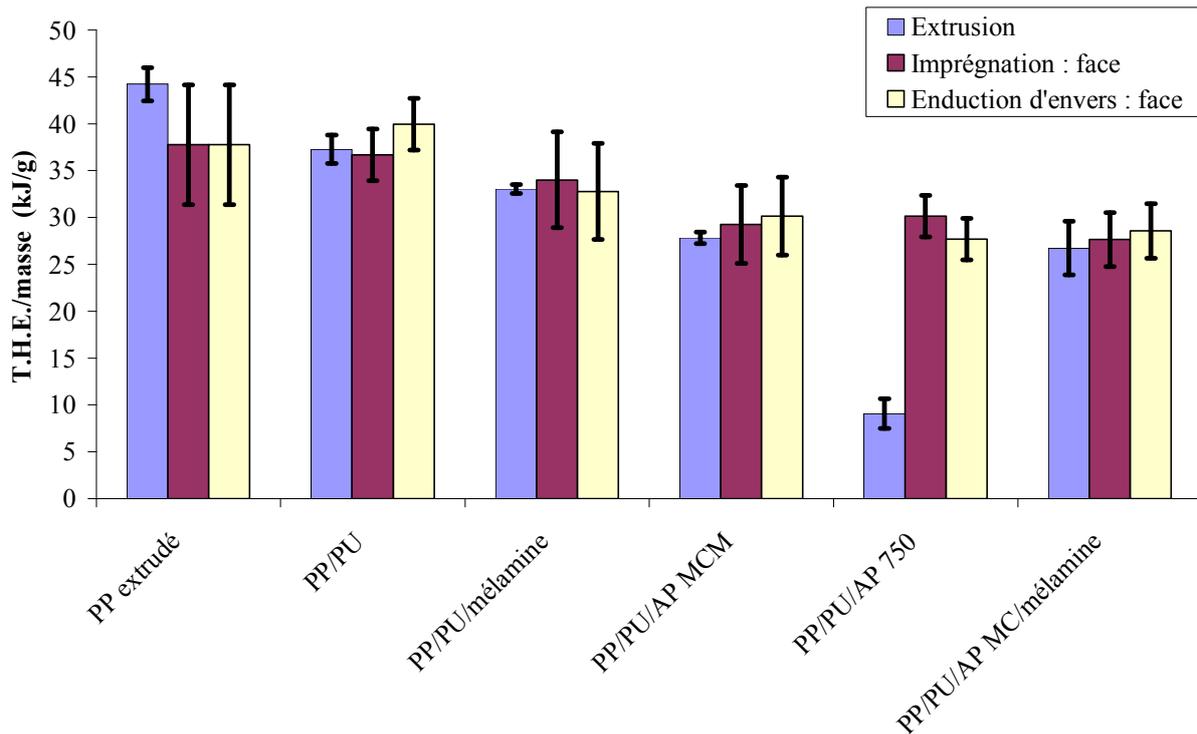


Figure III - 30 : Rapport T.H.E./masse d'échantillon pour les différents procédés et formulations.

La quantité totale de chaleur dégagée (T.H.E.) est peu influencée par le procédé d'ignifugation utilisé et ce quelque soit la formulation à l'exception de la formulation PP/PU/AP 750 qui présente dans le cas de l'extrusion une quantité de chaleur totale fortement diminuée (Figure III - 30). Ce phénomène est à rapprocher du fait que dans ce cas, la perte de masse est très faible (de l'ordre de 40 % comparés à 80 % dans le cas des traitements de surface). Ainsi, il est mis en évidence que le mode d'action de l'AP 750 diffère selon le procédé d'ignifugation. En effet, dans le cas du procédé d'extrusion, au moins une partie du PP est maintenue dans la structure du résidu puisque la masse résiduelle est supérieure à la masse d'additif incorporé.

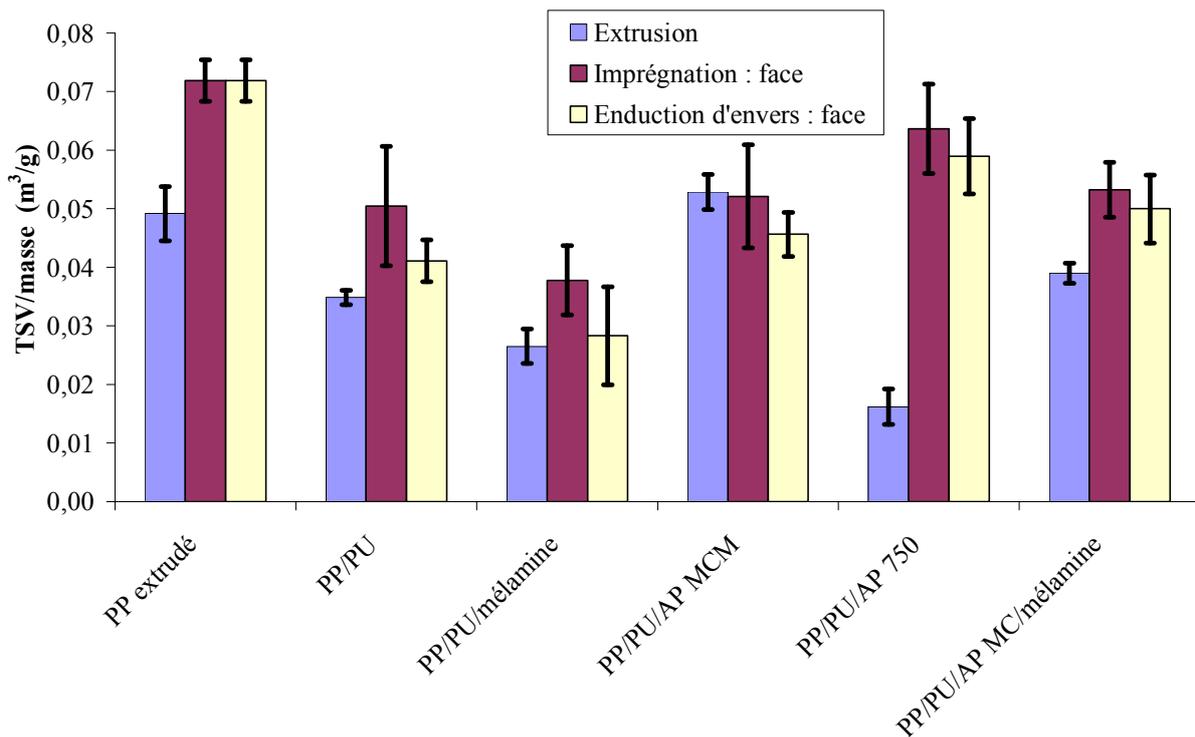


Figure III - 31 : Rapport T.S.V./masse pour les différents procédés et formulations.

Dans le cas du PP seul, la nappe de non-tissé dégage plus de fumée qu'un échantillon massif (Figure III - 31). Il est possible d'attribuer ce phénomène au fait qu'une résine d'ensimage est toujours présente sur les non-tissés et peut donc influencer la combustion du PP en favorisant la combustion incomplète qui engendre une augmentation de la quantité de fumée. Lorsque le PU est utilisé pour traiter le PP seul ou en combinaison avec l'AP MCM ou la mélamine, le procédé d'ignifugation n'influence pas la quantité totale de fumée dégagée. Par contre, dans le cas des systèmes intumescents, l'extrusion permet de dégager moins de fumée par rapport aux traitements de surface. Il faut, de même que précédemment lors de l'analyse des résultats du T.H.E., prendre en compte la quantité de matériau dégradé et également la vitesse de dégradation du matériau. En effet, des études à grande échelle^[28] ont montré que les risques liés à la toxicité d'un incendie dépendent en premier lieu du volume du matériau qui brûle et des conditions particulières de température et d'aération plutôt que de la nature du matériau enflammé.

Une comparaison des courbes de pertes de masse de ces systèmes en fonction du procédé d'ignifugation met en évidence un ralentissement important de la vitesse de dégradation dans le cas de l'extrusion (Figure III - 32). Ainsi, la dégradation du matériau se fait lentement avec peu de dégagement de fumée. Dans le cas de l'imprégnation le système intumescent joue

mieux son rôle que dans le cas de l'enduction. En effet, nous testons la face de l'échantillon non enduite pour l'enduction, donc les performances sont moindres.

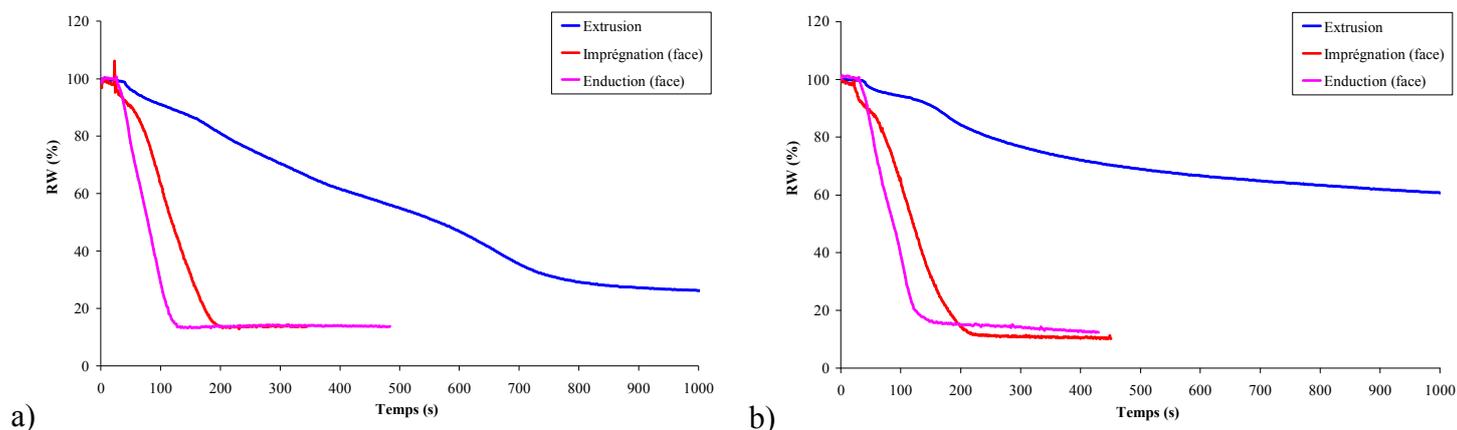


Figure III - 32 : Perte de masse pour les systèmes intumescents en fonction des procédés (a = PP/PU/AP MCM/mélamine, b = PP/PU/AP 750).

Les résultats obtenus en ce qui concerne le dégagement de CO sont en accord avec ceux concernant le dégagement de fumées. Ceci est à rapprocher du fait que la combustion incomplète mène à la libération de tels composés.

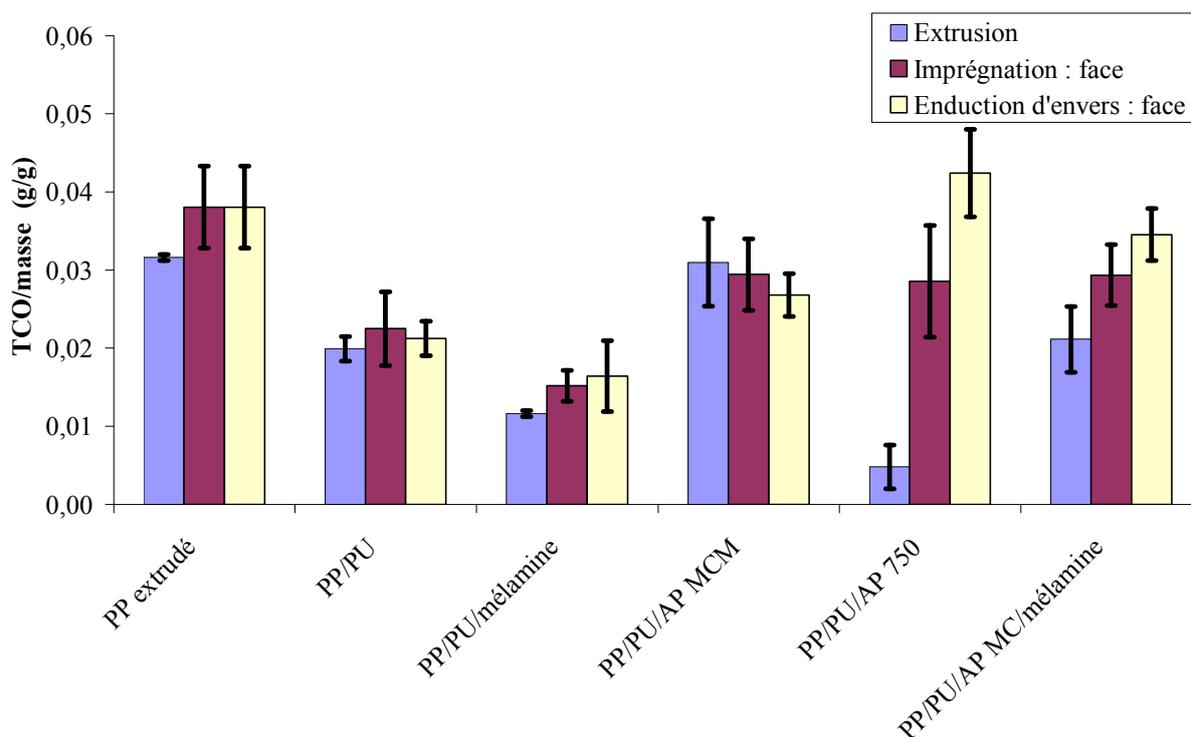


Figure III - 33 : Quantité totale de CO dégagé pour les différents procédés et formulations.

La quantité totale de CO₂ dégagé est peu influencée par le procédé d'ignifugation utilisé (Figure III - 34), à l'exception de la formulation PP/PU/AP 750 qui présente dans le cas de l'extrusion un dégagement de CO₂ très faible. Ceci est, comme précédemment

expliqué, lié au fait que la quantité totale de matériau consommé lors de l'essai est bien plus faible que celle des produits traités en surface.

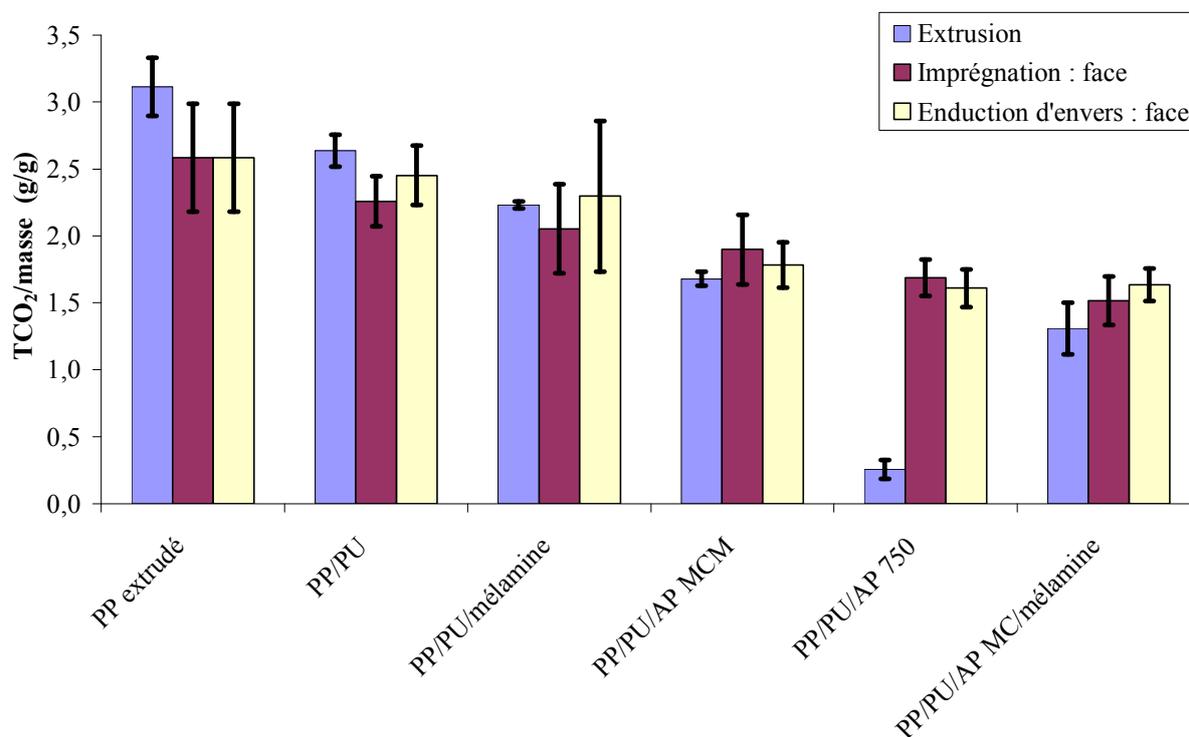


Figure III - 34 : Quantité totale de CO₂ dégagé pour les différents procédés et formulations.

Le cône calorimètre met en évidence que le traitement en masse de non-tissés conduirait au meilleur niveau de performances. Les formules extrudées présentent de bonnes performances: faible R.H.R., masse résiduelle finale élevée, vitesse de perte de masse ralentie ; tandis que les traitements de surface permettent de ralentir la combustion et de diminuer le R.H.R. sans affecter la masse résiduelle de l'échantillon. Les systèmes intumescents permettent d'obtenir des performances satisfaisantes. Les traitements de surface envisagés conduisent quant à eux à des résultats similaires.

D'autre part, il ressort de ces résultats que, selon le mode d'action de l'additif utilisé, sa répartition au sein de la matrice ou de l'agent carbonisant est un facteur fortement influant. Dans le cas des systèmes intumescents, les meilleurs résultats sont obtenus avec l'APP enrobé par un agent carbonisant. Une encapsulation de l'APP par du PU pourrait ainsi être envisagée^[29] et conduire à un niveau de performance supérieure.

Outre ces performances retard au feu, il est important que les additifs FR ne migrent pas hors de la matrice surtout lors de lavage. En effet, les applications finales des non-tissés

font que ceux-ci seront amenés à être lavés. Ainsi, l'influence du lavage sur les propriétés retard au feu est étudiée.

2.6 INFLUENCE DU TREMPAGE SUR LE COMPORTEMENT AU FEU

2.6.1 Résistance au feu des échantillons trempés

La Figure III - 35 présente les résultats obtenus au test vertical hybride après trempage des échantillons pendant 4 heures pour les traitements de surface. Les performances retard au feu sont les mêmes pour les échantillons imprégnés et enduits lavés pendant 24 et 72 heures.

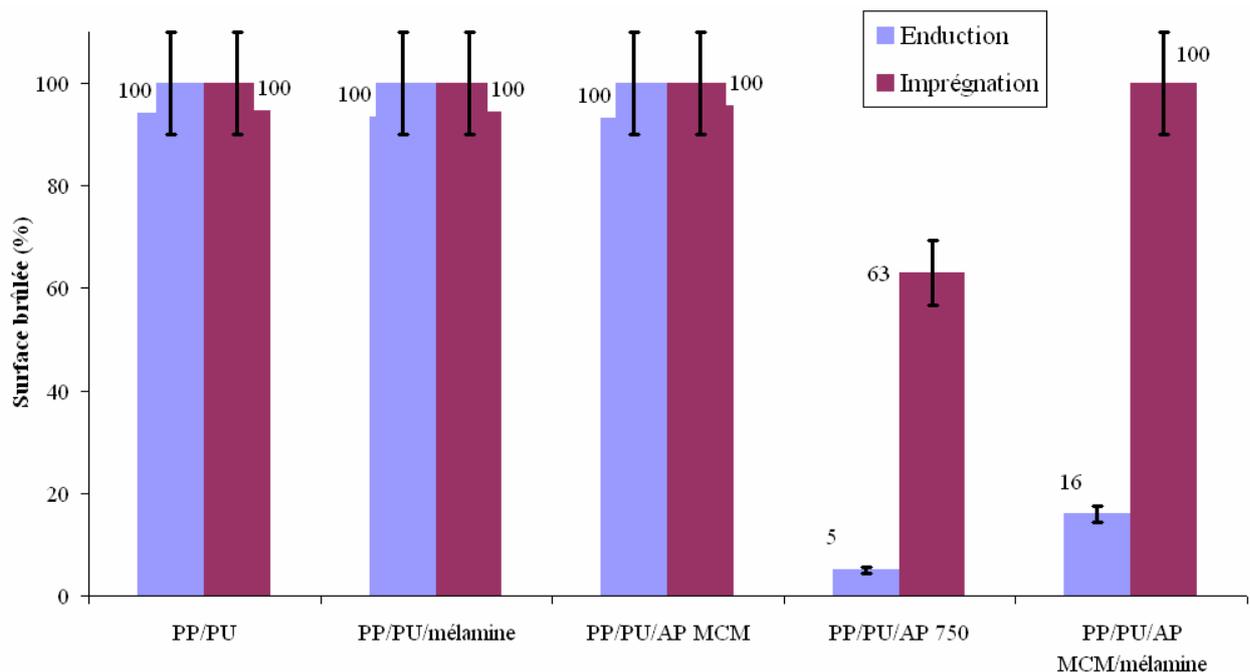


Figure III - 35 : Surface moyenne brûlée des différentes enductions d'envers et d'imprégnation obtenue après un lavage de 4 heures au test vertical.

Il ressort de cette figure que le test de trempage modifie énormément les performances retard au feu des différentes formulations et particulièrement pour les échantillons imprégnés. Dans le cas des enductions, la diminution des performances retard au feu est seulement limitée avec l'utilisation d'AP 750 ou du mélange AP MCM/mélamine.

Dans le cas de l'enduction, l'AP 750 est très efficace et ceux mêmes au bout de 72 heures de lavage, car la surface brûlée n'est que de 6 % et sans gouttes enflammées. En ce qui concerne le mélange AP MCM/mélamine, le lavage de 72 heures donne les mêmes performances retard au feu que le lavage de 4 heures qui sont moins bonnes qu'avant le lavage (5 % de surface brûlée avant lavage), et des gouttes enflammées sont présentes. Il ressort de ces résultats que l'enrobage semble limiter le lessivage de la charge et donc permet de garder les performances

retard au feu, et qu'une interaction chimique ou/et physique entre la mélamine et l'AP MCM semble avoir lieu et permet aussi de limiter la diminution des performances retard au feu.

La perte de masse due au test de trempage a été étudiée afin de comprendre la cause de cette perte des performances au feu de certains échantillons.

2.6.2 Trempage des échantillons

La Figure III - 36 et la Figure III - 37 présentent les pertes de masse des échantillons enduits et imprégnés en fonction du temps de trempage. Le procédé d'enduction d'envers limite plus le lessivage des produits pour une formulation donnée.

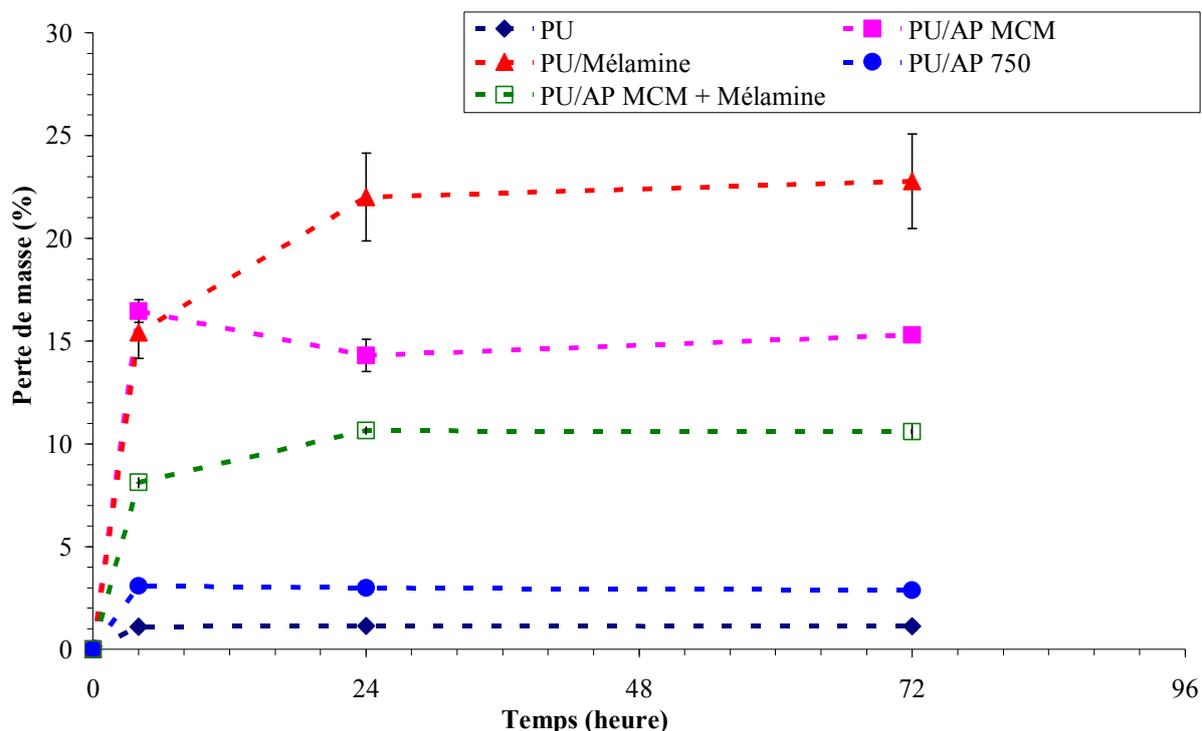


Figure III - 36 : Perte de masse après lavage des échantillons enduits.

Dans le cas du PU pur, le comportement au trempage est identique pour les échantillons imprégnés ou enduits. Une perte de masse de 1 % est observée après 24 heures de trempage. Par conséquent, nous pouvons conclure que le PU utilisé est très faiblement sensible à l'hydrolyse et que son adhérence au non-tissé est bonne quelque soit le procédé utilisé. Par contre, dès qu'une charge est ajoutée au PU, le comportement est différent. Ceci peut provenir du fait que la charge FR affecte l'adhérence du PU sur le PP ou tout simplement que les charges sont solubles dans l'eau et pas le PU. Dans tous les cas de formules PU/charge, les charges sont plus lessivées dans le cas de l'imprégnation que dans le cas de l'enduction. Ceci provient vraisemblablement du fait que plus de particules sont en contact avec l'eau dans le

cas de l'imprégnation que dans le cas de l'enduction. Ceci provenant d'une différence entre la répartition des mélanges PU/charges sur les fibres : l'enduction aboutit à un non-tissé avec une couche de mélange PU/charge sur une face tandis que l'imprégnation aboutit à un non-tissé avec en son sein des amas de mélange PU/charge.

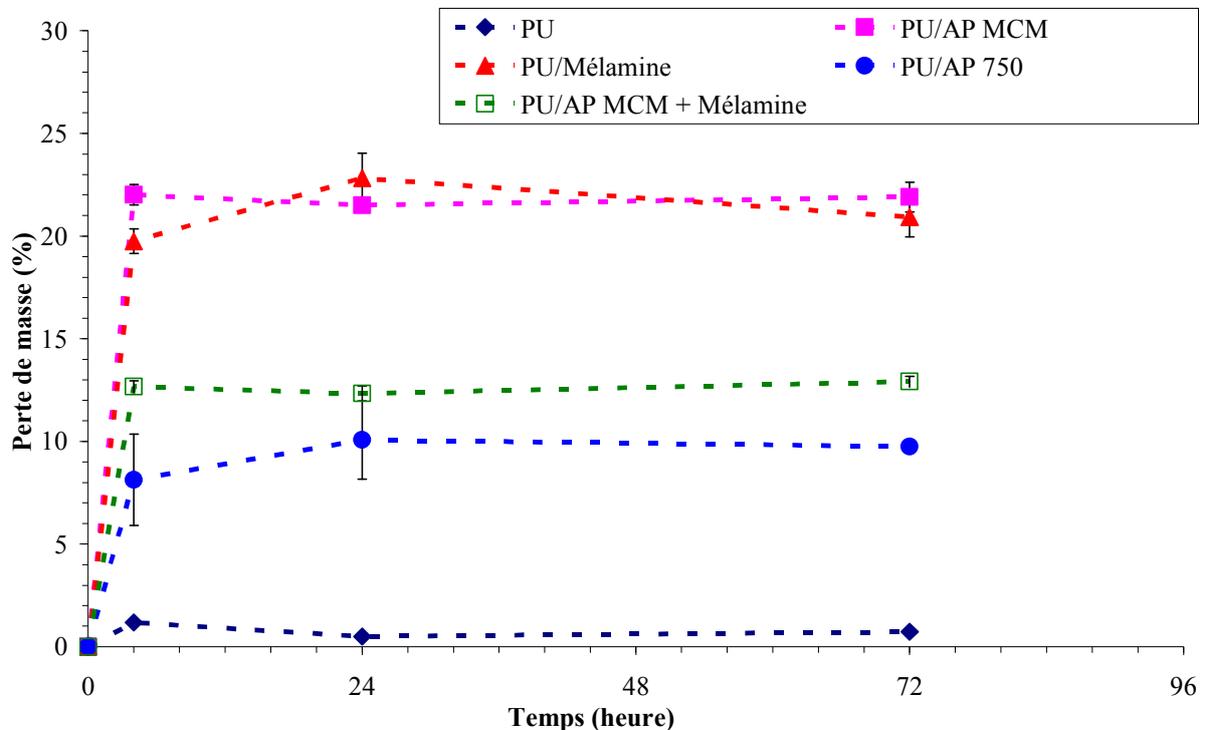


Figure III - 37 : Perte de masse après lavage des échantillons imprégnés.

Le comportement des formulations à base de mélamine en termes de lessivage sont très proches pour les formules enduite et imprégnée. Une légère différence entre les deux procédés est observée au bout de 4 heures de trempage : ceci provient de la différence du nombre de particule en contact avec l'eau. Au bout de 24 heures de trempage, la perte de masse est identique ; l'eau de lavage se sature donc entre 4 et 24 heures. La mélamine semble être totalement lessivée au bout de 24 heures : l'échantillon contenait 22 % de charge, et la perte de masse est de 22 % pour les deux types d'échantillons. Le fait que le lessivage de la mélamine soit le même dans le cas de l'enduction et de l'imprégnation peut provenir de la taille de particule assez importante de la mélamine : cette taille de particule importante peut permettre à l'eau de diffuser là où la mélamine a été solubilisée. Ainsi que nous ayons une couche de PU/mélamine au dos d'un non-tissé ou des amas de PU/mélamine au sein d'un non-tissé (cf. chapitre 2), nous avons la même perte de masse.

Dans le cas de l'AP MCM, alors qu'un trempage de l'échantillon enduit conduit à une perte de masse de l'ordre de 22 %, la perte de masse observée pour l'échantillon imprégné est de 15

%. Cette différence peut être également être expliquée par la différence du nombre de particules d'AP MCM en contact avec l'eau dans le cas des deux procédés utilisés. La saturation du milieu est atteinte dès les 4 heures de trempage. Ce phénomène de saturation dès les 4 heures de trempage est à rapprocher de la taille de particule de l'AP MCM plus faible que la mélamine (environ 20 μm). Ces particules peuvent ainsi diffuser plus aisément que la mélamine, et donc leur lessivage est plus rapide.

Lorsque l'AP MCM et la mélamine sont mélangés, la perte de masse après trempage est moins importante que celle observée pour chaque élément pris séparément.. Le mélange PU/AP MCM/mélamine est moins sensible au trempage. Il est donc possible de supposer qu'il se produit des interactions entre le PU, l'AP MCM et la mélamine, voire le PP, qui limite fortement le lessivage. Cette interaction peut être chimique et/ou physique. L'interaction chimique pourrait être attribuée à la création de phosphate de mélamine. Le pKa de la mélamine est de 5 alors que l'émulsion de PU a un pH de 7,5. La mélamine est donc présente dans la solution sous sa forme protonée. Les groupements R-NH_3^+ peuvent donc remplacer les groupements ammonium NH_4^+ du polyphosphate d'ammonium. Le polyphosphate de mélamine présentant une solubilité de 0,09 g/L, la formulation PU/AP MCM/mélamine est donc moins sensible au trempage. L'interaction physique peut être due à la taille de particule. En effet, les petites particules (AP MCM) gêne la diffusion des grosses particules (mélamine) et inversement.

L'enrobage des particules d'APP est un moyen de limiter sa solubilité (0,005 g/mL pour la forme cristalline II de l'APP contre 0,001 à 0,0001 g/mL pour les APP enrobés). La formulation PU/AP 750 est beaucoup moins sensible au trempage, notamment dans le cas de l'enduction que les autres formulations.

Il ressort du test de trempage que l'imprégnation est le traitement qui résiste le moins, à cause du nombre important de charge en contact avec l'eau. Ainsi le trempage des échantillons a une influence sur les performances retard au feu, surtout pour les échantillons imprégnés puisque le trempage lessive le plus de charge FR dans ce traitement de surface. De plus, il existe une synergie entre la mélamine et l'AP MCM. L'origine de cette synergie est chimique et/ou physique et permet de conserver les propriétés retard au feu après trempage. L'AP 750 est l'additif le plus résistant au trempage et donne les meilleures performances retard au feu.

3 CONCLUSION

Dans cette troisième partie, les performances retard au feu ont été caractérisées. Il ressort des différents test feu (verticaux et horizontaux) que les systèmes intumescents apportent les meilleures performances retard au feu (AP MCM/mélamine et AP 750). Une structure expansée se forme et joue le rôle de bouclier protecteur. De plus, les formules extrudées, sous forme de fibres, permettraient d'obtenir les meilleures performances. En ce qui concerne les traitements de surface, le test hybride mis au point a permis entre autre de distinguer les deux solutions au niveau des performances retard au feu. De plus, les tests de trempage ont mis en évidence les baisses de performances retard au feu à cause d'un lessivage des charges FR. Ce lessivage est limité dans le cas des formules basées sur le mélange de charge AP MCM/mélamine et la charge AP 750, permettant ainsi de conserver les propriétés retard au feu. Par la suite, nous nous sommes focalisés sur ces systèmes donnant les meilleures performances retard au feu : PP/PU/AP MCM/mélamine et PP/PU/AP 750.

1. Horrocks, A.R., *Flame-retardant finishing of textiles*. Review of Progress in Coloration and Related Topics, 1986. **16**: p. 62-101.
2. Poutch, F., www.crepim.fr/performance.html. 2004: Bruay-la-buissière.
3. *Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like-combustion of plastics (Oxygen Index)*. ASTM D2863/77, 1977.
4. *Comportement au feu - Détermination de l'indice d'oxygène à température ambiante*. NF G 07 - 128, 1978.
5. Babrauskas, V., *Fire and Materials*, 1984. **8**(2): p. 81-95.
6. Thornton, W., *Philosophical Magazine and J. of Science*, 1917. **33**: p. 116.
7. Huggett, C., *Fire and Materials*, 1980. **4**(2): p. 62-64.
8. Grayson, S.J., *Heat Release in Fire*, ed. V. Babrauskas and S.J. Grayson. 1992, Londres: Elsevier Applied Science Pub.
9. Lefebvre, J., *Modélisation et simulation de la dégradation thermique de mousses de polyuréthane - Application à la compréhension de leur comportement au feu*. 2003, Université des sciences et technologies de Lille: Lille.
10. Duquesne, S., et al., *Mechanism of fire retardancy of polyurethanes using ammonium polyphosphate*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. **82**(13): p. 3262-3274.
11. Stephenson, C.C. and D.J. Berets, *The heat capacities and entropies of melamine and dicyandiamide*. *Journal of the American Chemical Society*, 1952. **74**: p. 882-3.
12. Weil, E.D. and V. Choudhary, *Flame-retarding plastics and elastomers with melamine*. *Journal of Fire Sciences*, 1995. **13**(2): p. 104-26.
13. Dick, C.M., et al., *Solid state ¹³C and in situ ¹H NMR study on the effect of melamine on the thermal degradation of a flexible polyurethane foam*. *Polymer International*, 2000. **49**(10): p. 1177-1182.
14. Kageoka, M., Y. Tairaka, and K. Kodama, *Effects of melamine particle size on flexible polyurethane foam properties*. *Journal of Cellular Plastics*, 1997. **33**(3): p. 219-237.
15. Zhang, S. and A.R. Horrocks, *A review of flame retardant PP fibres*. *Progress in Polymer Science*, 2003. **28**(11): p. 1517-1538.
16. Birky, M.M., et al., *Fire fatality study*. *Fire and Materials*, 1979. **3**(4): p. 211-17.
17. Bowes, P.C., *Smoke and toxicity hazards of plastics in fire*. *Annals of Occupational Hygiene*, 1974. **17**(2): p. 143-57.
18. Woolley, W.D., *Smoke and toxic gas production from burning polymers*. *Journal of Macromolecular Science, Chemistry*, 1982. **A17**(1): p. 1-33.
19. Christian, S.D. and T.J. Shields, *Safe tolerability limits for carbon monoxide? a review of the clinical and fire engineering implications of a single, acute, sub-lethal exposure*. *Journal of Fire Sciences*, 2000. **18**(4): p. 308-323.
20. Triolet, J., *Limit values for occupational exposure to dangerous substances: recommended by the ACGIH in the United States and the MAK commission in Germany*. *Cahiers de Notes Documentaires*, 1999. **176**: p. 59-62.
21. Duquesne, S., *Etude des procédés d'ignifugation de substrats polymères par revêtements intumescents - Application aux polyuréthanes*. 2002, Université des sciences et technologies de Lille: Lille.
22. Drevelle, C., et al., *Influence of ammonium polyphosphate on the mechanism of thermal degradation of an acrylic binder resin*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. **94**(2): p. 717-729.
23. Grassie, N. and M. Zulfikar, *The effect of the fire retardant APP on the thermal degradation of a PU*. *Developments in polymer stabilisation*, ed. G. Scott. Vol. 1. 1978: Applied Science Publishers.
24. Drevelle, C., et al. *Cone calorimeter: a predictive tool to determine the fire retardant performance of fibers*. in *Fire and Materials 2005*. 2005. San Francisco.

25. Harman, H., *Modern factor analysis*, ed. T.U.o.C. Press. 1976, Chicago.
26. Philippeau, G., *Comment interpréter les résultats d'une analyse en composantes principales*, ed. I.T.C.F. 1986, Paris.
27. Fisher, R.A. and F. Yates, *Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research. 4th ed.* 1953. 126 pp.
28. The-European-Flame-Retardant-Association, <http://www.cefic-efra.com>. 2005.
29. Giraud, S., *Microencapsulation d'un diisocyanate et d'un phosphate d'ammonium*. 2002, Université des sciences et technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq.

CHAPITRE 4

COMPREHENSION

DES PERFORMANCES

RETARD AU FEU

SOMMAIRE

1	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	150
2	CARACTERISATIONS ET COMPREHENSION ...	152
2.1	ADDITIFS FR	152
2.1.1	La mélamine	152
2.1.2	L'AP MCM	154
2.1.3	Le mélange AP MCM/mélamine	158
2.1.4	L'AP 750	163
2.2	PRODUITS IGNIFUGES	166
2.2.1	Etude des systèmes extrudés	167
2.2.2	Influence du procédé	179
2.2.3	Influence du test	195
3	CONCLUSION	196

La combustion est une réaction chimique exothermique, c'est à dire accompagné d'une production de chaleur et de lumière. Cette réaction est la rupture des liaisons entre les molécules du combustible, et la création de nouvelles molécules plus stables chimiquement. En l'occurrence, l'oxydation d'un combustible (corps plus réducteur, qui sera oxydé) par un comburant (corps plus oxydant, qui sera réduit). Elle est déclenchée par une énergie d'activation. La production de chaleur permet à cette réaction de s'auto-entretenir dans la plupart des cas.

Le combustible est l'élément chimique qui possède un pouvoir calorifique. Dans notre cas, il s'agit des produits de dégradation des matériaux. Le comburant est l'autre réactant de la réaction chimique. Il s'agit de l'air ambiant et principalement du dioxygène. L'énergie d'activation est le déclencheur du feu. Il s'agit de la chaleur provenant d'une source quelconque (allumettes, étincelles, ou tout phénomène qui élève la température).

Les systèmes étudiés permettent de bloquer cette combustion en agissant sur un ou plusieurs des éléments du triangle du feu. Dans le chapitre précédent, deux systèmes intumescents ressortaient. Nous nous sommes focalisés dessus afin de comprendre les bonnes performances retard au feu.

Ainsi, nous nous intéressons aux mécanismes de dégradation des additifs FR seuls. Afin de se rapprocher au mieux d'une situation réelle d'incendie, le cône calorimètre est utilisé comme réacteur feu. Les résidus obtenus après différents temps d'exposition sont collectés puis analysés à l'aide de la spectrométrie IRTF et de la microscopie électronique à balayage environnementale. Par la suite, l'influence du procédé sera étudiée ainsi que celle du type de test feu.

1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les charges FR ont été testées seules avec le cône calorimètre (mélamine, AP MCM, AP MCM/mélamine 3/1, AP 750 (15 g environ)) puis nous nous sommes intéressés aux produits obtenus par les différents procédés (extrusion, imprégnation et enduction d'envers). Les essais ont été arrêtés à différentes étapes (avant ignition, après ignition, au maximum du premier pic de RHR,...) sous le même flux que dans le chapitre 3 (30 kW/m²) et les produits imprégnés et enduits ont été testés dans la configuration de l'application finale (face la moins dense en fibres testée). Les résidus obtenus ont été ensuite analysés à l'aide de la spectrométrie IRTF et de la microscopie optique à balayage (imagerie et spectrométrie en

énergie dispersive des rayons X). Dans certains cas des analyses thermogravimétriques ont été effectuées. L'ensemble d'analyse thermogravimétrique Setaram utilisé est composé :

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

Les analyses sont réalisées avec une vitesse de chauffe de 10°C/min de 20°C à 800°C, sous flux d'air synthétique ou d'azote (Air Liquide) avec un débit de 5.10^{-7} m³.s⁻¹ (mesuré dans des conditions standard, à 25°C). Les échantillons, d'une masse de l'ordre de 10.10^{-6} kg, sont placés dans des nacelles ouvertes en silice. Nous n'avons effectué que les ATG en condition thermo-oxydante (gaz = air). Il est possible de tracer la courbe de différence des masses résiduelles d'une formulation en fonction de la température. Elle représente la différence entre l'ATG expérimentale de la formulation considérée et l'ATG déduite des ATG des différents constituants du mélange pondérées par leur concentration en considérant que la dégradation de chaque composant est indépendante de celles des autres composants. Elle permet de mettre en évidence d'éventuelles interactions existant entre les différents constituants d'une formulation. La différence des masses résiduelles est calculée de la façon suivante :

$$\Delta(M(T)) = M_{\text{exp}}(T) - M_{\text{theo}}(T) \text{ avec :}$$

$\Delta(M(T))$: différence de masses résiduelles,

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

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

$$M_{\text{theo}} = \sum_i \%i \times M_i(T)$$

avec :

$\%i$: taux de charge du constituant i,

$M_i(T)$: masse résiduelle du polymère enregistrée en fonction de la température T.

Cette différence est positive lorsque des effets de synergie ont lieu et est négative pour des effets antagonistes. Elle peut être calculée aussi à l'aide des résultats de perte de masse obtenus au cône calorimètre.

2 CARACTERISATIONS ET COMPREHENSION

2.1 ADDITIFS FR

2.1.1 La mélamine

Dans les conditions du cône calorimètre, la mélamine se dégrade entièrement sans ignition, avec un dégagement de chaleur très faible et la masse résiduelle obtenue en fin d'essai est très faible (< 1 %) (Figure IV - 1). Le résidu final est solide de couleur blanchâtre-jaunâtre (Figure IV - 2). L'analyse thermogravimétrique de la mélamine (Figure IV - 3) confirme les résultats de perte de masse obtenue au cône calorimètre. La dégradation a lieu en une étape et correspond à la sublimation de la mélamine.

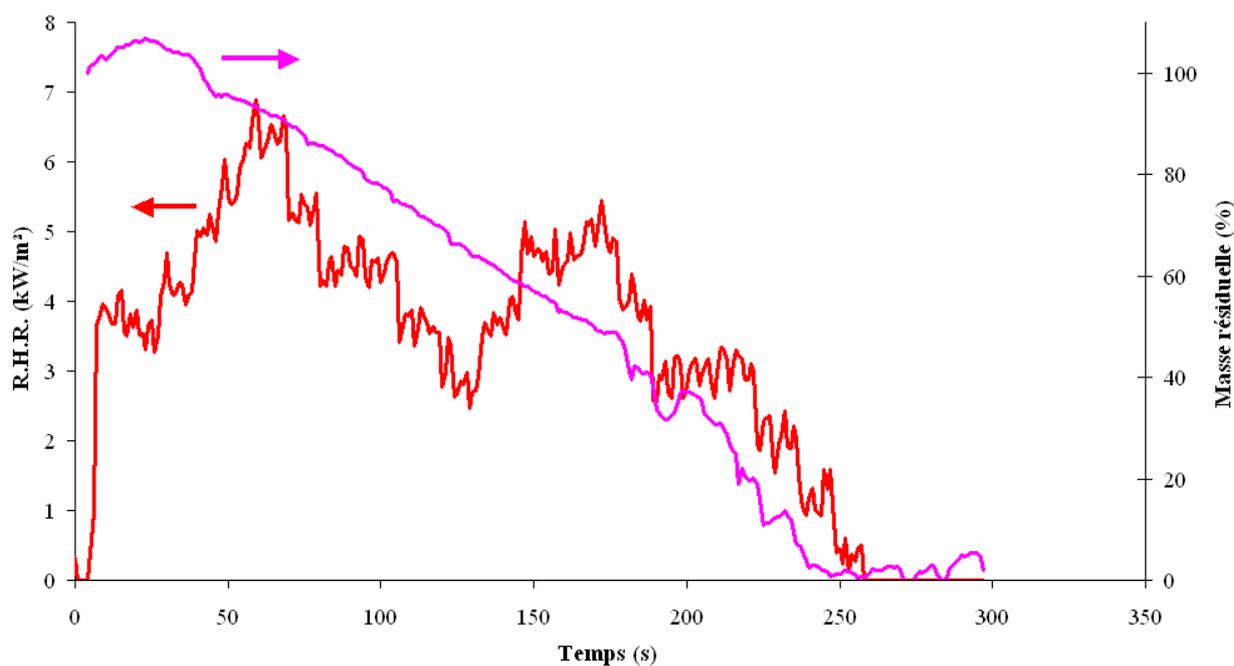


Figure IV - 1 : Courbes de R.H.R. et de masse résiduelle en fonction du temps de la mélamine.



Figure IV - 2 : Résidus finaux de la mélamine.

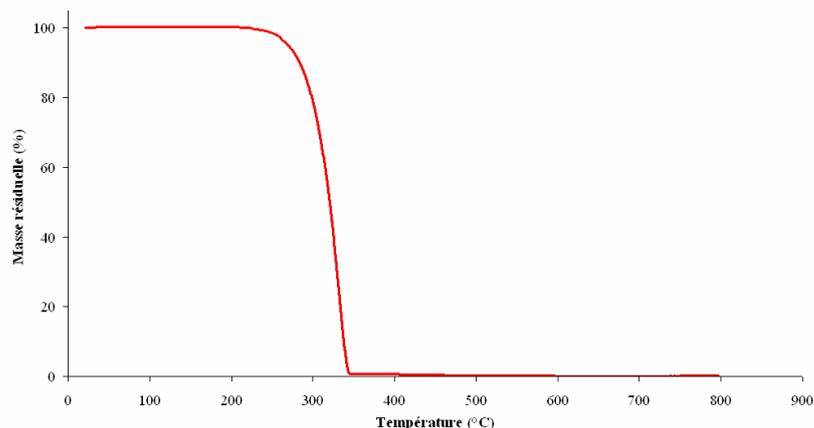


Figure IV - 3: Masse résiduelle de la mélamine obtenue avec une ATG.

Les spectres IRTF des résidus en fonction du temps d'exposition sont présentés en Figure IV - 4.

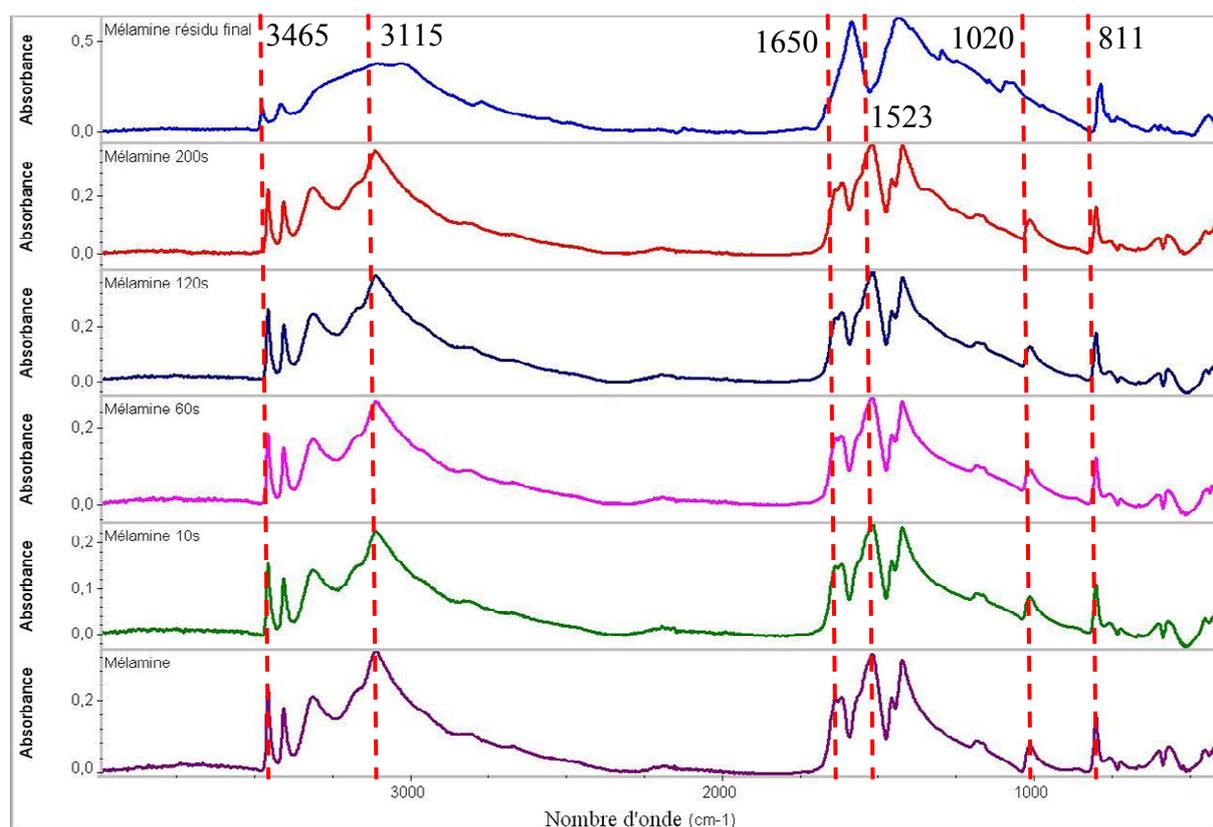


Figure IV - 4 : Spectres IRTF des résidus de la mélamine en fonction du temps d'exposition au cône calorimètre (30 kW/m²).

Jusqu'à $t = 200$ s, la perte de masse a lieu sans modification de la structure de la mélamine, observable par spectroscopie IRTF. Par conséquent, il est possible de conclure que la perte de masse est principalement attribuable à la sublimation de la mélamine (à environ 350 °C)^[1]. L'analyse thermogravimétrique met également en évidence cette sublimation à une

température correspondant aux valeurs trouvées dans la littérature. Le spectre du résidu final diffère légèrement des spectres obtenus à $t < 200$ s. Une large bande est présente à environ 3115 cm^{-1} , et dans la zone $1650 - 1430\text{ cm}^{-1}$ il ne reste que deux pics à 1594 et 1442 cm^{-1} . Nous pouvons proposer que le résidu final est un composé cyclique contenant des liaisons C=C et C=N et que des groupements $-\text{NH}_2$ sont encore présents, mais que la structure diffère de la mélamine (mélamine qui perd un, deux ou trois groupements $-\text{NH}_2$)^[2]. Ainsi, une condensation de la structure de la mélamine à haute température est mise en évidence.

Nous pouvons donc conclure que sous l'effet de la chaleur, la mélamine peut se sublimer en absorbant une énergie équivalente à 29 kcal/mole , les vapeurs de mélamine se décomposent alors en absorbant une énergie de 470 kcal/mole ^[1]. La mélamine peut donc interférer dans le cycle de combustion à différents niveaux. Dans un premier temps, la mélamine peut jouer le rôle de puits de chaleur du fait de sa sublimation endothermique et de la décomposition des vapeurs émises. D'autre part, la mélamine peut être considérée comme "un carburant faible" avec une chaleur de combustion plus faible que celles des hydrocarbures. De plus, l'azote et/ou l'ammoniaque émis au cours de la combustion agiront en tant que diluants inertes. Enfin, la mélamine se condense à haute température et peut ainsi contribuer à la formation d'un résidu thermiquement stable.

2.1.2 L'AP MCM

Au cours de l'essai au cône calorimètre, l'AP MCM se décompose en formant des "gouttes" à la surface de l'échantillon qui coalescent pour conduire à un échantillon totalement liquide en surface. La décomposition de l'APP dans les conditions du cône calorimètre se fait sans dégagement de chaleur (Figure IV - 5) ni ignition. Le résidu obtenu en fin d'essai présente l'aspect d'un verre (Figure IV - 6). L'analyse thermogravimétrique montre plusieurs étapes de dégradation avec un résidu final très faible en comparaison à celui obtenu au cône calorimètre (Figure IV - 7) : 85% au cône et 12% à l'analyse thermogravimétrique. Cette différence peut être due à un effet de masse : en effet 15 g sont testés au cône calorimètre alors que les échantillons pour l'analyse thermogravimétrique ne font que 10 mg .

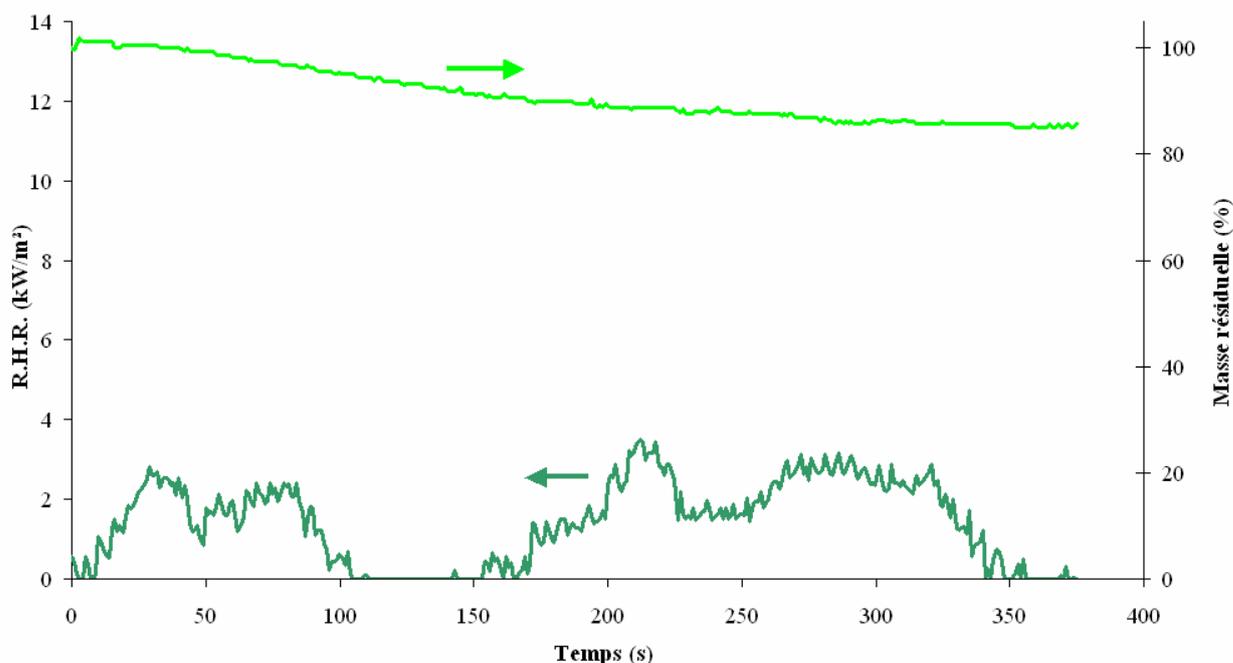


Figure IV - 5 : Courbes de R.H.R. et de masse résiduelle en fonction du temps de l'AP MCM.



Figure IV - 6 : Résidus finaux de l'AP MCM.

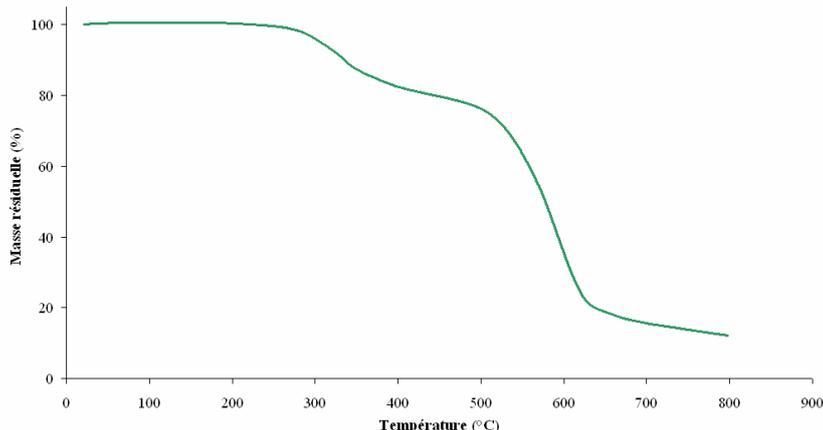


Figure IV - 7 : Masse résiduelle de l'AP MCM obtenue avec une ATG.

Le mécanisme de décomposition de l'APP a fait l'objet de nombreuses études^[3]. Il est généralement admis que la première étape de dégradation, qui débute à environ 300°C, correspond essentiellement à une libération d'ammoniac et vapeur d'eau. Ceci conduit à la formation d'un acide polyphosphorique réticulé. Ce mécanisme réactionnel est présenté ci-dessous (Figure IV - 8). Lors de la seconde étape de dégradation qui a lieu à partir de 550°C environ, il se produit une évaporation de l'acide polyphosphorique et/ou une déshydratation de l'acide en P_4O_{10} qui se sublime.

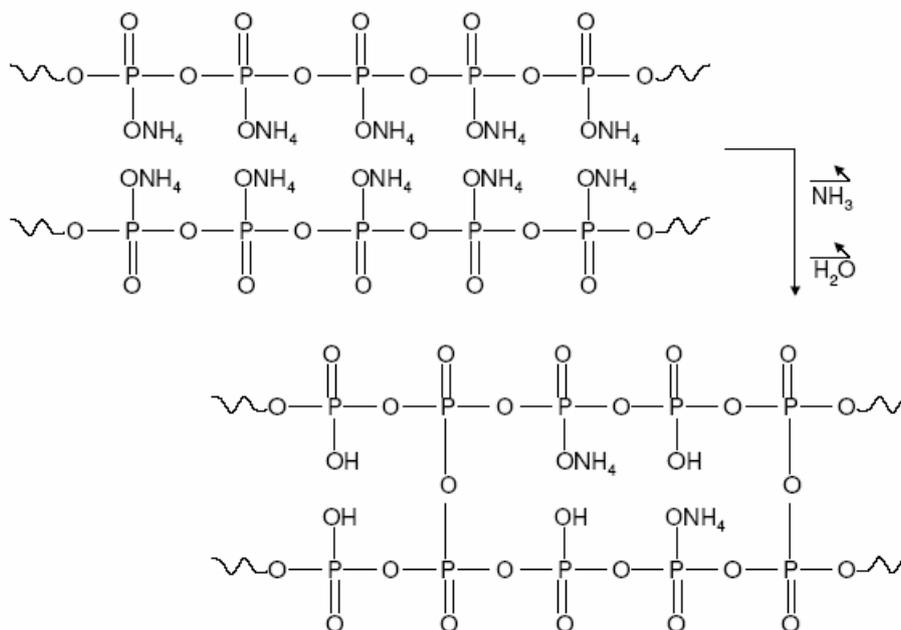


Figure IV - 8 : Mécanisme de dégradation de l'APP.

La Figure IV - 9 rassemble les spectres IRTF des résidus obtenus dans les conditions du cône calorimètre en fonction du temps d'exposition. L'étape principale de décomposition de l'APP se produit entre $t = 60$ s et $t = 120$ s. Une structure phosphorée est formée : les larges bandes d'absorption à 876 et 972 cm^{-1} caractérisent respectivement les liaisons P-O-P et P-O. La bande à 1430 cm^{-1} provient vraisemblablement de carbonates piégés dans le verre. Ces carbonates étaient présents initialement dans l'AP MCM (cf. chapitre 2). De plus, l'élargissement des bandes peut être dû à une amorphisation du système.

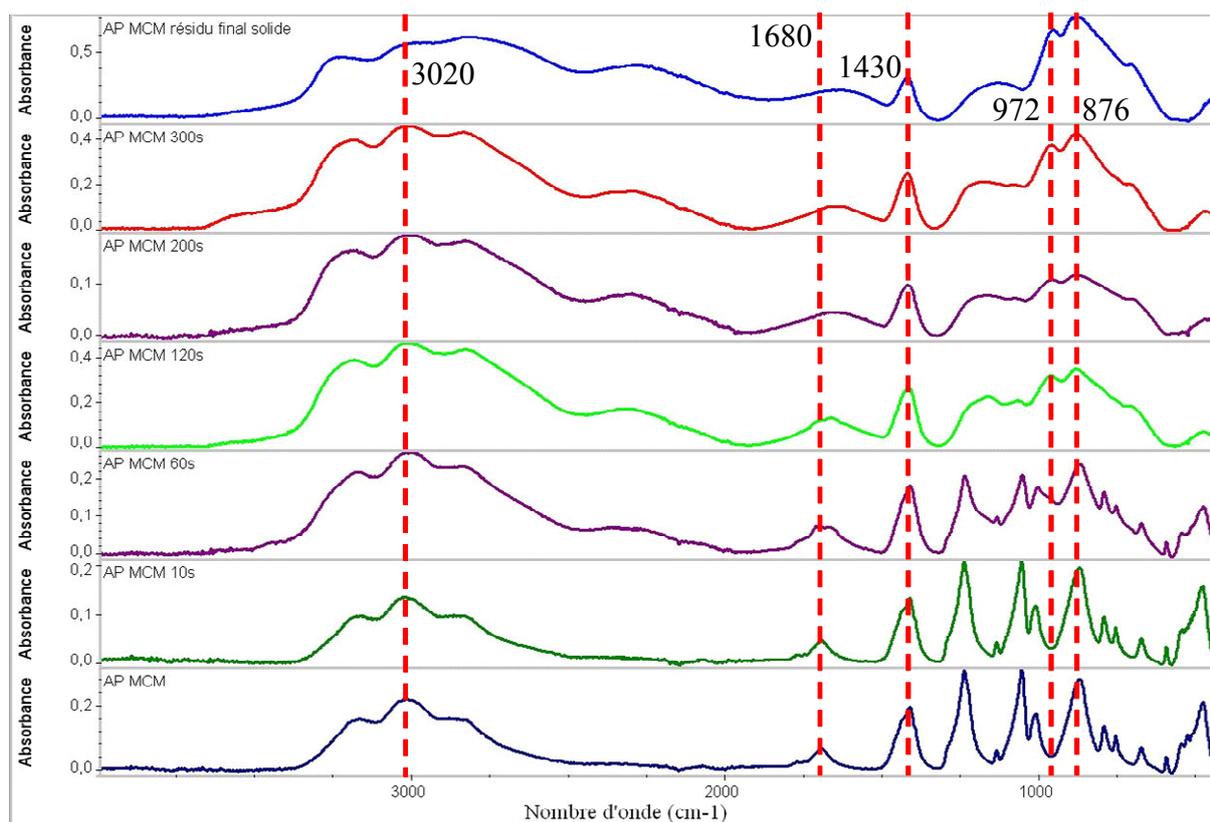


Figure IV - 9 : Spectres IRTF des résidus de l'AP MCM en fonction du temps d'exposition au cône calorimètre (30 kW/m²).

La Figure IV - 10 présente l'image obtenue au MEB environnemental du résidu final. La texture vitreuse est aussi observable au niveau microscopique.

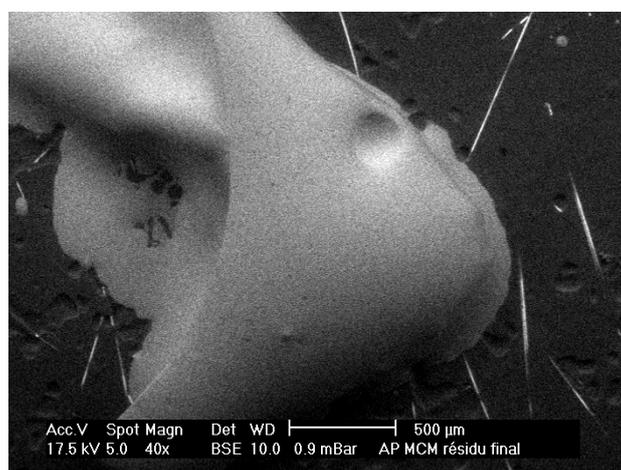


Figure IV - 10 : Image MEB en BSE du résidu final de l'AP MCM.

Le résidu final est riche en phosphore et en oxygène : 22 et 46 % respectivement en analyse d'énergie dispersive. Nous avons un ratio massique P/O de 0,48. Dans l'analyse élémentaire de l'AP MCM (chapitre 2), nous trouvons un ratio massique P/O de $32/49,5 = 0,65$, pour un ratio atomique de 0,33. Ainsi le résidu final aurait un ratio atomique de l'ordre de 0,25, donc proche de celui de H_3PO_4 et non de celui d'ultraphosphate (0,4) (Figure IV - 11). La

formation d'acide phosphorique serait donc favorisée. Ceci paraît normal car P_2O_5 est très hygroscopique et forme de l'acide phosphorique au contact de l'eau.

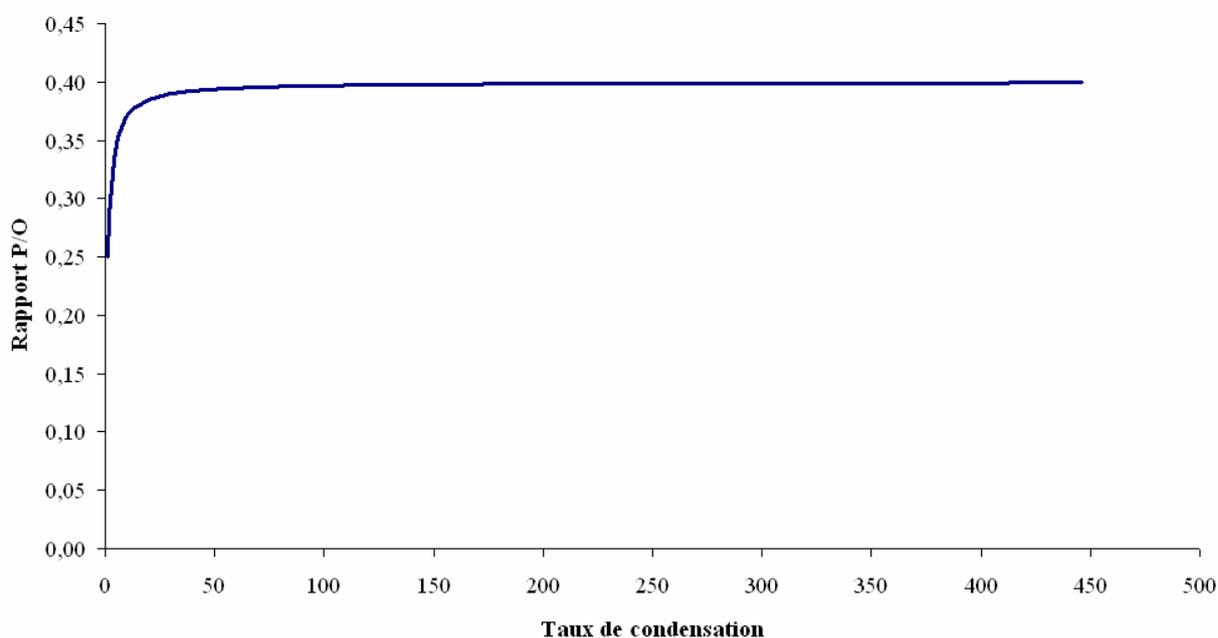


Figure IV - 11 : Evolution du ratio atomique P/O en fonction du taux de condensation des phosphates.

2.1.3 Le mélange AP MCM/mélamine

Les courbes de perte de masse et de RHR en fonction du temps obtenus dans les conditions du cône calorimètre pour le mélange AP MCM/mélamine sont présentées dans la (Figure IV - 12) : la perte de masse est faible (33 %) et très peu de chaleur est dégagée. La photo du résidu final est présentée dans la (Figure IV - 13). Contrairement aux additifs pris indépendamment, le mélange AP MCM/mélamine présente en fin d'essai un résidu expansé blanc et alvéolé. Ceci est également mis en évidence par la Figure IV - 14.

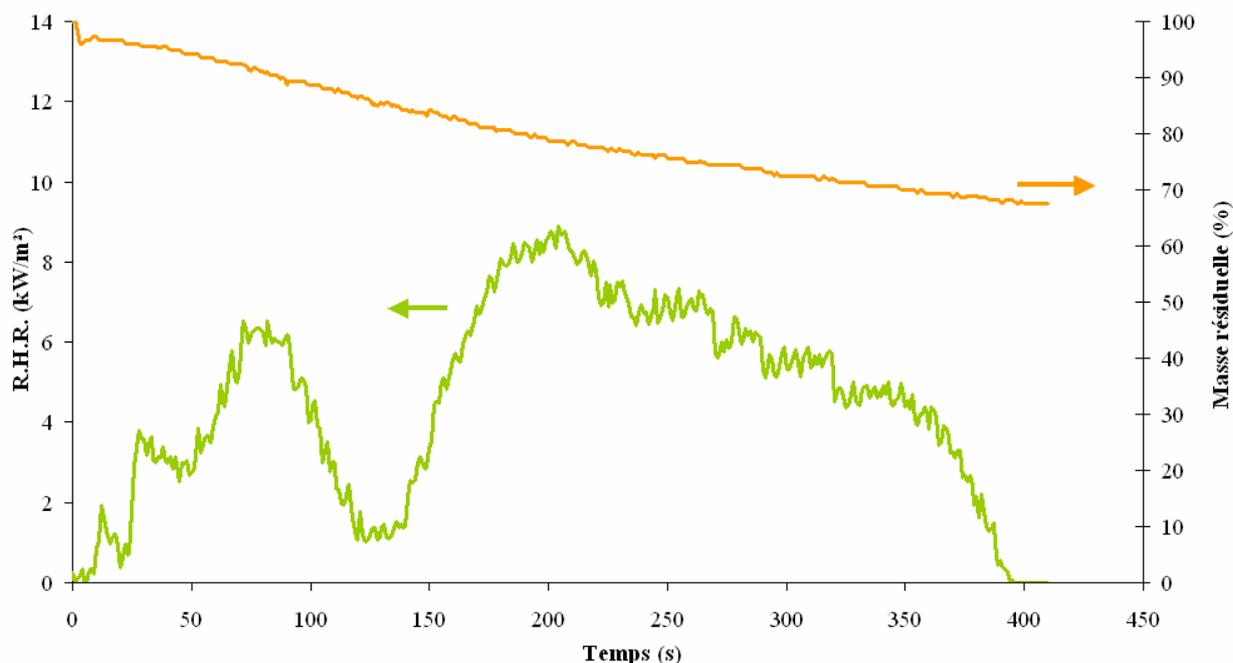


Figure IV - 12 : Courbes de R.H.R. et de masse résiduelle en fonction du temps du mélange AP MCM/mélamine 3/1.



Figure IV - 13 : Résidus finaux du mélange AP MCM/mélamine 3/1.

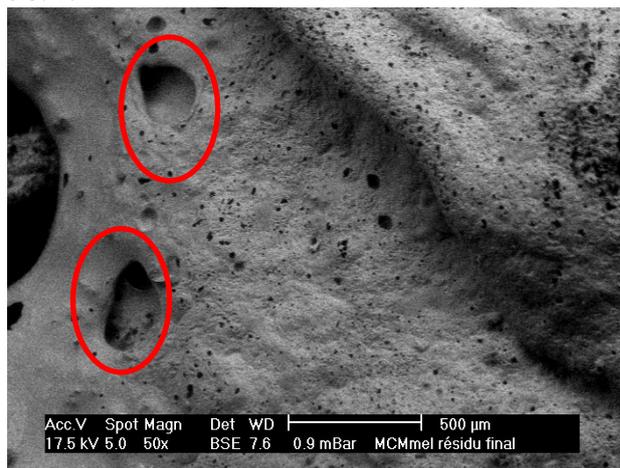


Figure IV - 14 : Image MEB en BSE du résidu final du mélange AP MCM/mélamine 3/1.

A l'aide des courbes de perte de masse issue du cône calorimètre de chaque additif, la différence de masse $\Delta M(T)$ est calculée et tracée en fonction du temps (Figure IV - 15). Cette figure montre une première phase au cours du test du cône calorimètre ($t < 140$ s) où un effet antagoniste est présent : la mélamine a un effet catalytique sur la dégradation de l'AP MCM. Cette dégradation catalysée permet cependant de former une structure stable thermiquement : en effet, la seconde partie ($t > 140$ s) montre une synergie. La structure expansée alvéolaire formée permet de limiter la dégradation.

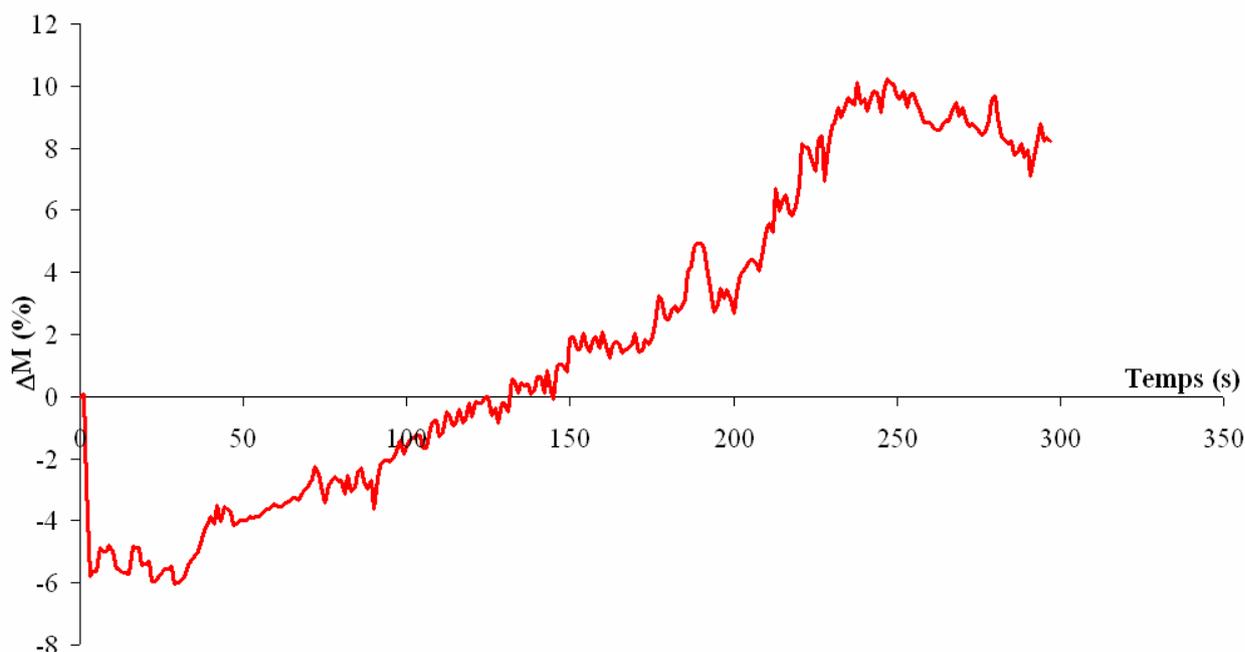


Figure IV - 15 : Différence de masse en fonction du temps à partir des résultats de perte de masse du cône calorimètre.

La Figure IV - 16 présente les spectres des résidus du mélange AP MCM/mélamine en fonction du temps d'exposition au calorimètre à cône. Comme nous avons pu le mettre en évidence par les calculs des courbes de différence de masse, le mécanisme de dégradation du mélange AP MCM/mélamine ne correspond pas à une combinaison des mécanismes de dégradation des additifs pris séparément. Alors que dans le cas de l'AP MCM seul la dégradation se produisait entre $t = 60$ s et $t = 120$ s, la principale étape de dégradation du mélange AP MCM/mélamine se produit entre $t = 10$ s et $t = 80$ s. La dégradation est catalysée en mélangeant l'AP MCM et la mélamine. D'autre part, alors que la structure du résidu obtenu dans le cas de l'AP MCM n'est pas modifiée entre $t = 120$ s et $t = 400$ s (fin d'essai), une modification de la structure du résidu obtenu dans le cas du mélange AP MCM/mélamine est observée entre $t = 250$ s et $t = 400$ s (fin d'essai).

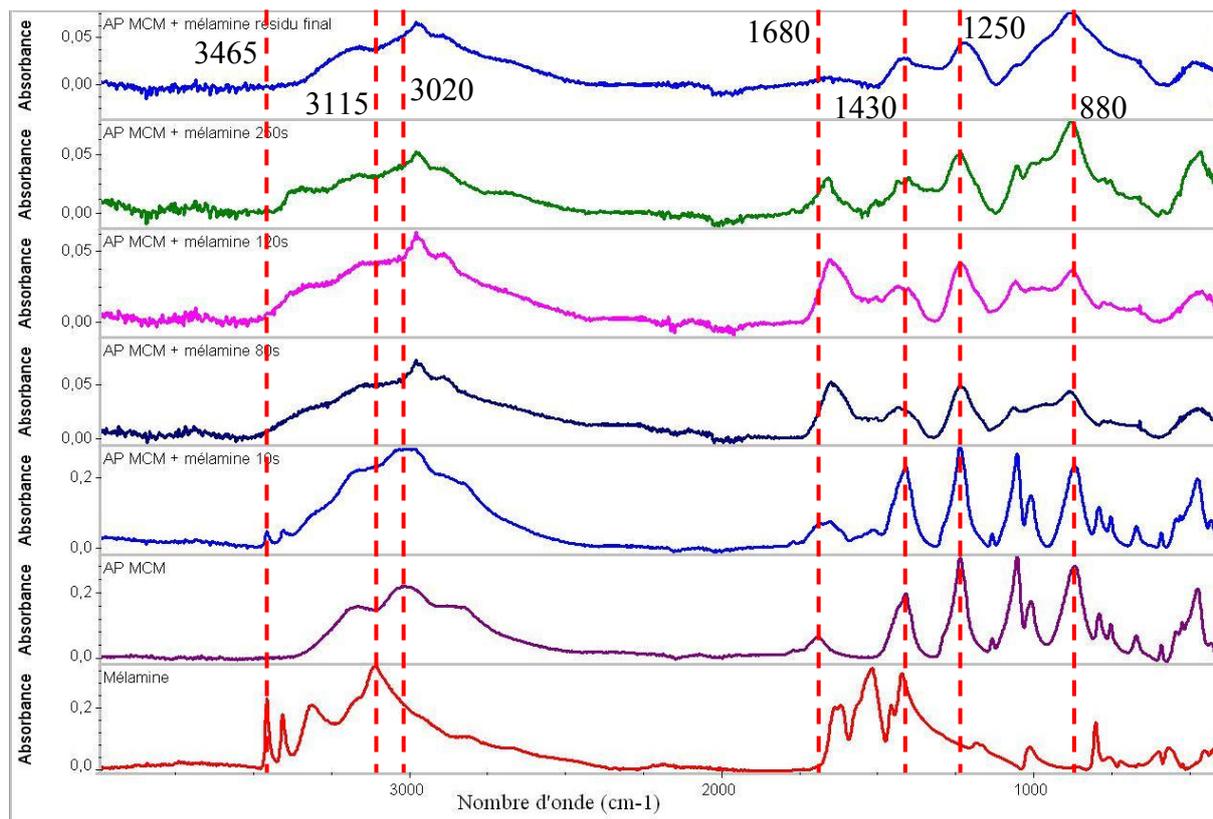


Figure IV - 16 : Spectres IRTF des différents résidus du mélange AP MCM/mélamine 3/1.

Les spectres montrent que la dégradation/combustion est différente. La Figure IV - 17 et la Figure IV - 18 le montre aussi. Dès 80 s, une bande est présente vers 2990 cm^{-1} , ce qui caractérise des liaisons C-H. De plus, la large bande à 1430 cm^{-1} montre la présence de liaisons -CH=C- (condensation du système), et/ou la présence des carbonates de l'AP MCM. De plus, une large bande dans la zone $1300 - 1100\text{ cm}^{-1}$ est présente (vers 1250 cm^{-1}), caractéristique des liaisons P-O-C^[4]. Vers 970 cm^{-1} , la bande est attribuable à des espèces PO_2 et PO_3 dans des complexes phosphate-carbone. Vers 880 cm^{-1} , une bande est aussi présente et caractérise des liaisons P-O-P. Ainsi, la mélamine et l'APP réagissent ensemble lors de leur dégradation/combustion pour former une structure expansée protectrice phosphocarbonée.

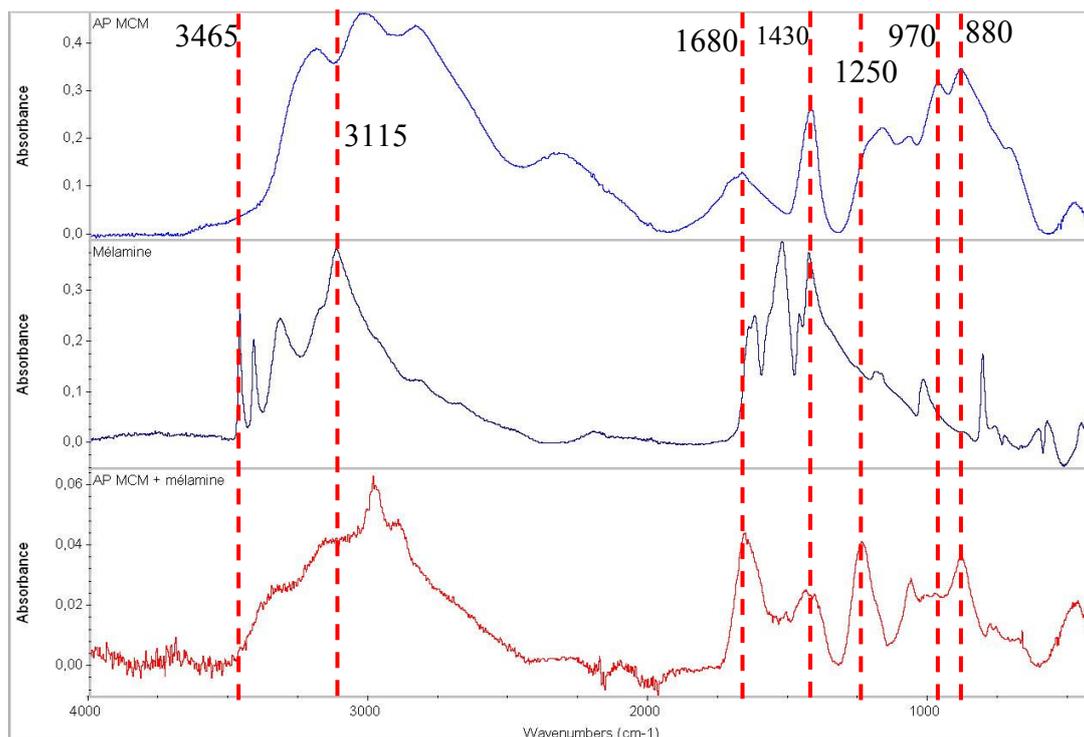


Figure IV - 17 : Spectres IRTF des résidus à 120 s du mélange AP MCM/mélamine 3/1 et de chaque composant.

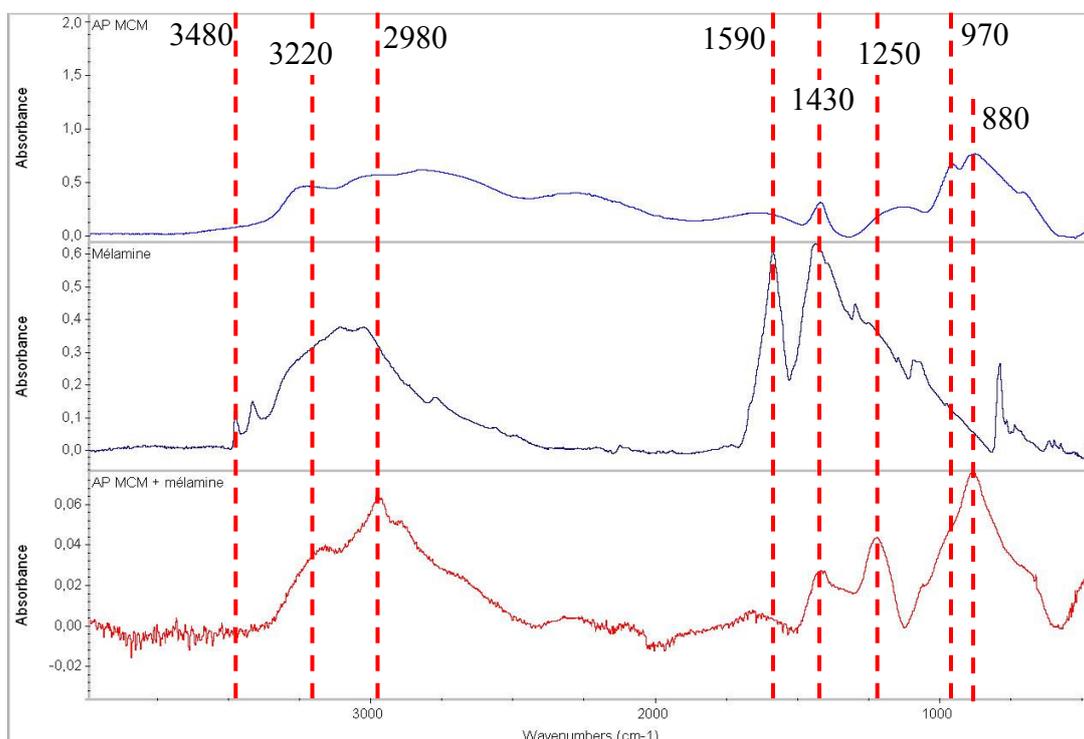


Figure IV - 18 : Spectres IRTF des résidus finaux du mélange AP MCM/mélamine 3/1 et de chaque composant.

Le résidu final a un ratio massique P/O de $27/43 = 0,63$ soit un ratio atomique de 0,32. Ainsi nous avons une condensation du système phosphoré. De plus, de l'azote et du carbone sont présents dans le résidu final : 14 et 16 % respectivement. Cet azote et ce carbone issu de la mélamine et/ou de l'APP, montre bien une stabilisation du système.

2.1.4 L'AP 750

Enfin, les résultats issus du cône calorimètre dans le cas de l'AP 750 ($RHR = f(t)$ et $\text{perte de masse} = f(t)$) sont présentés dans la Figure IV - 19. Le résidu obtenu présente une structure charbonnée expansée typique des systèmes intumescents (Figure IV - 20). Contrairement aux additifs précédents, la combustion de l'AP 750 dans les conditions du cône calorimètre se produit avec ignition, mais le dégagement de chaleur est très faible. Il est ainsi possible d'attribuer ce phénomène à la présence d'un agent d'enrobage de type organique qui libère au cours de sa dégradation des produits volatils inflammables. La perte de masse au cône calorimètre n'est que de 29 % tandis que pour l'analyse thermogravimétrique la perte de masse est de 73 % (Figure IV - 21). Cette différence peut être due à un effet de masse, comme expliqué pour le cas de l'AP MCM.

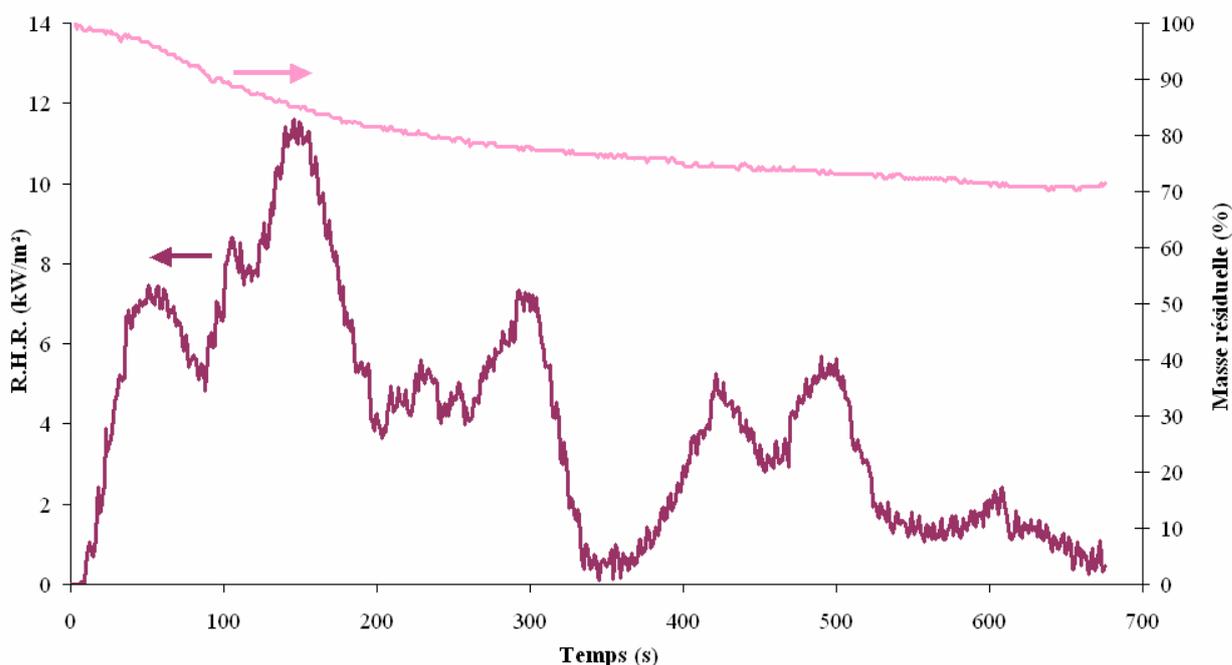


Figure IV - 19 : Courbes de R.H.R. et de masse résiduelle en fonction du temps.



Figure IV - 20 : Résidus finaux des additifs FR.

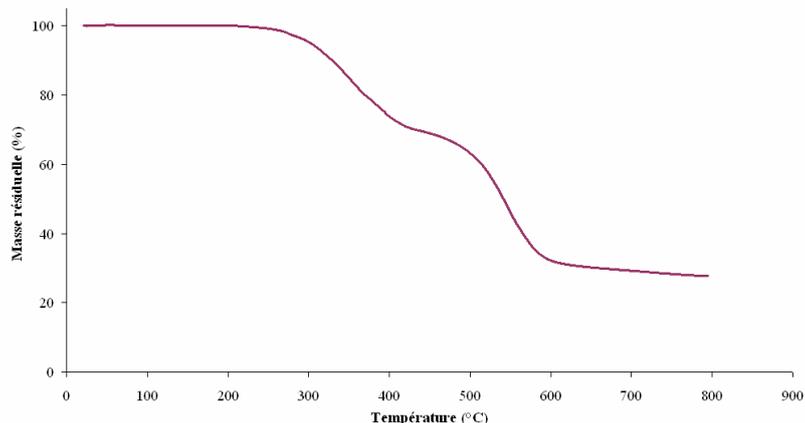


Figure IV - 21 : Masse résiduelle obtenue avec une ATG.

La Figure IV - 22 montre l'image du résidu final de l'AP 750 au MEB environnemental. Cette image confirme la présence d'alvéoles. Une structure nid d'abeille semble présente par rapport au cas du mélange AP MCM/mélamine.

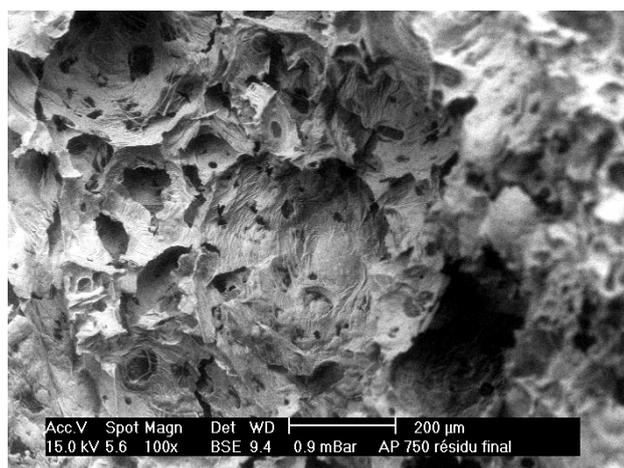


Figure IV - 22 : Image MEB en BSE du résidu final de l'AP 750.

La Figure IV - 23 présente les spectres IRTF des résidus issus d'essais au cône calorimètre en fonction du temps d'exposition. La principale étape de dégradation a lieu entre $t = 10$ s et $t = 80$ s. Cependant, un élargissement des pics est observable sur le spectre dès $t = 10$ s et peut être attribuée à une amorphisation du système.

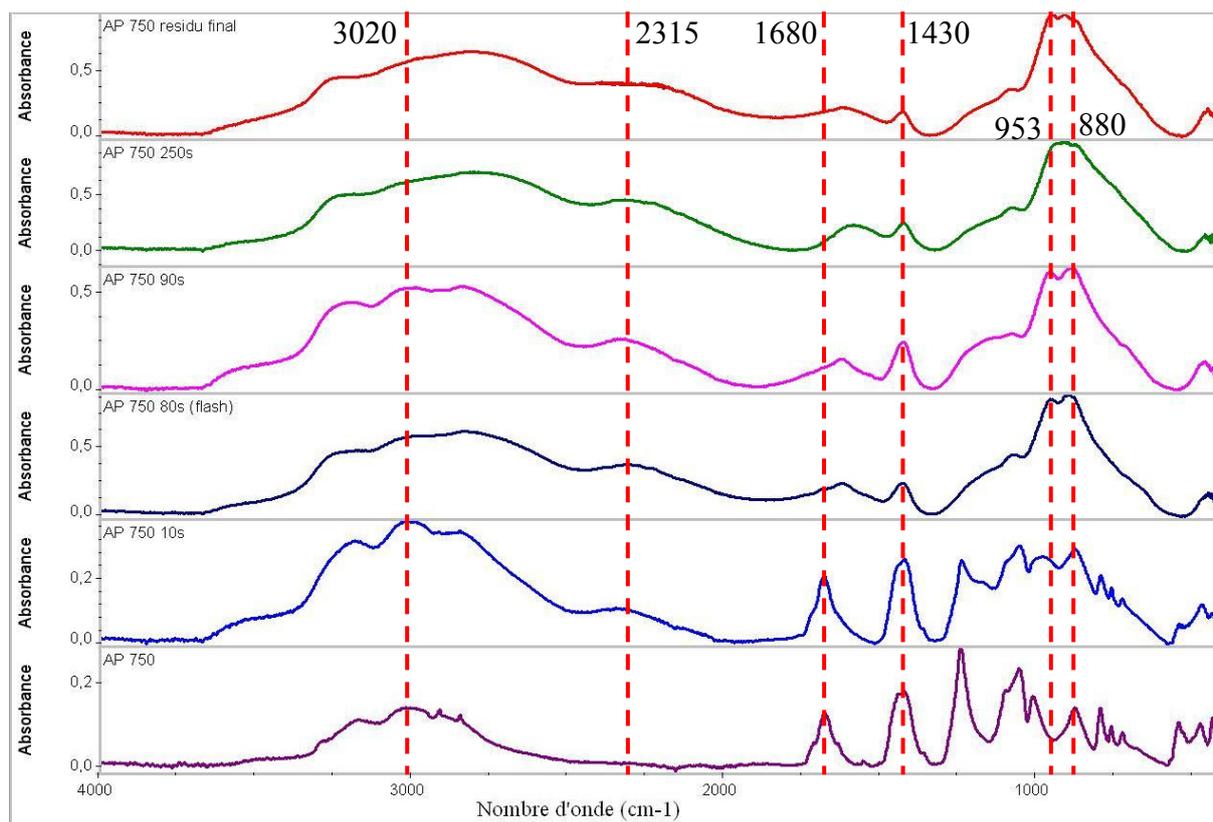


Figure IV - 23 : Spectres IRTF des différents résidus de l'AP 750.

Il ressort les mêmes remarques que dans le cas du mélange AP MCM/mélamine. Dès 80 s, des bandes apparaissent à environ 1100 et 950 cm^{-1} , respectivement caractéristique des liaisons P-O-C^[4] et des espèces PO₂ et PO₃ dans des complexes phosphate-carbone. A 880 cm^{-1} , la bande est attribuable aux liaisons P-O-P de l'APP, qui sont conservées en partie. Une large bande est présente aux environs de 2900 cm^{-1} n'excluant pas la présence de liaison C-H. Vers 1430 cm^{-1} , la bande est attribuable à des liaisons -CH=C-, montrant ainsi une condensation du système. Vers 1600 cm^{-1} , la présence de liaisons C=C ou/et C=N est montré par la présence d'une large bande et confirme la condensation du système. Ainsi une structure aromatique phosphocarbonée et azotée est formé au cours de la combustion/dégradation de l'AP 750 : ce système est à l'origine des bonnes performances retard au feu. Une étude de la dégradation de l'AP 750 a montré les mêmes bandes d'absorption en FTIR^[5], excepté la bande à 1430 cm^{-1} . Cette différence provient du fait que dans notre cas nous nous sommes intéressés à la combustion et dans la littérature à la dégradation.

L'analyse en énergie dispersive montre que le résidu final de l'AP 750 contient du carbone (37 %), de l'oxygène (40 %), du phosphore (18 %), du silicium (3%) et du titane (2 %). En ce qui concerne l'azote, nous ne pouvons dire s'il y en a car les pics du carbone et de l'oxygène en énergie dispersive des rayons X sont proches et font que le signal de l'azote est masqué en

dessous de 5-7 %. La présence d'azote et de carbone montre qu'une stabilisation du système a eu lieu. Le ratio massique P/O est de l'ordre de 0,45 soit un rapport atomique de 0,23. La condensation serait donc moins importante, mais en fait le taux de carbone est beaucoup plus important que dans le cas du mélange AP MCM/mélamine : le carbone participe fortement à la structure.

Pour le taux d'azote, celui-ci peut être estimé et un ratio massique P/N peut être calculé. Dans le cas du système AP MCM/mélamine il est de l'ordre de 0,87 et passe à 1,93 dans le résidu final. Pour l'AP 750, le ratio est de 1,75 et passe à une valeur supérieure à 2,5 (car le taux d'azote est inférieur à 7%). Ceci montre que la présence d'azote permet de stabiliser fortement le phosphore, confirmant ainsi une synergie phosphore – azote.

Dans cette première partie, le mécanisme de combustion dans les conditions du cône calorimètre des additifs FR utilisés a été analysé. Nous avons mis en évidence que la mélamine se sublime de façon endothermique. Une décomposition des vapeurs de mélamine se produit alors. Le polyphosphate d'ammonium quant à lui se décompose en acide polyphosphorique qui en présence d'eau s'hydrolyse et conduit à la formation d'acide phosphorique. Lorsque la mélamine et l'APP sont mélangés, des interactions conduisant à une stabilisation des espèces phosphorées et carbonées se produisent. Le mécanisme de dégradation consiste principalement en des réactions de condensation. Dans le cas de l'AP 750, la charge est à elle seule un système intumescent permettant une stabilisation des espèces phosphorées et carbonées.

2.2 PRODUITS IGNIFUGES

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de combustion des formulations PP/PU/AP 750 et PP/PU/AP MCM/mélamine. En effet, nous avons pu mettre en évidence dans le chapitre 3 que ces systèmes conduisent aux meilleurs résultats. L'imprégnation et l'enduction ayant les mêmes résultats au niveau performance retard au feu pour le cône calorimètre, nous nous sommes intéressés tout d'abord aux formules extrudées puis à l'étude des mécanismes de combustion des formulations en fonction du procédé d'ignifugation utilisé (enduction d'envers, imprégnation, extrusion). Enfin, l'influence du type de test sur le mécanisme de protection au feu des systèmes intumescents est examinée.

2.2.1 Etude des systèmes extrudés

Le mécanisme de combustion du système PP/PU/AP 750 extrudé est dans un premier temps étudié. La Figure IV - 24 rappelle la courbe de R.H.R. en fonction du temps de ce système et présente les temps correspondant à différentes étapes "clés" de l'incendie :

- t_0 = temps correspondant au matériau juste avant l'ignition,
- t_1 = temps correspondant au matériau juste après l'ignition,
- t_2 = temps correspondant au premier maximum de R.H.R., c'est à dire à l'étape de développement de l'intumescence,
- t_3 = temps correspondant au second pic de R.H.R., c'est à dire à l'étape de dégradation du revêtement intumescent,
- et enfin t_4 = temps correspondant à la fin de l'essai.

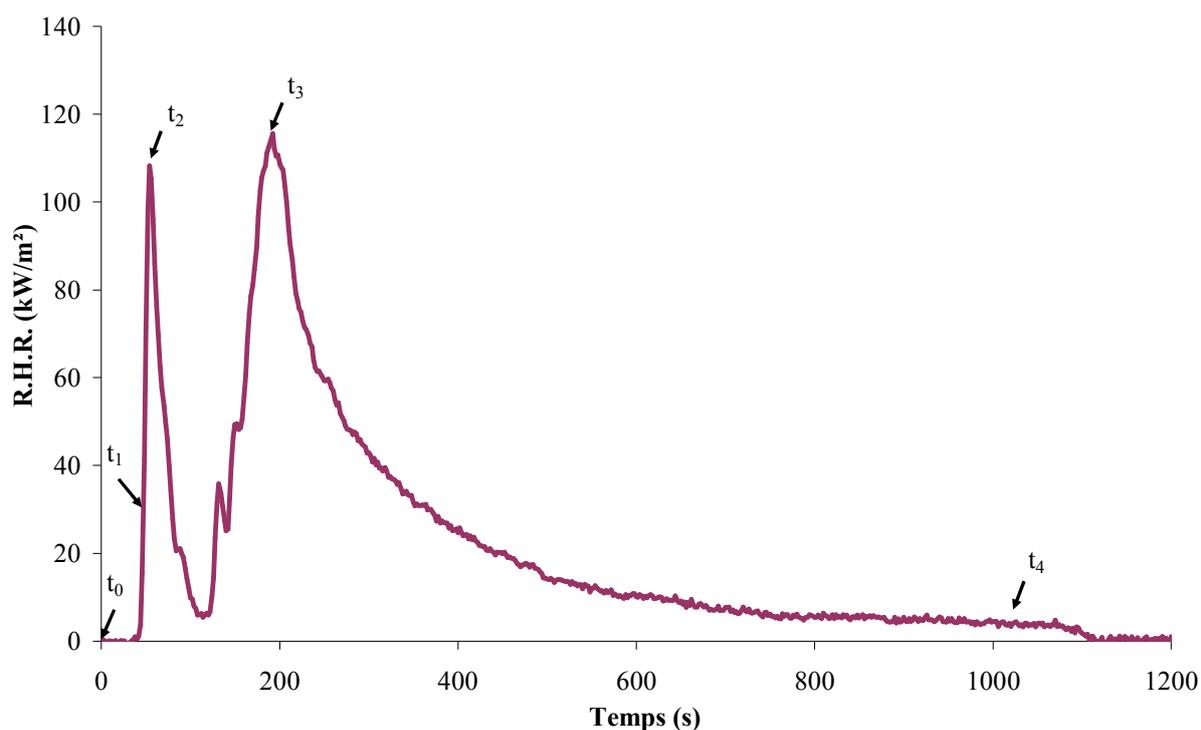


Figure IV - 24 : Temps caractéristiques des étapes "clés" de l'incendie pour la formule PP/PU/AP 750.

De plus, étant donné que le système PP/PU/AP 750 agit selon un processus d'intumescence, une protection du feu du matériau est mise en œuvre. Il en résulte un matériau non homogène selon son épaisseur. Par conséquence, l'échantillon est analysé en surface et au dos. Les spectres IR des différents résidus collectés au temps caractéristiques de la combustion dans

les conditions du cône calorimètre sont donc présentés dans la Figure IV - 25 et la Figure IV - 26.

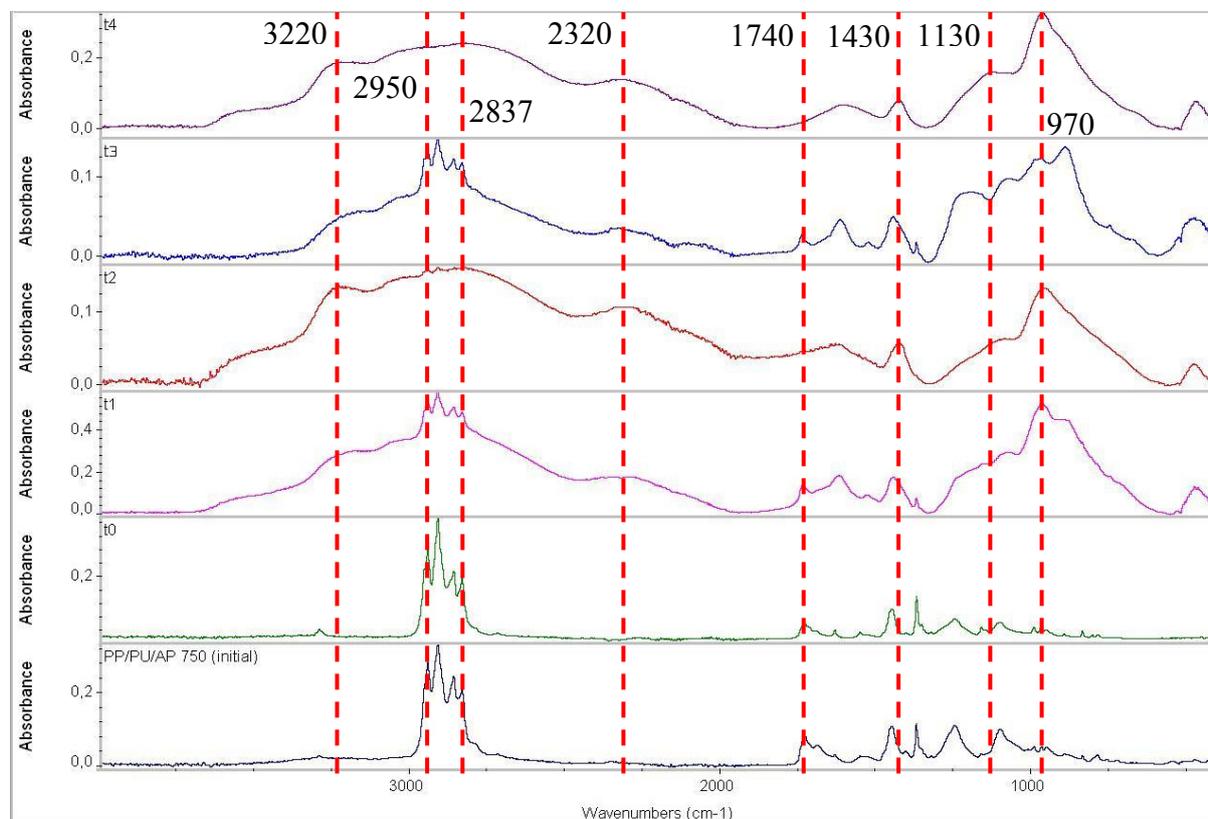


Figure IV - 25 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à différents temps pour la formulation extrudée PP/PU/AP 750 (dessus de l'échantillon).

La Figure IV - 25 met en évidence que les groupements C-H du PP et du PU (région 2800 – 3000 cm^{-1}) sont conservés jusqu'à t_3 , ainsi que les bandes à 1455 et 1375 cm^{-1} caractéristiques du PP et la bande à 1740 cm^{-1} caractéristique du PU. Les bandes de vibration correspondant à ces groupements ne sont plus observées à partir de t_4 . Par conséquent, il est possible de conclure que soit ces groupements ne participent pas à la formation de la structure intumescentes, soit ils ne sont pas détectables par l'analyse IRTF. La bande à 1430 cm^{-1} montre la présence de liaisons $-\text{CH}=\text{C}-$ et celle à environ 1600 cm^{-1} la présence de liaisons $\text{C}=\text{C}$ ou/et $\text{C}=\text{N}$: le système se condense. La large bande présente dans la région 900 – 1100 cm^{-1} permet de mettre en évidence la structure aromatique phosphocarbonée du système intumescent.

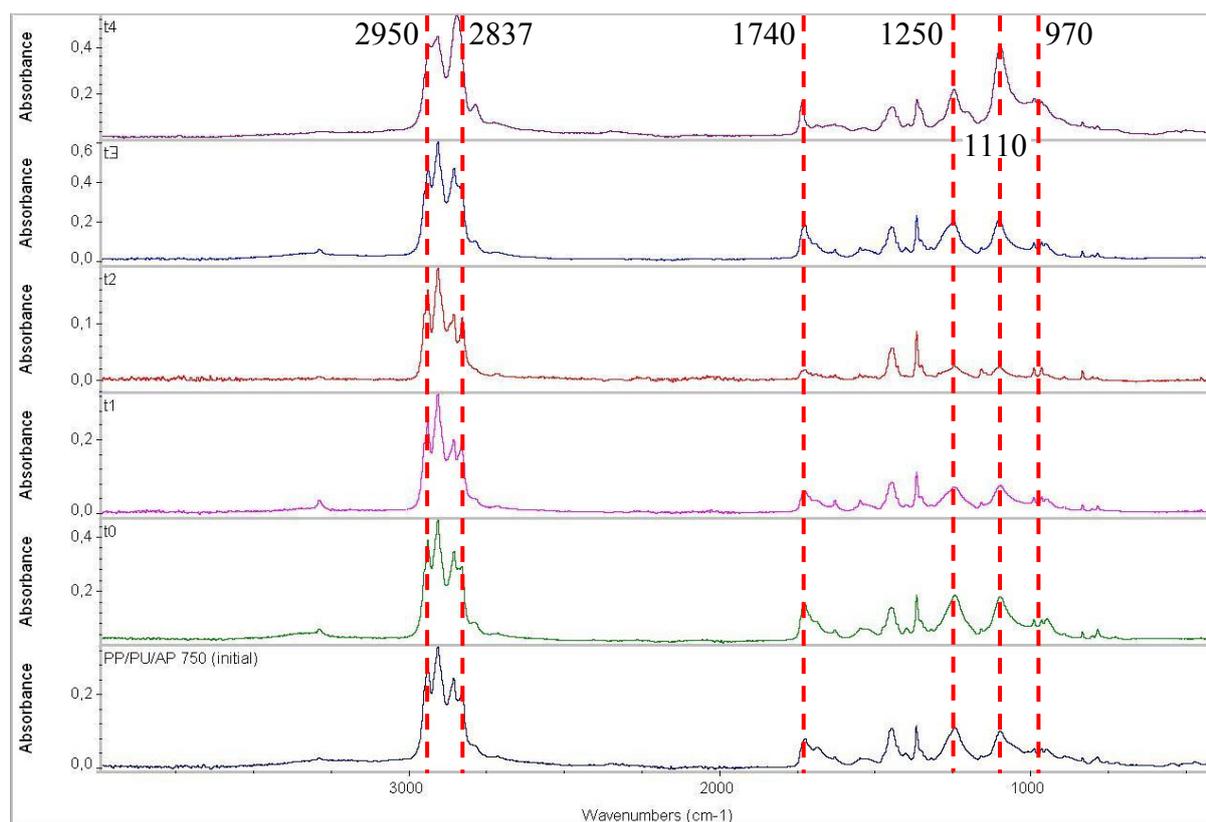


Figure IV - 26 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à différents temps pour la formulation extrudée PP/PU/AP 750 (dos de l'échantillon).

La Figure IV - 26 met en évidence que le mécanisme de protection développé par le système PP/PU/AP 750 est efficace jusqu'à t_3 . A partir de t_4 (correspondant à la dégradation du système intumescent), nous notons une modification de l'intensité des bandes de vibration dans la région $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. Cependant, le matériau reste très peu dégradé puisqu'il n'apparaît ni ne disparaît aucun pic. Seule leur intensité varie. Ceci se visualise aussi : les résidus à chaque étape montre les mêmes conclusions (Figure IV - 28).

La Figure IV - 27 présente une comparaison entre le résidu final de l'AP 750 et celui de la formule extrudée PP/PU/AP 750. Les spectres sont très proches : le résidu final de l'AP 750 a une bande à 880 cm^{-1} mieux définie. Cette bande est caractéristique des liaisons P-O-P de l'APP, qui sont conservées en partie. Ainsi, l'AP 750 conserverait plus de liaisons P-O-P initial que dans le cas de la formule PP/PU/AP 750. Une hypothèse peut être que dans le cas de la formule extrudée, plus de liaisons P-O-C sont formées afin de stabiliser le système. Ceci est confirmé par la comparaison des ratios d'intensité $I(1100 \text{ cm}^{-1}) / I(2820 \text{ cm}^{-1})$: dans le cas de l'AP 750 nous avons un ratio de 0,5 tandis que dans le cas de l'extrusion nous savons 0,7.

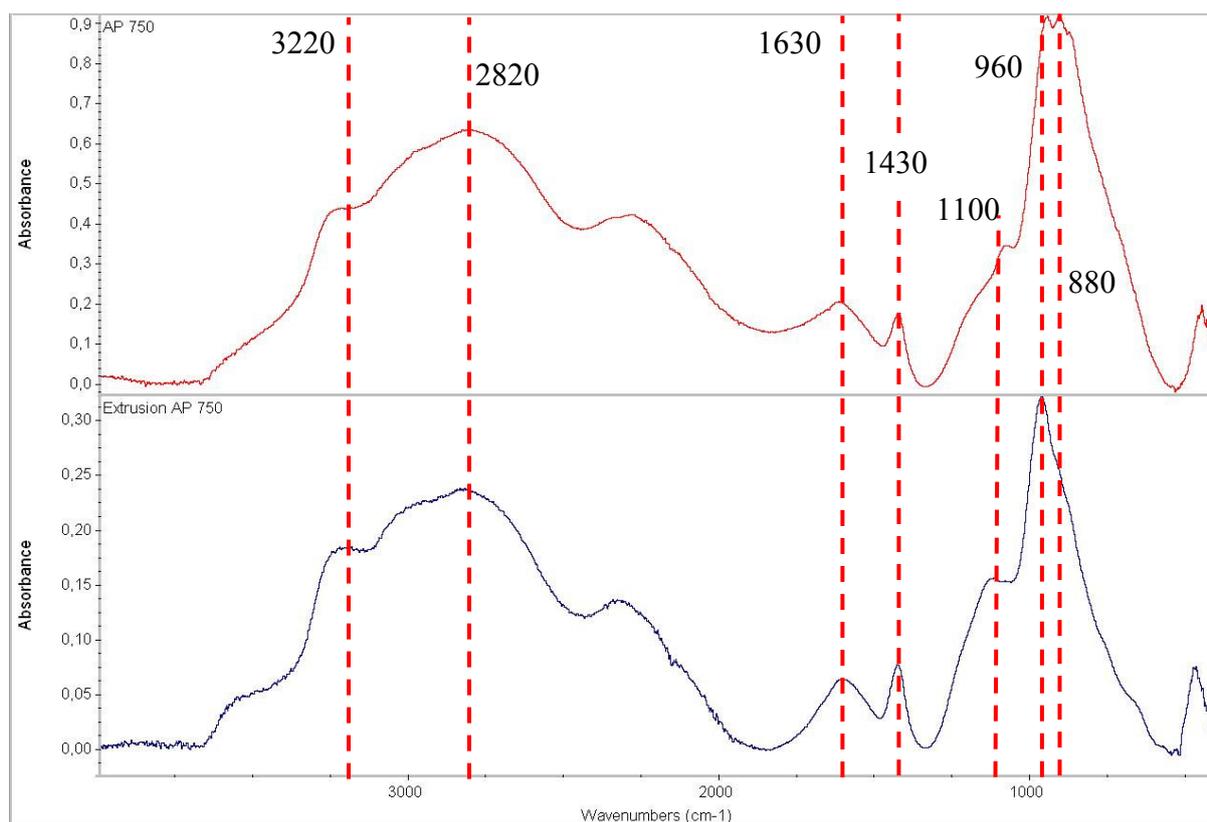


Figure IV - 27 : Spectres IR des résidus finaux obtenus au cône calorimètre pour la formulation extrudée PP/PU/AP 750 et la charge AP 750.

La Figure IV - 28 présente les résidus obtenus aux différentes étapes "clés". Il ressort la présence d'une carbonisation expansée et alvéolaire au niveau de la surface de l'échantillon qui est soumise au flux de chaleur, ce phénomène n'étant pas présent dans le cas du mélange PP/PU.

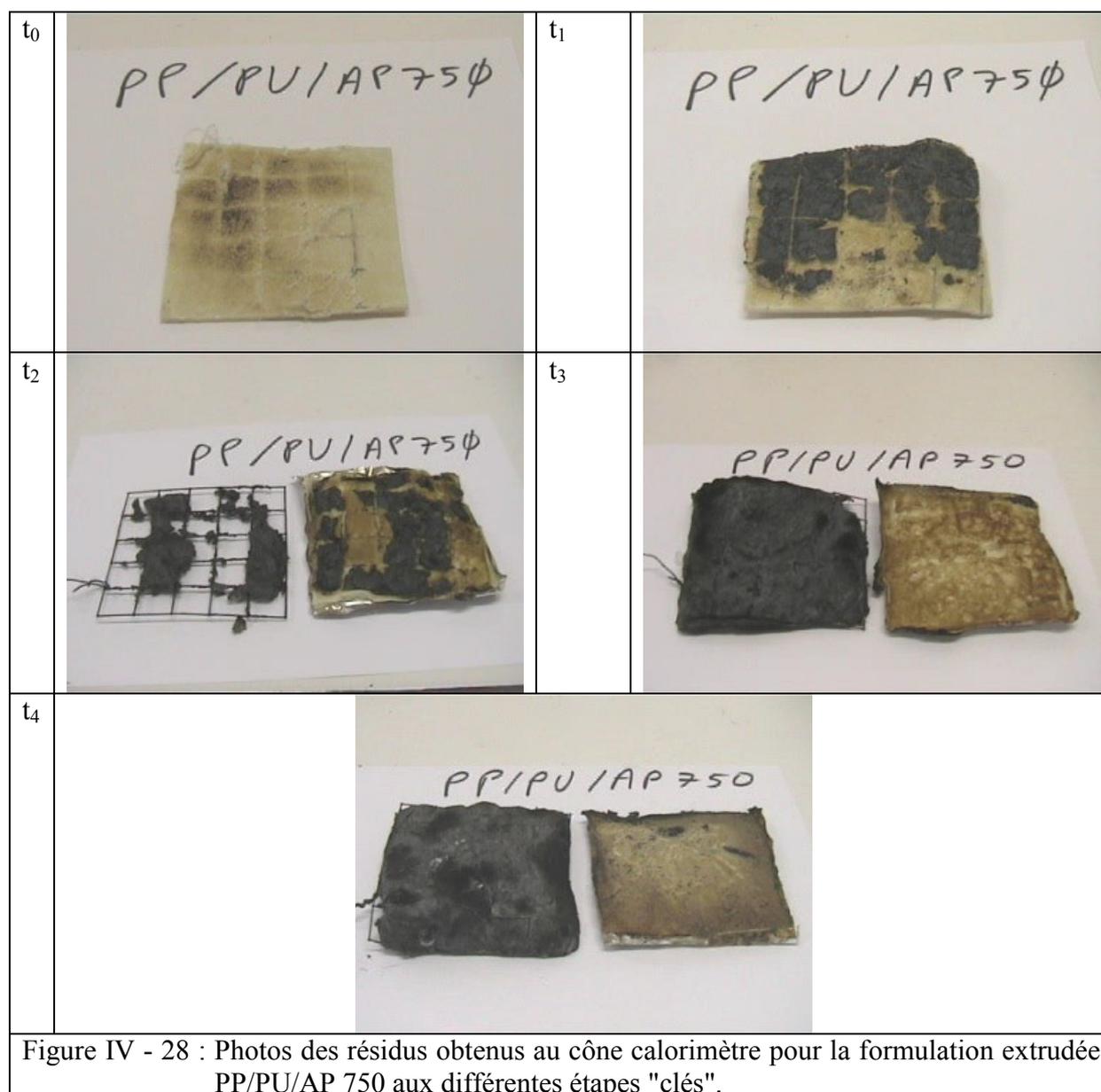


Figure IV - 28 : Photos des résidus obtenus au cône calorimètre pour la formulation extrudée PP/PU/AP 750 aux différentes étapes "clés".

Les résidus collectés sont dans une seconde étape analysés par microscopie électronique à balayage. Un contraste chimique (électrons rétrodiffusés) est utilisé afin de visualiser les zones riches en phosphore (zones claires). Les résultats sont présentés dans la Figure IV - 29. Juste avant l'ignition, nous pouvons noter en surface la formation de zone riche en phosphore de taille de l'ordre de 100 μm (contre une taille de particules de 20 μm environ (chapitre 2)). Nous pouvons donc proposer la formulation en surface du matériau d'une structure phosphorée obtenue soit par migration de l'APP ou de ses produits de dégradation en surface, soit par dégradation du matériau polymère (PP/PU). Juste après l'ignition, une répartition homogène du phosphore est obtenue et le matériau présente une structure alvéolaire. La taille des alvéoles est relativement faible (environ 20 μm). A t₂ et t₄, la structure alvéolaire du matériau est maintenue. Nous notons cependant une légère augmentation de leur taille.

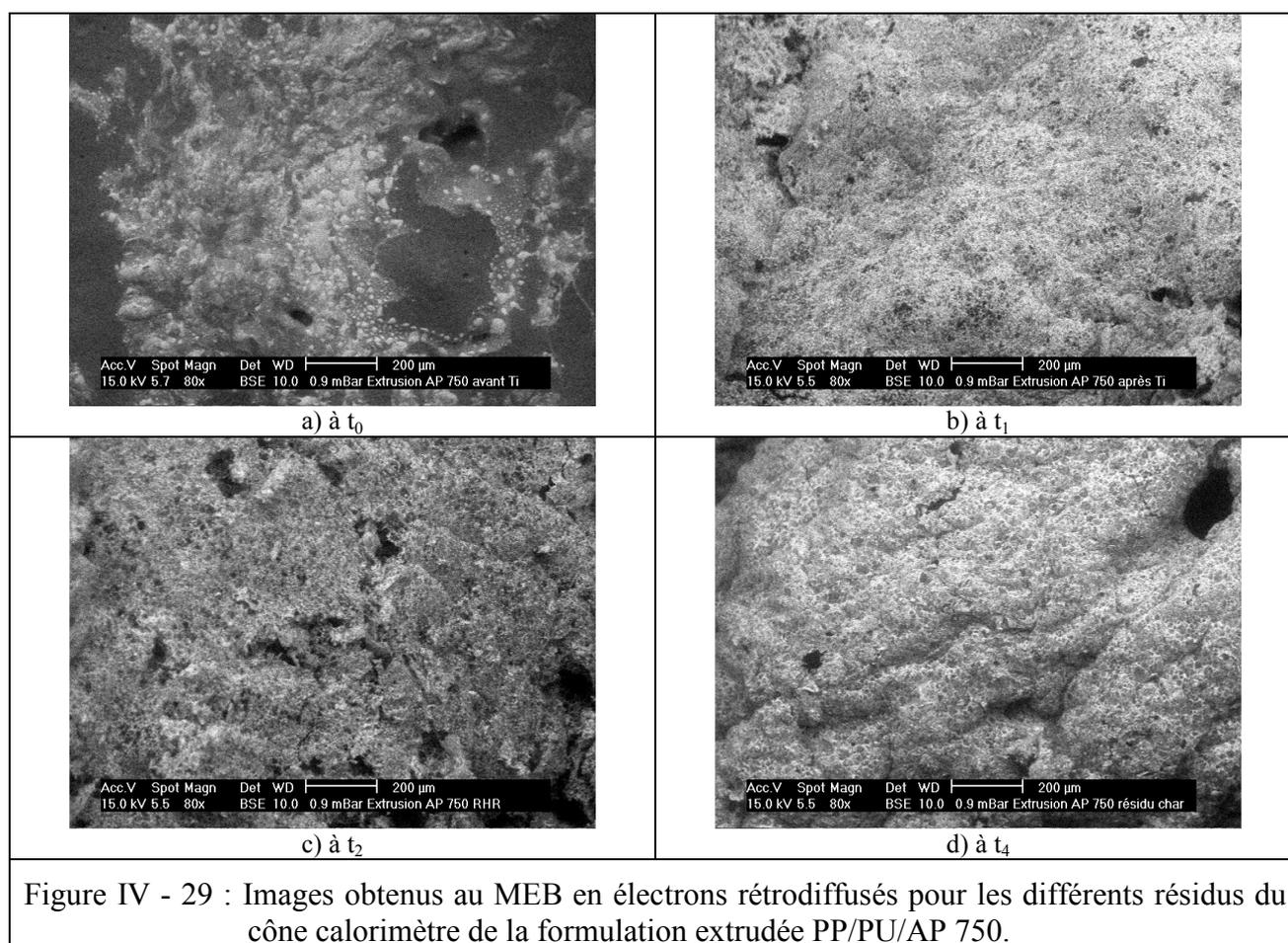


Figure IV - 29 : Images obtenus au MEB en électrons rétrodiffusés pour les différents résidus du cône calorimètre de la formulation extrudée PP/PU/AP 750.

La Figure IV - 30 présente la courbe de différence de masse. Il est mis en évidence que l'effet antagoniste du PU sur le PP, présent entre 40 et 210 secondes, est fortement limité avec la présence d'AP 750. Cet antagonisme encore présent peut être dû au PU ou à un éventuel effet catalytique de l'AP 750. Ainsi une structure protectrice stable thermiquement est formée en moins de 100 s.

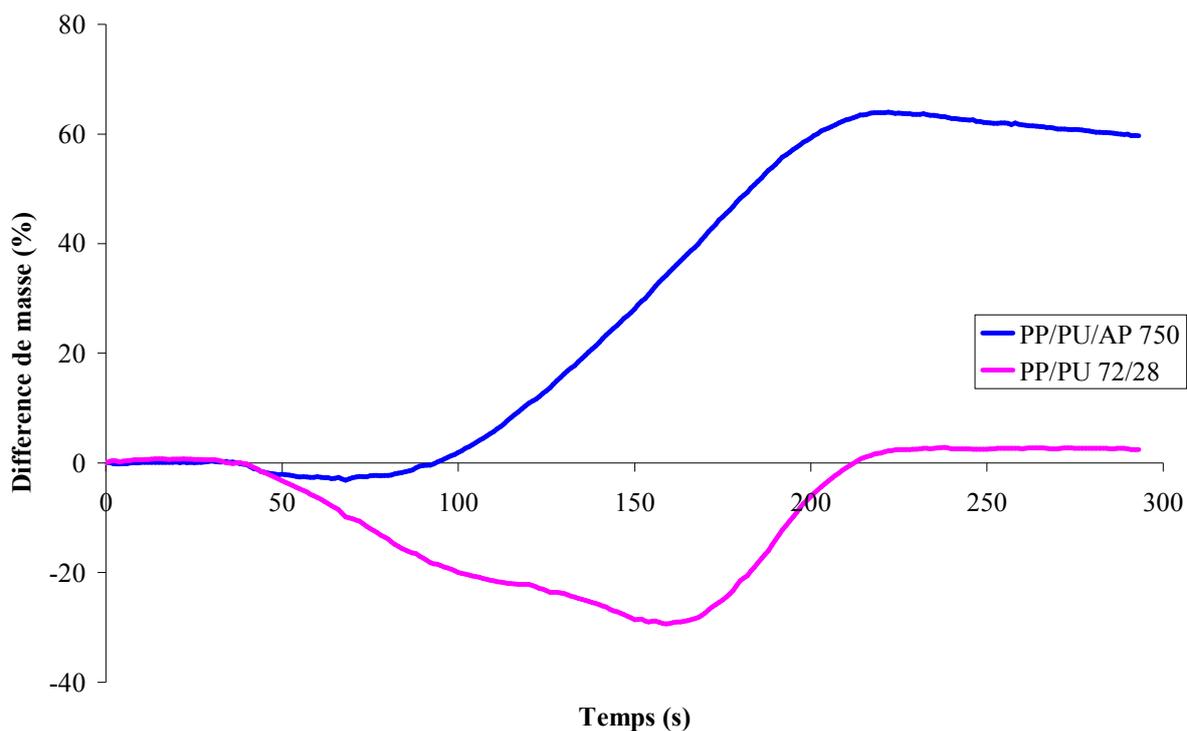


Figure IV - 30 : Courbe de différence de masse pour la formule PP/PU/AP 750.

Ainsi, l'utilisation d'AP 750 dans un système PP/PU permet d'avoir la formation rapide d'une structure phosphocarbonée et azotée, qui joue le rôle de bouclier thermique et protège le matériau sous-jacent.

Une étude similaire à l'étude menée sur le système PP/PU/AP 750 est menée sur le système PP/PU/AP MCM/mélamine. La Figure IV - 31 présente la courbe de R.H.R. en fonction du temps du système extrudé PP/PU/AP MCM/mélamine ainsi que les temps caractéristiques du développement et de la dégradation de l'intumescence.

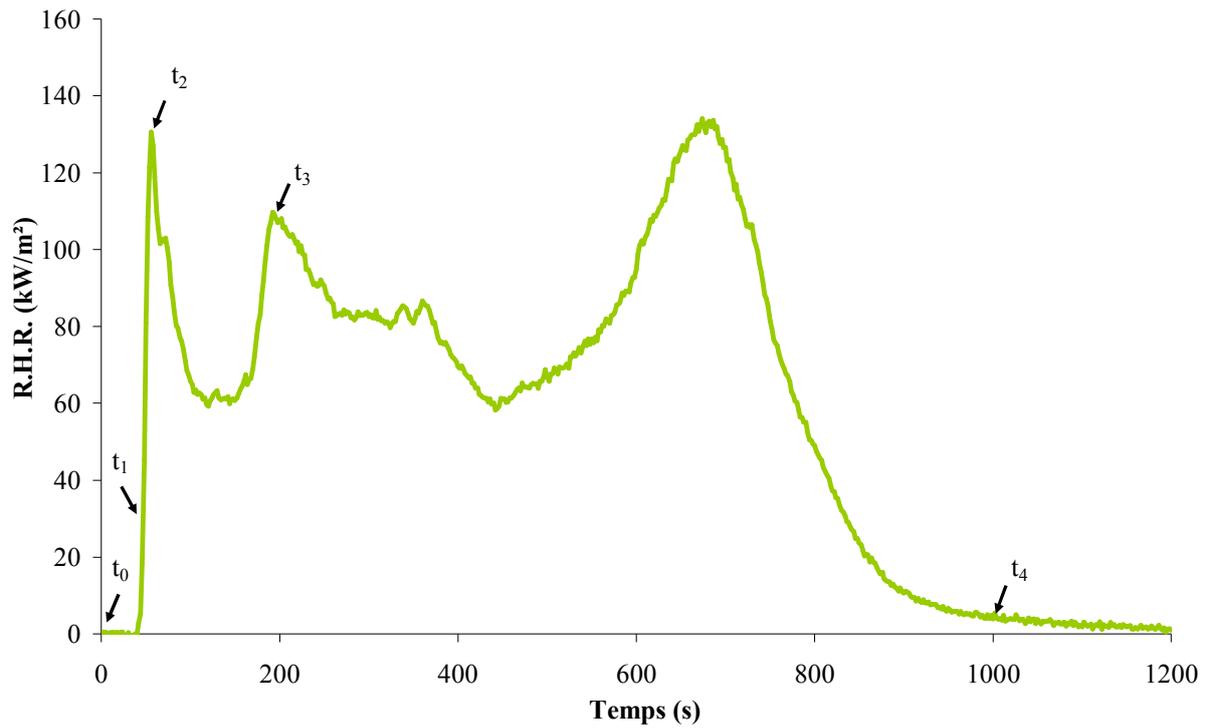


Figure IV - 31 : Temps caractéristiques des étapes "clés" de l'incendie pour la formule PP/PU/AP MCM/mélamine.

La Figure IV - 32 et la Figure IV - 33 présentent les spectres IRTF des différents résidus et la Figure IV - 34 les photos de ces résidus.

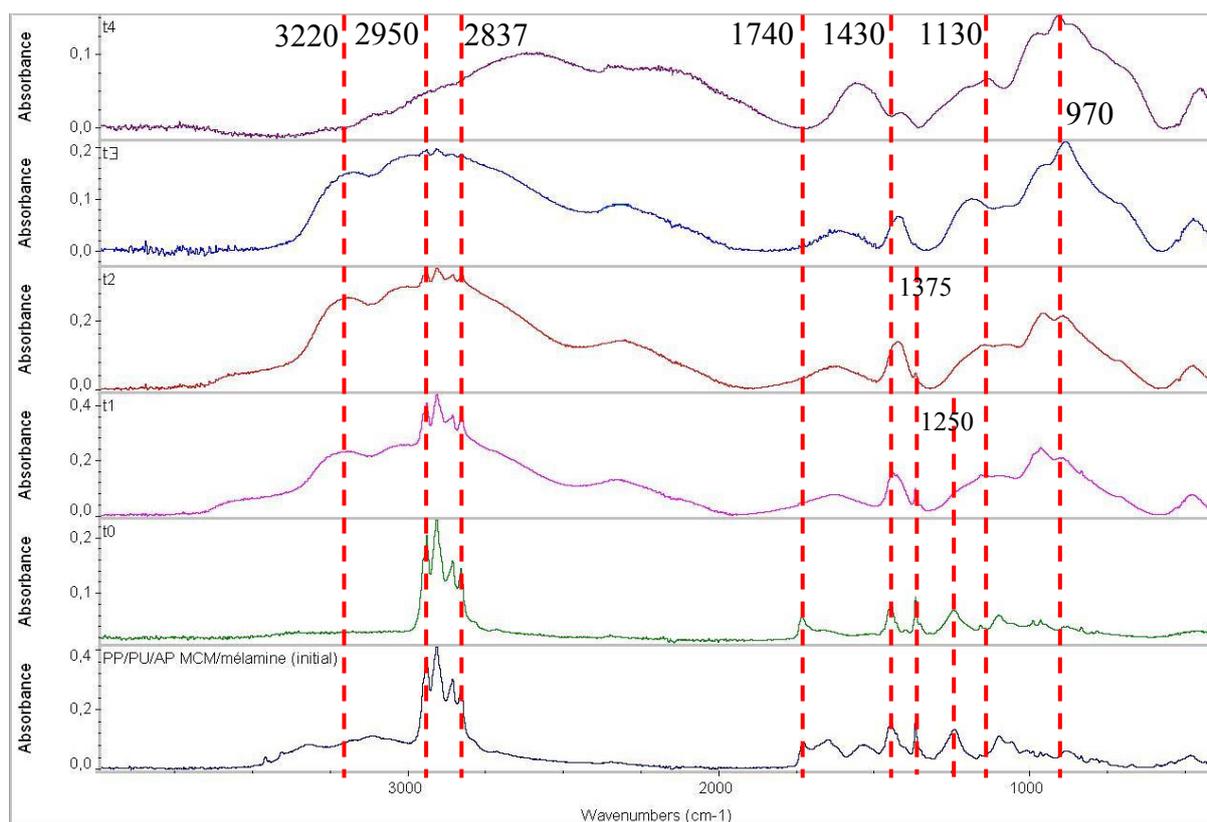


Figure IV - 32 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à différents temps pour la formulation extrudée PP/PU/AP MCM/mélamine (dessus de l'échantillon).

Dès l'ignition (t_1), la structure phosphocarbonée se forme et permet la protection du matériau (large bande dans la région $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$). Les résidus de chaque étape confirme la formation de la protection (Figure IV - 34). Les liaisons mises en jeu dans le "char" sont des liaisons P-O-C ($1100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) et des liaisons C-H (environ 2900 cm^{-1}) sont aussi présentes jusqu'à 250 s. Pour le résidu final, la bande peut être masquée par le large pic. Le système est aromatique à cause de la présence des bandes à environ 1600 et 1430 cm^{-1} .

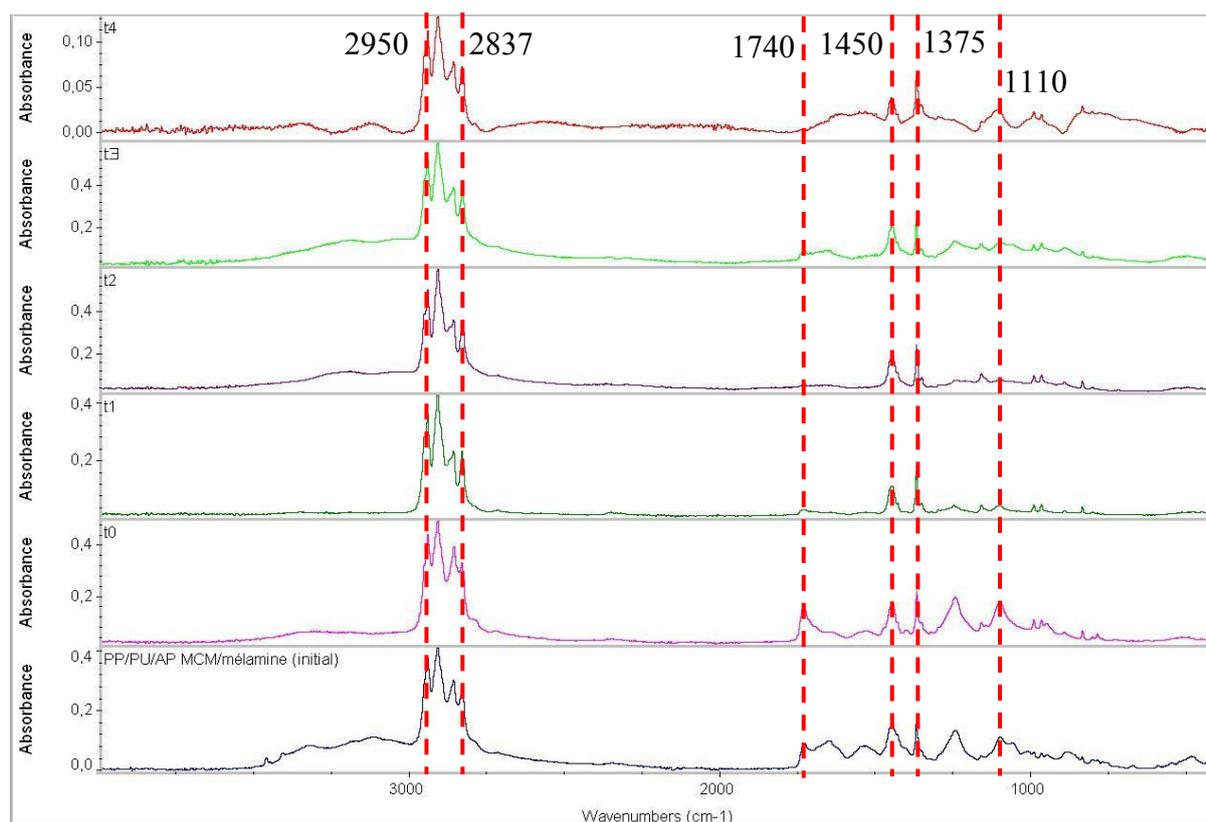


Figure IV - 33 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à différents temps pour la formulation extrudée PP/PU/AP MCM/mélamine (dos de l'échantillon).

La Figure IV - 33 montre que le PP est toujours présent sous le système protecteur : bandes à $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ et à 1450 et 1375 cm^{-1} . Par contre le PU (1740 cm^{-1}), n'est plus présent à t_4 , ce qui n'était pas le cas du système PP/PU/AP 750. Une hypothèse est que le PU doit participer au système de protection dans le cas du mélange PP/PU/AP MCM/mélamine car il s'agit de la source carbonée ; tandis que dans le cas du mélange PP/PU/AP 750 l'enrobage de l'AP 750 joue déjà le rôle de source de carbone, le PU est préservé. Ainsi l'intensité du pic à 1740 cm^{-1} diminue au cours du temps dans le cas du mélange PP/PU/AP MCM/mélamine tandis qu'il reste assez intense dans le cas du mélange PP/PU/AP 750.

La Figure IV - 34 présente les résidus obtenus aux différentes étapes "clés" lors du test au cône calorimètre. Une structure carbonée alvéolaire se forme sur la surface soumise au flux de chaleur et confirme .

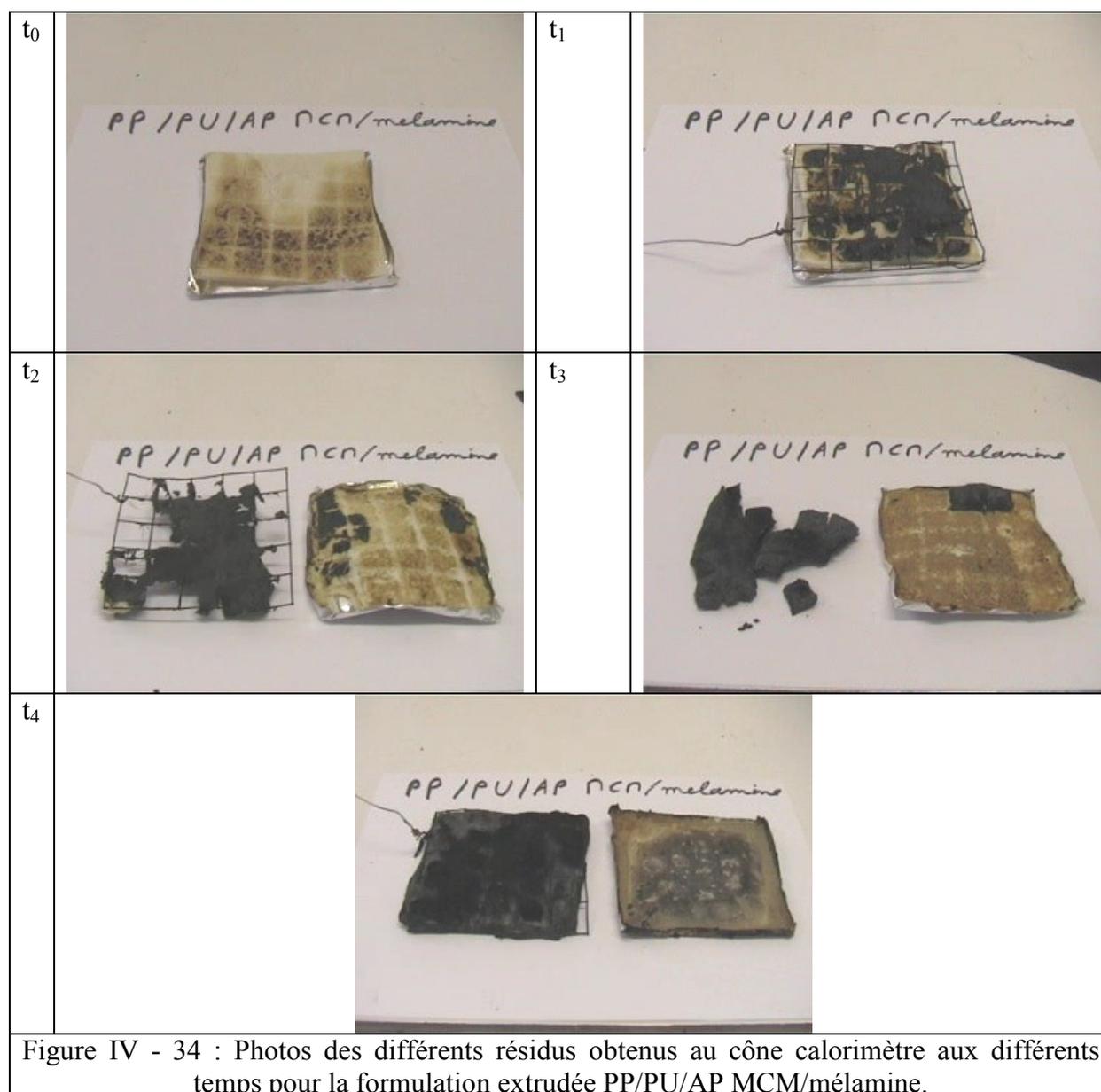


Figure IV - 34 : Photos des différents résidus obtenus au cône calorimètre aux différents temps pour la formulation extrudée PP/PU/AP MCC/mélamine.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage du système PP/PU/AP MCC/mélamine (Figure IV - 35) mettent en évidence qu'avant ignition, la taille des domaines riches en phosphore est plus faible que dans le cas de l'AP 750 (environ 50 à 100 μm). Ce phénomène pourrait être lié à une taille de particule plus faible de l'AP MCC comparé à l'AP 750. Par conséquent, une coalescence ou un agglomérat de particules aura une taille réduite. D'autre part, comme dans le cas de l'AP 750, à partir de t₁ et jusqu'à la fin de l'essai, une structure alvéolaire est obtenue. La taille des alvéoles obtenues à t₁ (après ignition) et t₂ (développement de l'intumescence) est supérieure dans le cas du mélange AP MCC/mélamine. Par conséquent, la protection au feu du matériau sera moins bonne. Ceci est en parfait accord avec les résultats obtenus dans le chapitre 3 : les performances au cône

calorimètre de ce système sont moins bonnes. Le résidu final obtenu pour les deux systèmes présente cependant une structure équivalente.

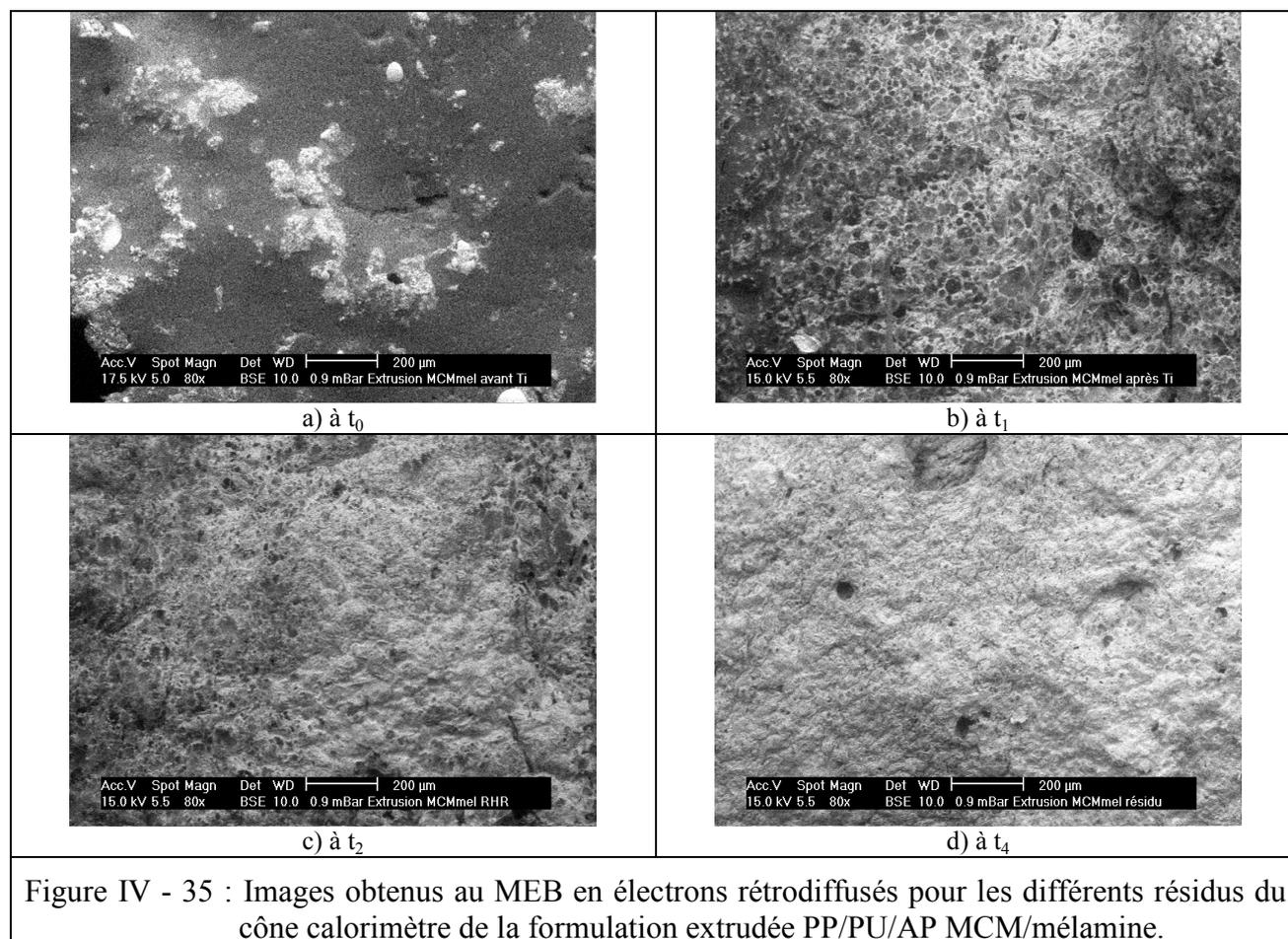


Figure IV - 35 : Images obtenus au MEB en électrons rétrodiffusés pour les différents résidus du cône calorimètre de la formulation extrudée PP/PU/AP MCM/mélaamine.

La Figure IV - 36 présente la courbe de différence de masse. Comme dans le cas du mélange précédent, il est mis en évidence que l'effet antagoniste du PU sur le PP, présent entre 40 et 210 secondes, est fortement limité avec la présence d'AP MCM/mélaamine. Le léger effet antagoniste présent au début est plus important que dans le cas du mélange PP/PU/AP 750. L'hypothèse d'un effet catalytique de l'APP est toujours envisageable. Ainsi une structure protectrice stable thermiquement est formée en 100 s.

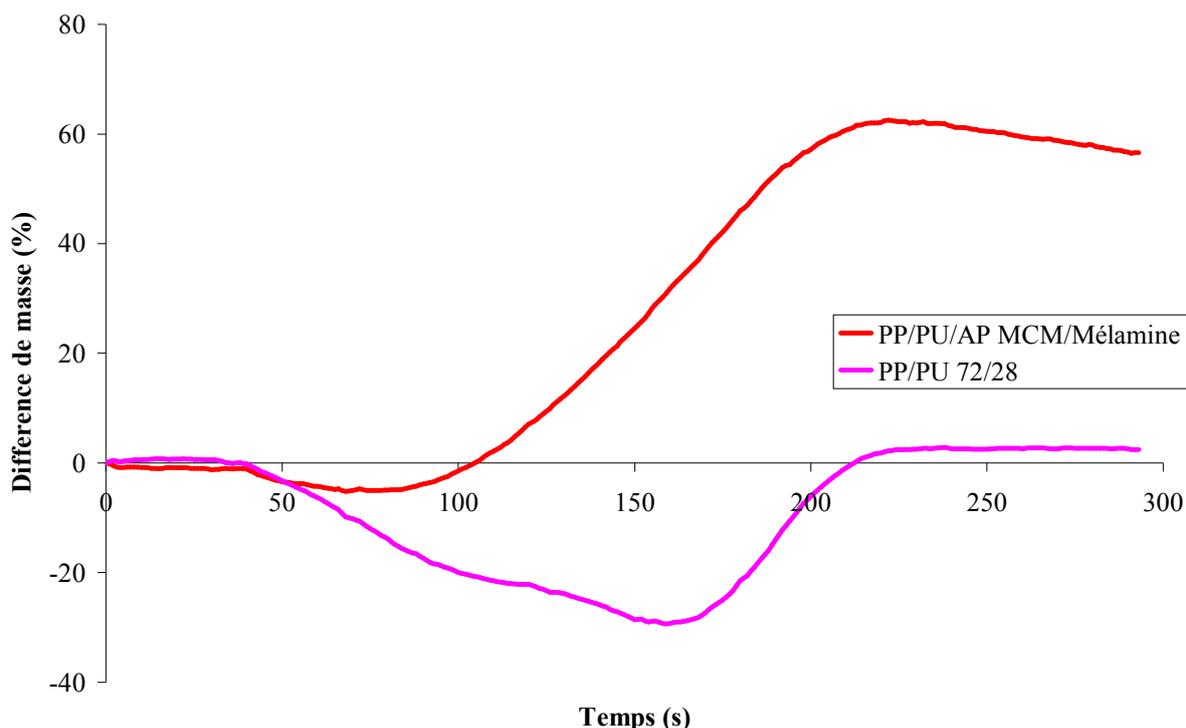


Figure IV - 36 : Courbe de différence de masse pour la formule PP/PU/AP MCM/mélamine.

Pour conclure sur les formules extrudées, il ressort que dans les deux cas retenus une structure expansée phosphocarbonée et azotée est formée. Ce système joue alors le rôle de bouclier protecteur grâce à sa composition et à sa structure alvéolaire. Ainsi le matériau sous-jacent est protégé. Cependant le système basé sur l'AP 750 est plus performant du fait de ces alvéoles de tailles plus faible par rapport au système basé sur le mélange AP MCM/mélamine, mais aussi du fait que l'AP 750 est un système intumescent intrinsèque très performant dans le PP^[6].

2.2.2 Influence du procédé

La Figure IV - 37 présente les différents échantillons vierges pour les trois procédés et les deux formulations PP/PU/AP 750 et PP/PU/AP MCM/mélamine. Dans le cas de l'enduction, le spectre de la face traitée avec le mélange charge/PU est montré ainsi que le spectre de la face non traitée (PP pur). Comme dit dans le chapitre 2, les spectres obtenus sont la superposition des spectres des matières premières utilisées.

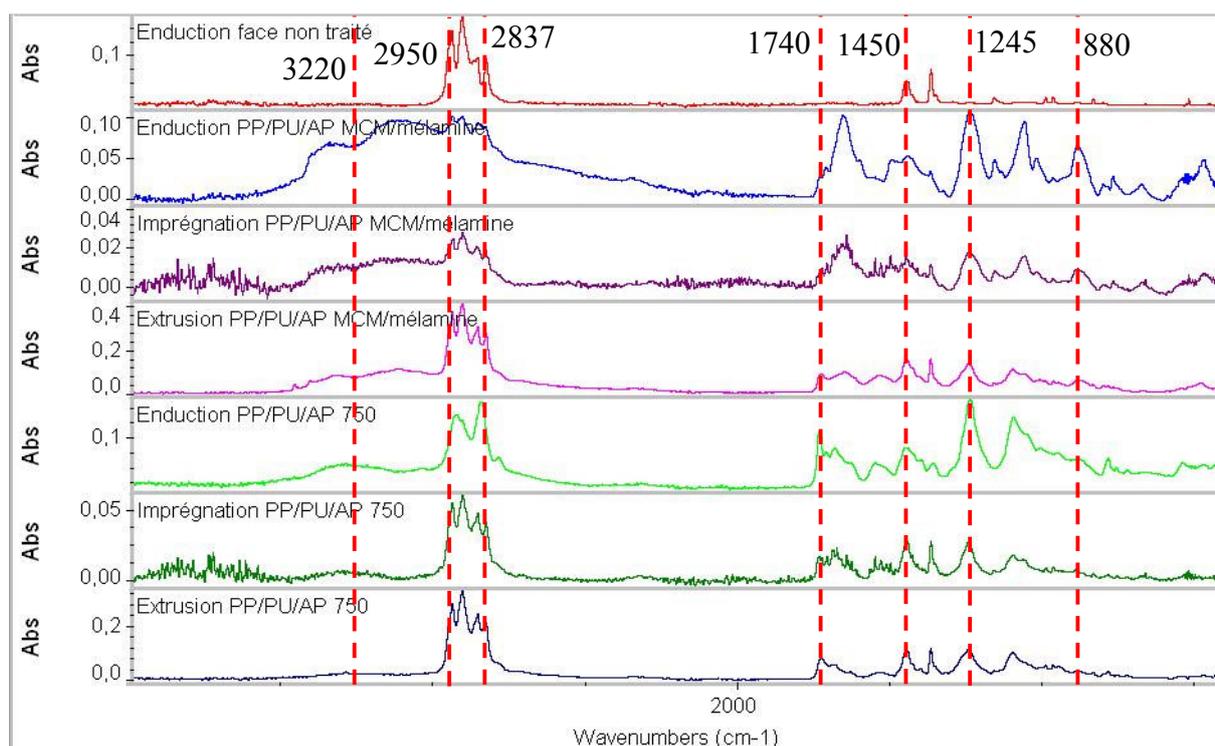


Figure IV - 37 : Spectres IR pour les 3 procédés des échantillons vierges.

La Figure IV - 38 et la Figure IV - 39 présentent les spectres IRTF des différents résidus obtenus à t_0 pour les différents procédés et les deux formulations PP/PU/AP 750 et PP/PU/AP MCM/mélamine (dessus de l'échantillon et dos de l'échantillon). A t_0 , tous les échantillons issus des traitements de surface subissent une rétractation à cause du flux de chaleur ainsi qu'un début de fusion. Les échantillons issus du traitement en masse subissent juste un début de fusion en surface.

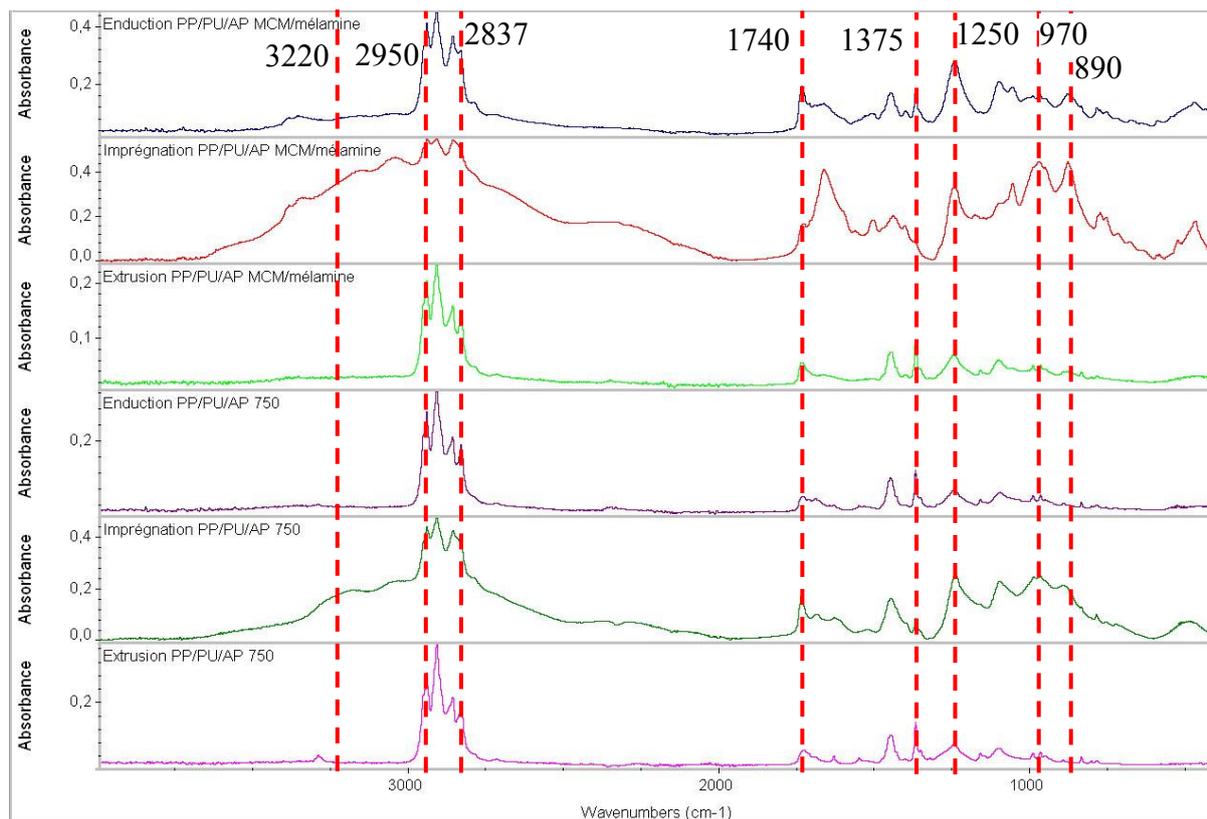


Figure IV - 38 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à t_0 pour les 3 procédés (dessus de l'échantillon).

Il ressort de la Figure IV - 38 que seuls les échantillons imprégnés commencent à réagir : une bande à 970 cm^{-1} apparaît, caractéristique des espèces PO_2 et PO_3 dans des complexes phosphate-carbone. Pour les enductions, dans le cas du dessus de l'échantillon, des bandes apparaissent vers 3300 cm^{-1} et 1740 cm^{-1} . Ceci provient de la rétractation et du début de fusion de l'échantillon : tout se mélange et le PU ainsi que les charges se retrouvent alors aussi en surface. Deux hypothèses sont envisageables : les charges et le PU migrent en surface pour former par la suite le système intumescent ou le PP fond et se retrouve sous l'échantillon.

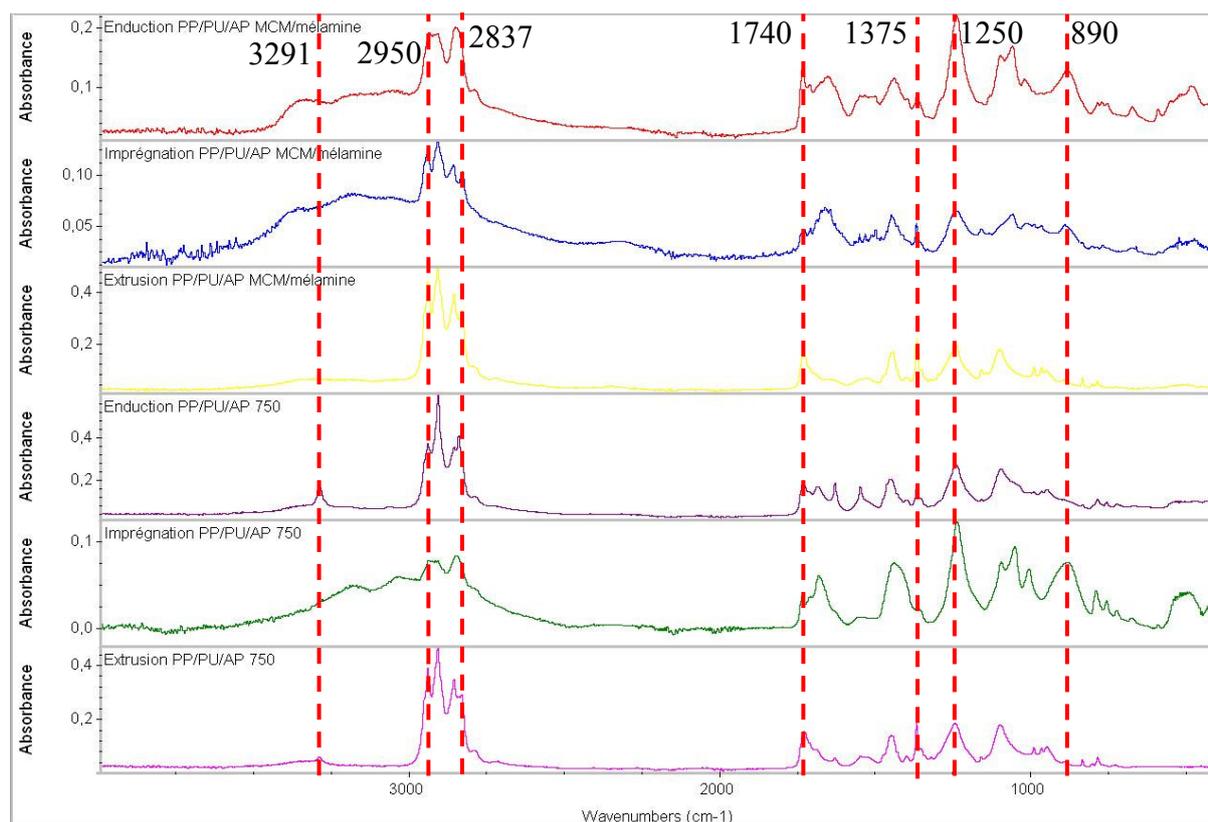


Figure IV - 39 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à t_0 pour les 3 procédés (dos de l'échantillon).

La Figure IV - 39 montre que la dégradation/combustion n'a pas encore atteint le matériau sous-jacent : la bande à 970 cm^{-1} est absente et les bandes dans la région $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ et à 1740 cm^{-1} sont toujours présentes (PP et PU). Ceci est normal car il s'agit du tout début du test au cône calorimètre.

La Figure IV - 40 présente les clichés MEB des résidus à t_0 pour les différents procédés. Une remarque est que l'imprégnation avec le système PU/AP MCM/mélamine permet de protéger de façon plus efficace que le système PU/AP 750 : les fibres sont encore visibles bien que le système se soit rétracté et commencé à fondre. Sinon dans tous les cas des zones riches en phosphore sont présentes.

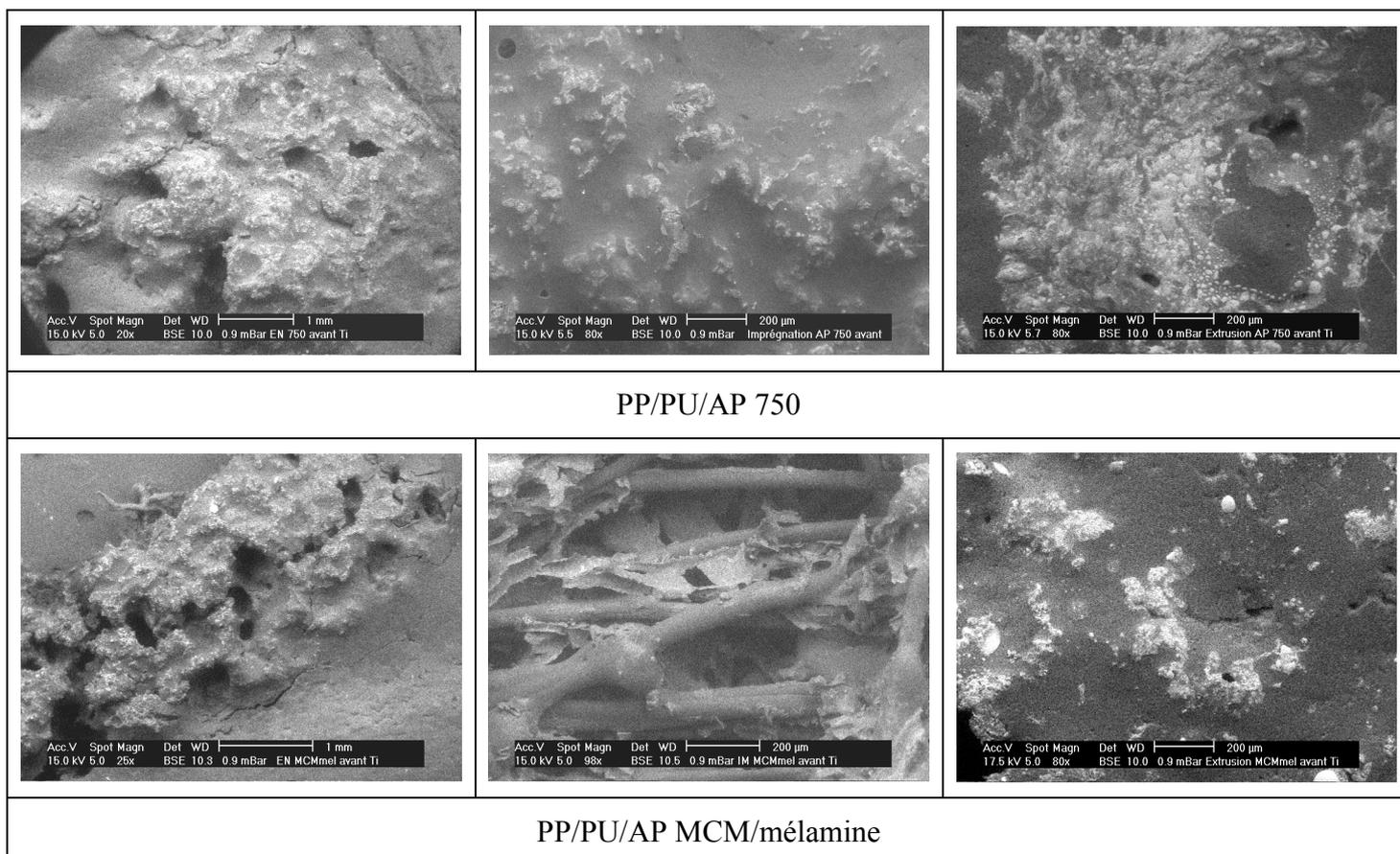


Figure IV - 40 : Images obtenus au MEB en électrons rétrodiffusés pour les résidus à t_0 du cône calorimètre (droite = extrusion, milieu = imprégné, gauche = enduit).

La Figure IV - 41 et la Figure IV - 42 présentent les spectres IRTF des différents résidus obtenus à t_1 pour les différents procédés et les deux formulations PP/PU/AP 750 et PP/PU/AP MCM/mélamine (dessus de l'échantillon et dos de l'échantillon). A t_1 , tous les échantillons (traitements de surface et en masse) continuent leur phase de fusion.

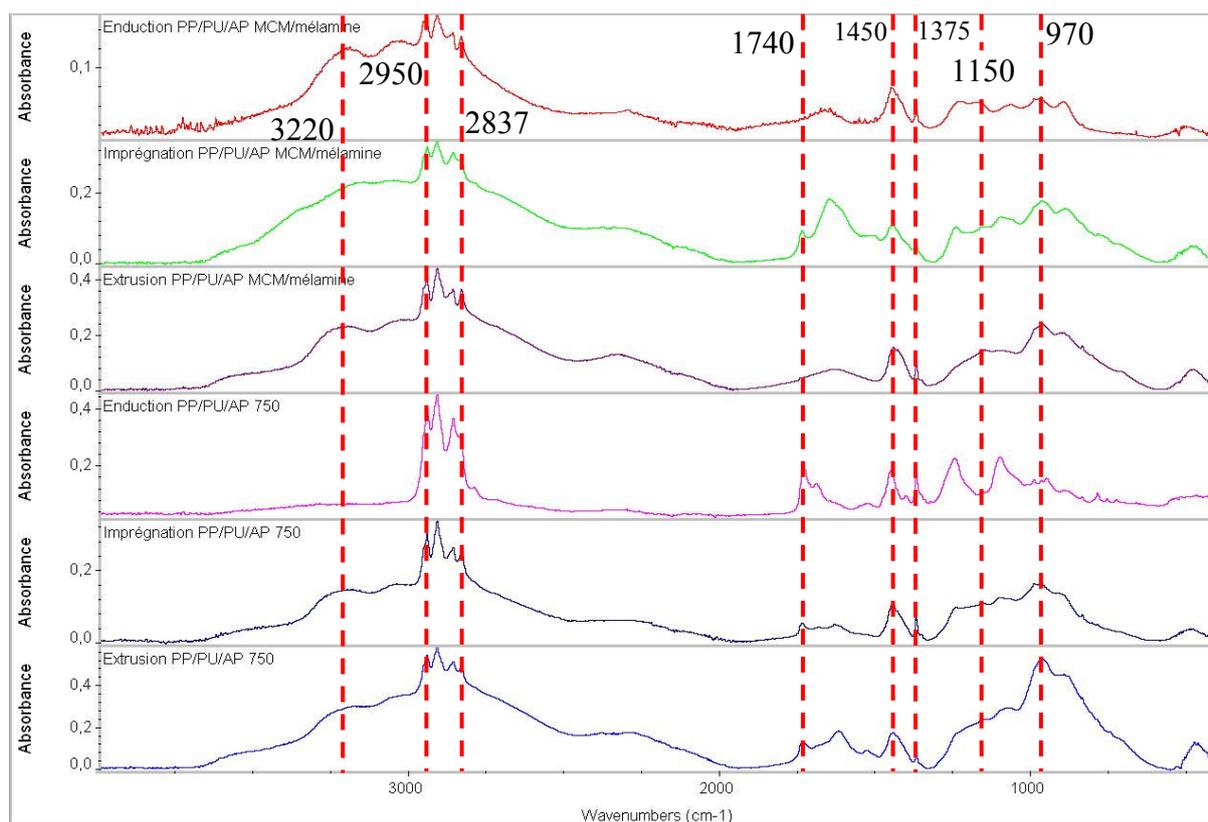


Figure IV - 41 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à t_1 pour les 3 procédés (dessus de l'échantillon).

Il ressort des deux figures qu'en surface des échantillons la réaction formant la protection est en place : une bande à 970 et dans certains cas à 1150 cm^{-1} sont présentes et caractérisent respectivement des espèces PO_2 et PO_3 dans des complexes phosphate-carbone et des liaisons P-O-C. La formation en surface d'une structure phosphocarbonée permet de protéger le matériau sous-jacent : les bandes caractéristiques du PP et du PU sont toujours présentes sur les deux figures (région de 2800 à 3000 cm^{-1} et vers 1740 cm^{-1}). Nous pouvons remarquer que cette réaction formant la protection semble peu avancée dans le cas de l'enduction avec le mélange PU/AP 750 en comparaison avec l'enduction issue du mélange PU/AP MCM/mélamine (spectre IRTF du système enduit PU/AP 750 (Figure IV - 41) très proche de celui de l'échantillon vierge (Figure IV - 37)). Le système semble nécessiter plus de temps pour pouvoir se mettre en place.

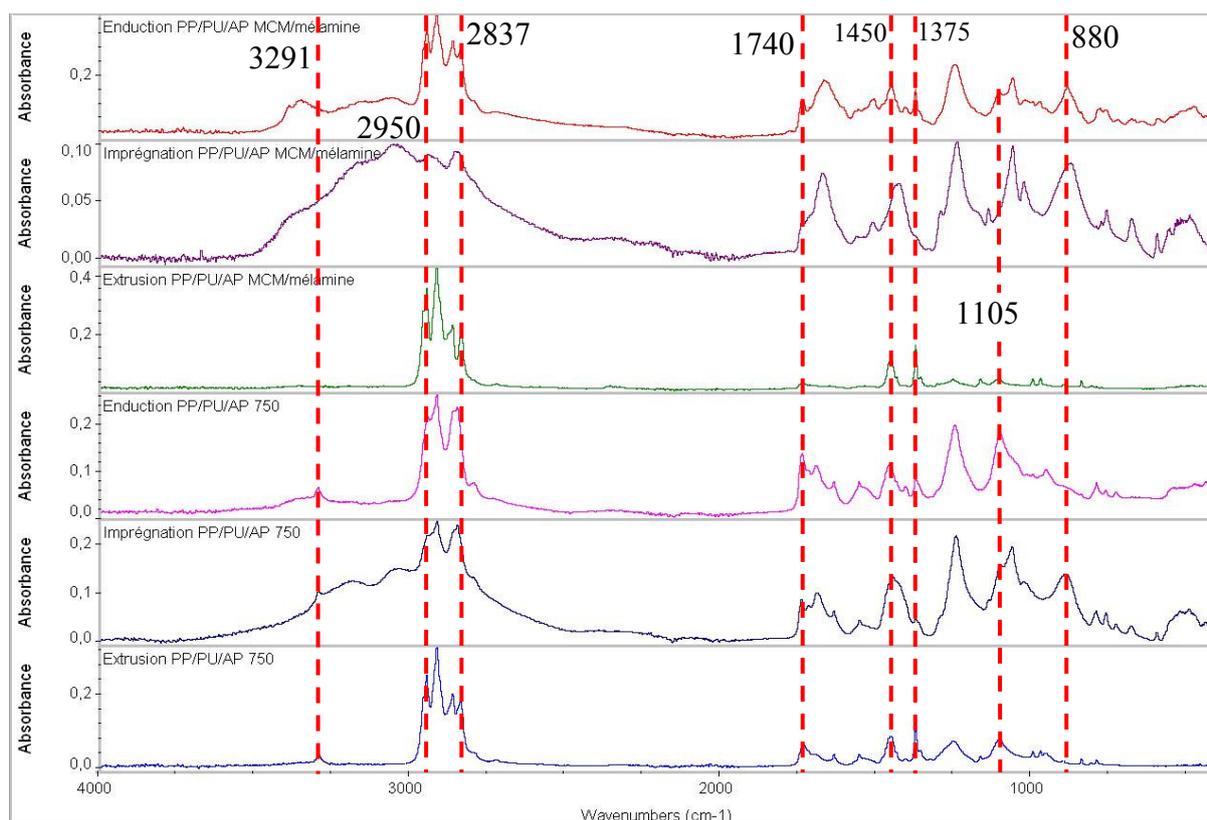
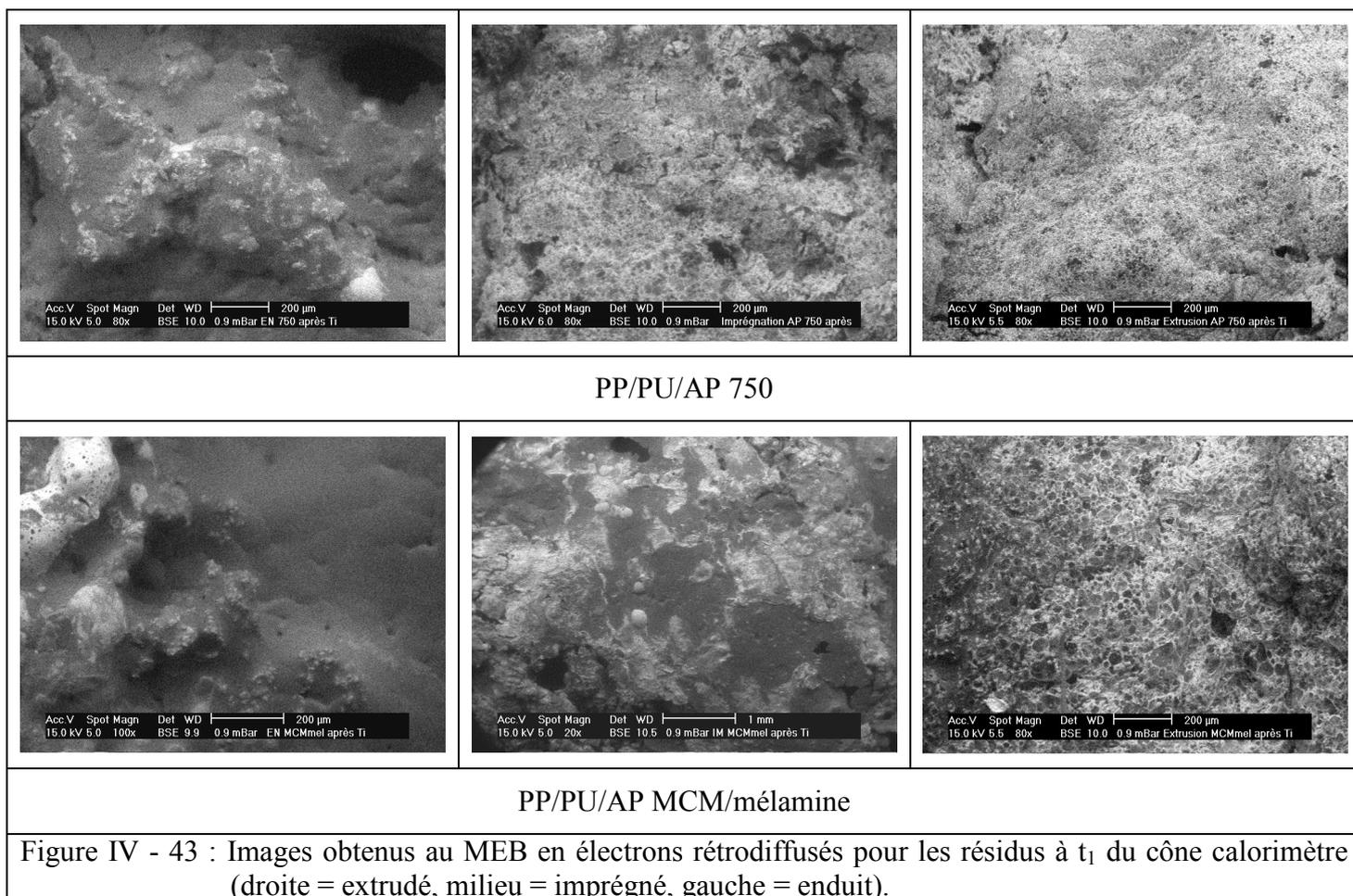


Figure IV - 42 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à t_1 pour les 3 procédés (dos de l'échantillon).

La Figure IV - 43 présente les clichés MEB des résidus à t_1 pour les trois procédés. Une remarque est que l'imprégnation et l'extrusion ont leur structure intumescence bien développée (large zone riche en phosphore), par contre l'enduction a des zones riches en phosphore plus restreintes : le système intumescent n'est pas encore suffisamment développé.



La Figure IV - 44 et la Figure IV - 45 présentent les spectres IRTF des différents résidus obtenus à t_2 pour les différents procédés et les deux formulations PP/PU/AP 750 et PP/PU/AP MCM/mélamine (dessus de l'échantillon et dos de l'échantillon). A t_2 , tous les échantillons (traitements de surface et en masse) sont en cours de dégradation/combustion.

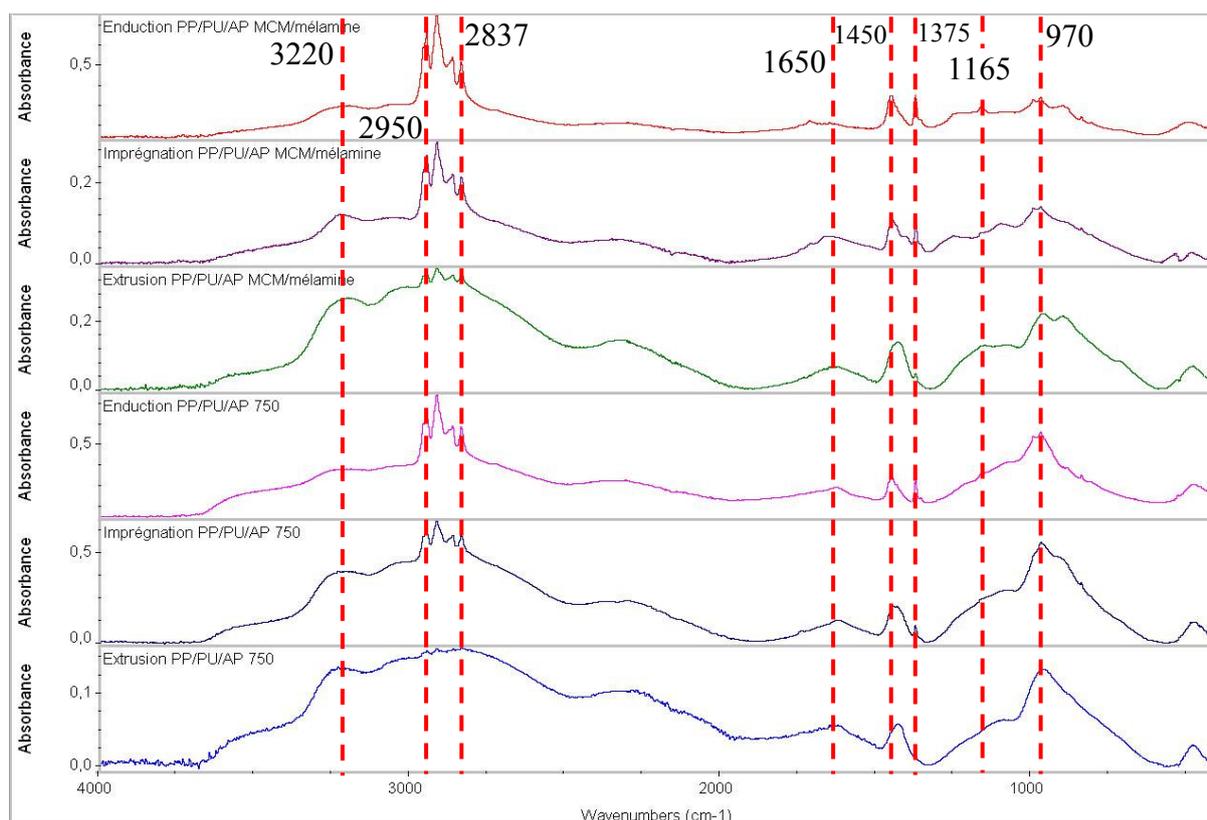


Figure IV - 44 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à t_2 pour les 3 procédés (dessus de l'échantillon).

Les deux figures montrent qu'à la surface des échantillons la formation d'une structure phosphocarbonée a été mise en place : bandes à 1165 et 970 cm^{-1} . Cette structure permet de stabiliser le PP (bande vers 2800 – 3000, 1455 et 1375 cm^{-1}). De plus la structure est aromatique (bande vers 1650 cm^{-1}). Au niveau du matériau sous-jacent, les bandes caractéristiques du PP sont toujours présents : le matériau est protégé.

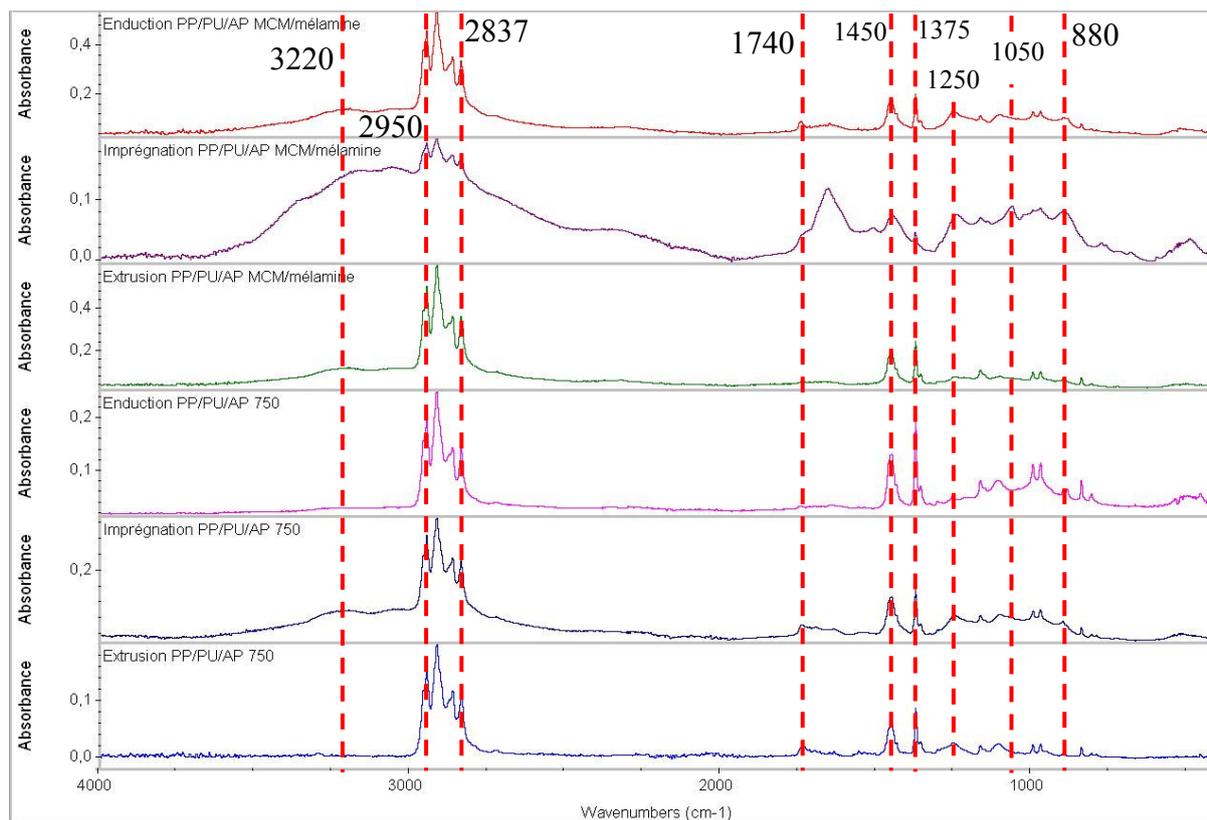
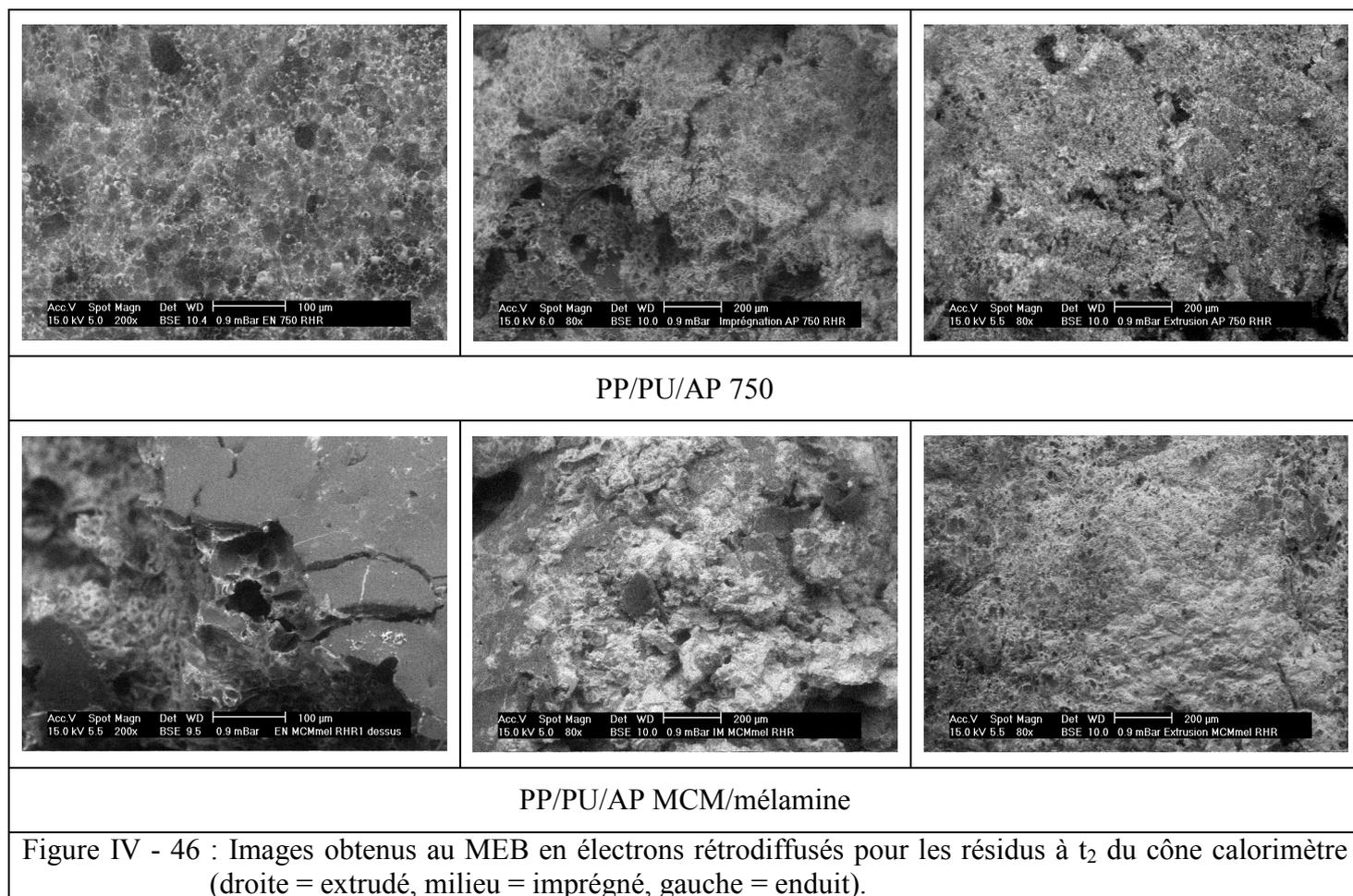


Figure IV - 45 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à t_2 pour les 3 procédés (dos de l'échantillon).

La Figure IV - 46 présente les clichés MEB des résidus à t_2 pour les trois procédés. Les clichés confirment les résultats obtenus en IRTF : en surface le système intumescent est en place. Ce système est riche en phosphore et est alvéolaire.



La Figure IV - 47 et la Figure IV - 48 présentent les spectres IRTF des différents résidus obtenus à t_3 pour les différents procédés et les deux formulations PP/PU/AP 750 et PP/PU/AP MCM/mélamine (dessus de l'échantillon et dos de l'échantillon). A t_3 , tous les échantillons (traitements de surface et en masse) ont leur structure intumescence développée.

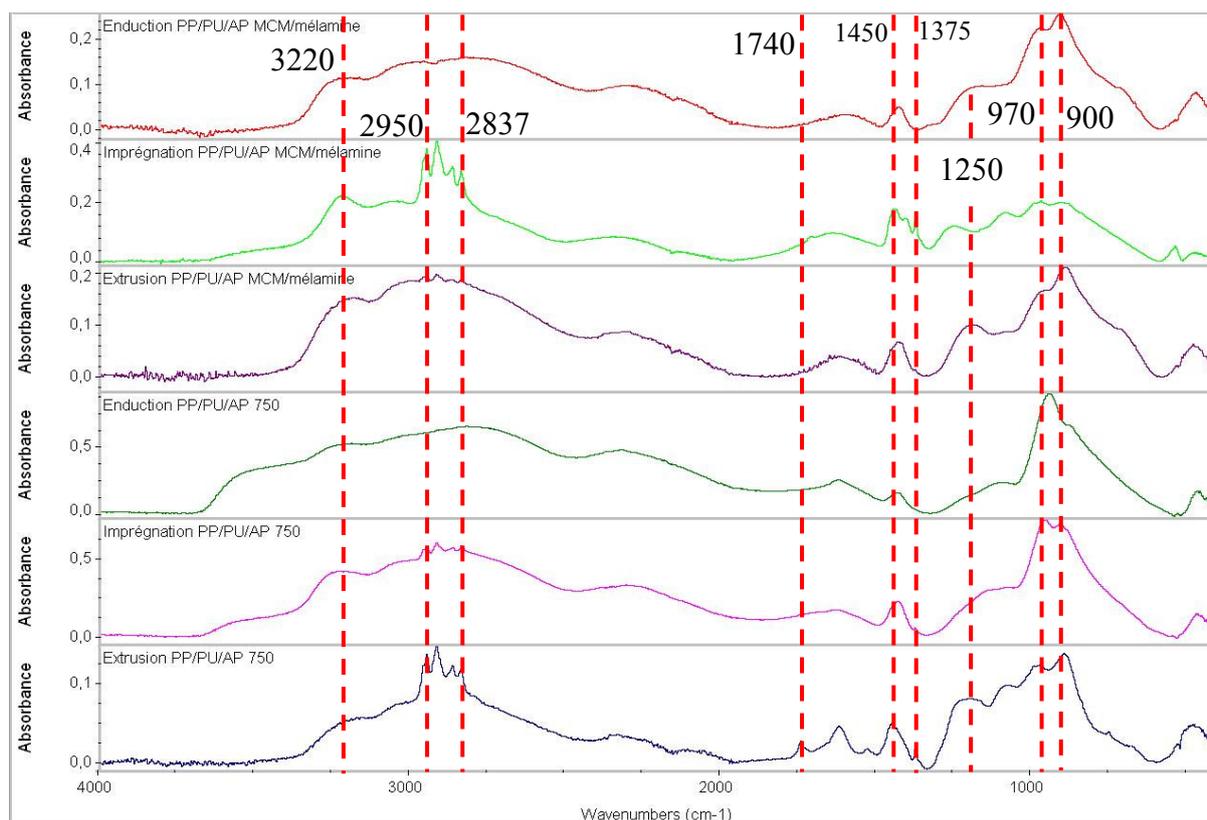


Figure IV - 47 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à t_3 pour les 3 procédés (dessus de l'échantillon).

L'imprégnation et l'extrusion ont une structure phosphocarbonée en surface (bande à 900 et 1250 cm^{-1}) qui permet de stabiliser le PP (bande à $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$). Ainsi le matériau sous-jacent est toujours protégé : bande du PP présente et bande du PU (1740 cm^{-1}). Le système protecteur est de plus aromatique (bande vers 1600 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$) et bande vers 1430 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{C}-$)). En ce qui concerne l'enduction, il n'y a plus de matériau sous-jacent : tout a réagi pour former la structure intumescente. Cette structure peut avoir stabilisé le PP mais les bandes d'absorption sont masquées dans la large bande à 2900 cm^{-1} (bande O-H).

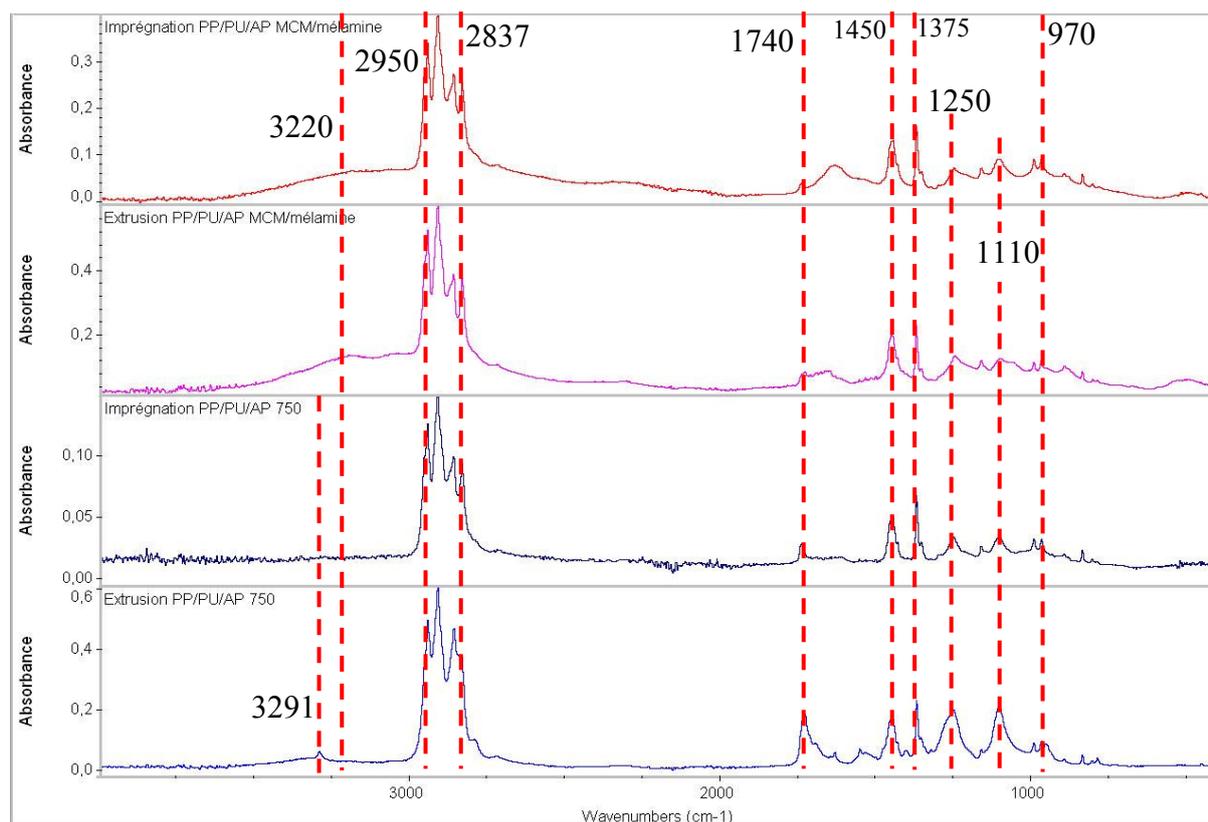


Figure IV - 48 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à t_3 pour les 3 procédés (dos de l'échantillon).

La Figure IV - 49 et la Figure IV - 50 présentent les spectres IRTF des différents résidus obtenus à t_4 pour les différents procédés et les deux formulations PP/PU/AP 750 et PP/PU/AP MCM/mélamine (dessus de l'échantillon et dos de l'échantillon). A t_4 , tous les échantillons (traitements de surface et en masse) ont leur structure intumescence qui commence à se dégrader.

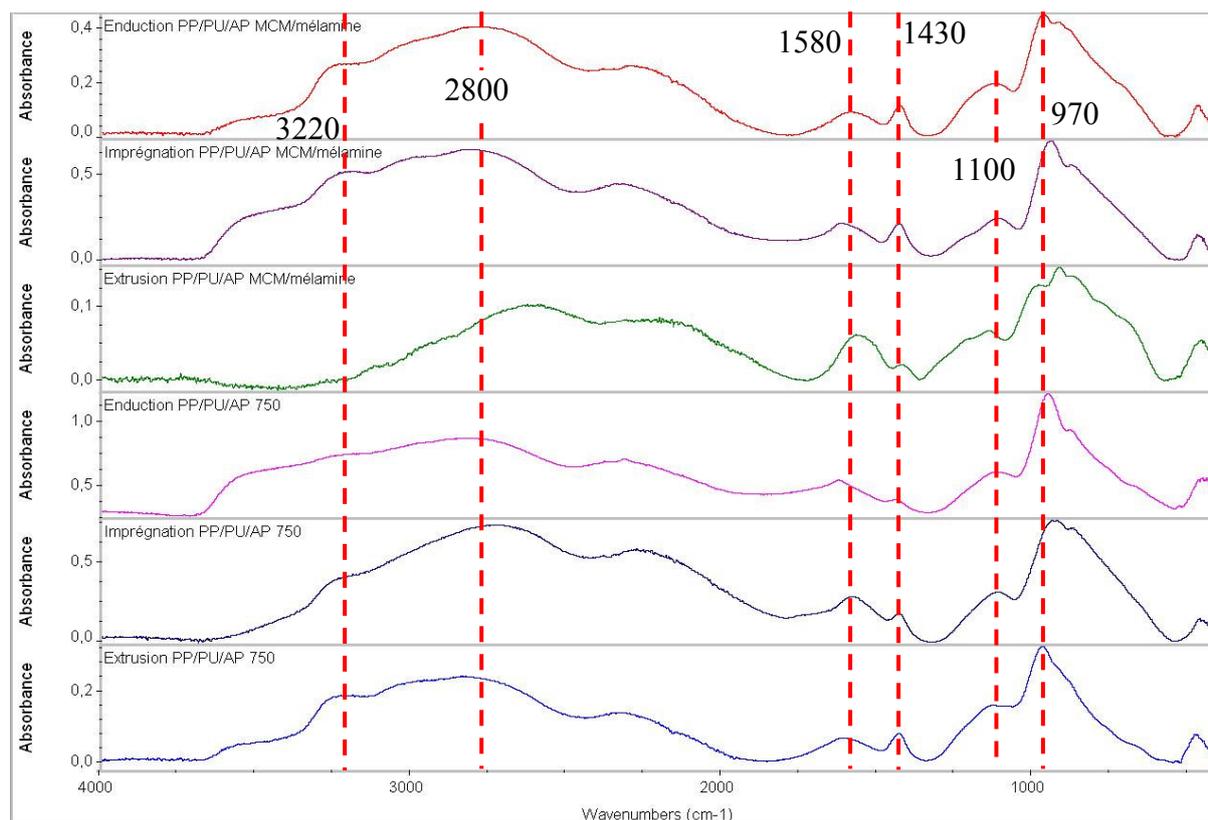


Figure IV - 49 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à t_4 pour les 3 procédés (dessus de l'échantillon).

Tous les échantillons ont une structure phosphocarbonée qui est présente en surface : bandes à 1100 et 970 cm^{-1} (liaisons P-O-C et espèces PO_2 et PO_3 dans des complexes phosphate-carbone). De plus la structure formée est aromatique : bande à environ 1600 cm^{-1} (liaisons C=C et/ou C=N) et bande à 1430 cm^{-1} (liaisons $-\text{CH}=\text{C}-$). A 2800 cm^{-1} , la large bande d'absorption caractérise les groupes PO-H. Cependant, seule l'extrusion permet de maintenir le matériau sous-jacent intacte (Figure IV - 50) : bande du PP (2800 – 3000, 1450 et 1375 cm^{-1}). Le système PP/PU/AP MCM/mélamine n'a plus de trace de PU (bande à 1740 cm^{-1}) par rapport au système PP/PU/AP 750. Ceci provient du fait que le PU doit participer au système intumescent dans le cas PP/PU/AP MCM/mélamine car le PU est la source carbonée, alors que dans le cas PP/PU/AP 750 la source carbonée est le PU mais surtout l'enrobage de la charge. Ainsi le PU est préservé.

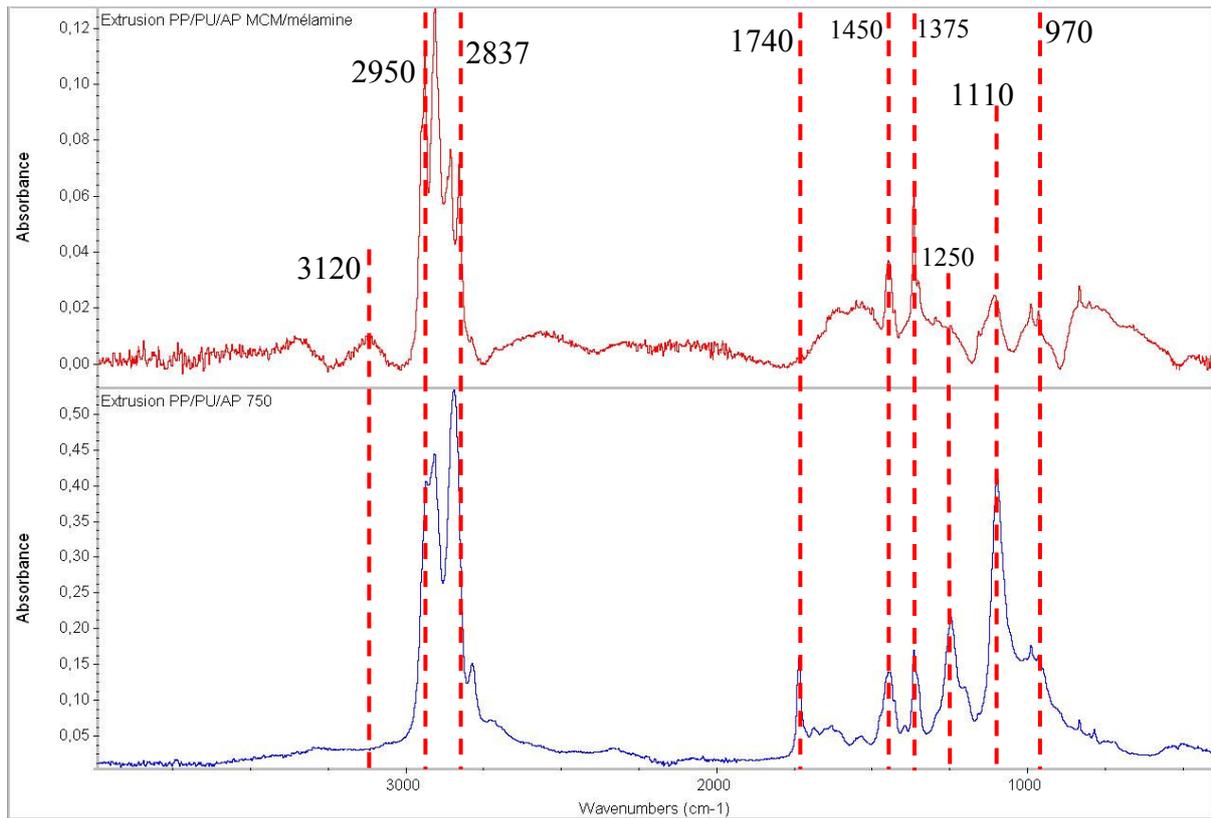
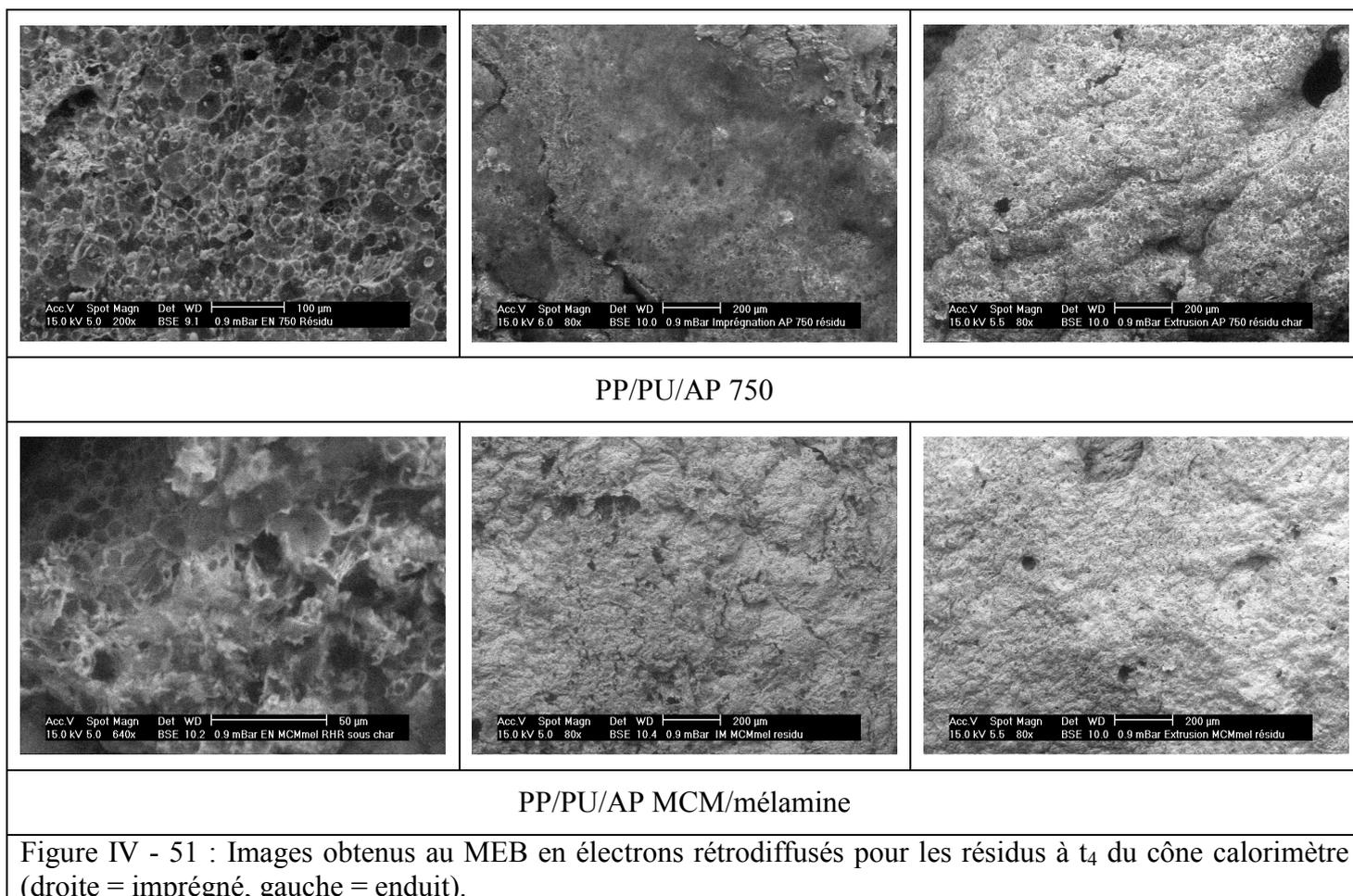


Figure IV - 50 : Spectres IR des différents résidus obtenus au cône calorimètre à t_4 pour les 3 procédés (dos de l'échantillon).

La Figure IV - 51 présente les clichés MEB des résidus à t_4 pour les trois procédés. Les clichés confirment les résultats obtenus en IRTF : en surface le système intumescent est en place. Ce système est riche en phosphore et est alvéolaire.



En ce qui concerne les différents traitements, les clichés MEB et les spectres IRTF montrent la formation d'une structure phosphocarbonée alvéolaire au cours de la combustion/dégradation. Ainsi le matériau sous-jacent est protégé. Les imprégnations permettent de former rapidement le système intumescent (à t_0) et permettent une protection du matériau sous-jacent jusqu'à t_3 . Dans le cas de l'enduction, le système intumescent commence à se former à partir de t_1 . La protection du matériau sous-jacent est efficace jusqu'à t_2 . Quant à l'extrusion, le système intumescent se forme à t_1 , et permet une protection du matériau sous-jacent jusqu'à t_4 . Ainsi l'enduction est le système le moins performant par rapport à l'imprégnation. L'extrusion permet d'avoir les meilleures performances. Ces observations confirment les résultats obtenus au chapitre 3 : les enductions testées au cône calorimètre (face non enduite testée) ont des performances moindres que les imprégnations. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les extrusions.

2.2.3 Influence du test

La Figure IV - 52 et la Figure IV - 53 présentent les spectres IRTF des différents résidus obtenus avec les différents tests "feu" pour les formulations PP/PU/AP MCM/mélamine et PP/PU/AP 750 avec les divers procédés.

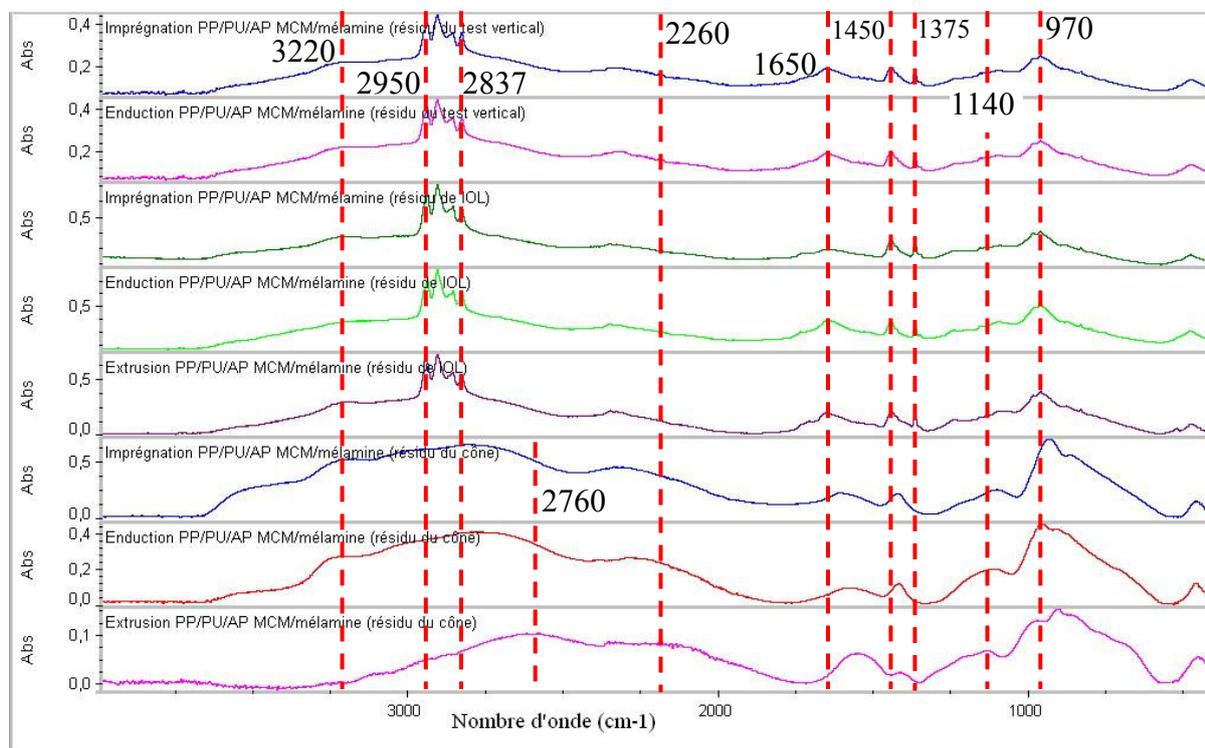


Figure IV - 52 : Spectres IR des résidus finaux obtenus avec les différents tests et pour les différents procédés de la formulation PP/PU/AP MCM/mélamine.

En première remarque, nous pouvons constater que quelque soit la formulation les spectres IRTF sont très proches. Deux types de résidu sont présents : ceux des tests d'IOL et de test vertical et ceux du cône. Dans le cas de l'IOL et du test vertical, les bandes caractérisant les liaisons C-H (environ 2900 cm^{-1}) et les liaisons P-O-C (environ 1200 et 900 cm^{-1}) sont présentes. Pour les résidus du cône calorimètre, les bandes des liaisons P-O-C sont toujours présentes mais celles des liaisons C-H sont absentes. Les liaisons P-O-C sont caractéristiques de la structure protectrice et la présence des liaisons C-H montre une différence de comportement entre les tests verticaux et horizontaux. La différence entre les tests verticaux (IOL et test hybride) et le test horizontal (cône calorimètre) est due à la procédure des tests. En effet, dans le cas des tests verticaux, l'application de la source de chaleur n'est que provisoire tandis que pour le test horizontal utilisé elle est permanente. Ainsi dans le premier cas, le système de protection se met en place et lorsque la source de chaleur est ôtée la protection n'est plus soumise au flux de chaleur. Pour le test horizontal, le flux de chaleur est

présent en permanence et la protection mise en place continue à jouer son rôle mais se dégrade aussi. Ceci peut expliquer la disparition des bandes dues aux liaisons C-H pour le cas des résidus finaux du cône calorimètre.

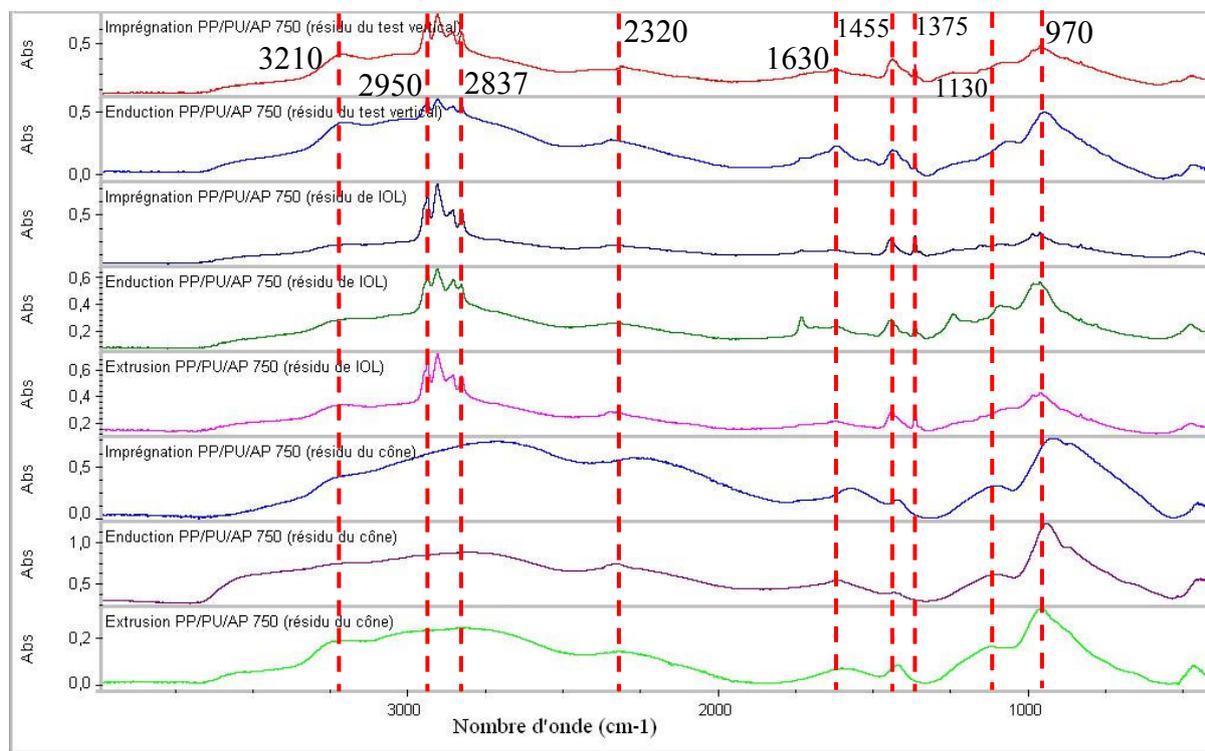


Figure IV - 53 : Spectres IR des résidus finaux obtenus avec les différents tests et pour les différents procédés de la formulation PP/PU/AP 750.

3 CONCLUSION

Dans cette dernière partie, la compréhension des performances retard au feu a été abordée. Deux systèmes intumescent ont été étudiés : PP/PU/AP 750 et PP/PU/AP MCM/méla mine. Tout d'abord, il a été montré que l'AP MCM en mélange avec la méla mine permet d'avoir une réaction formant un bouclier protecteur. Il en est de même pour l'AP 750. Ce bouclier permet une isolation de la chaleur par sa composition (phosphocarbonée et azotée) et par sa structure alvéolaire. Ainsi, dans la matrice polymère, ces charges permettent d'apporter une protection. Une structure expansée alvéolaire phosphocarbonée se forme aussi et joue le rôle de bouclier protecteur quelque soit la formulation intumescente et le procédé. Une différence de comportement est mise en évidence suivant le type de procédé. L'extrusion permet d'avoir une protection durable. L'imprégnation apporte une protection rapide mais qui dure moins que l'extrusion. L'enduction est le procédé qui apporte le moins de protection.

1. Specialchem. <http://www.specialchem.com>.
2. Horacek, H. and W. Grabner, *Nitrogen-based flame retardants for nitrogen-containing polymers*. Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia, 1993. **74**(4th Meeting on Fire Retardant Polymers, 1992): p. 271-6.
3. Bugajny, M., S. Bourbigot, M. LeBras, and R. Delobel, *The origin and nature of flame retardance in EVA containing Hostaflam AP750*. Polymer International, 1999. **48**(4): p. 264-270.
4. McKee, D.W., C.L. Spiro, and E.J. Lamby, *The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives*. Carbon, 1984. **22**(3): p. 285-90.
5. Bugajny, M., *Etude spectrochimique d'un nouveau système intumescent retardateur de flamme*, in *Diplôme d'études approfondies*. 1997: USTL, Lille.
6. Morice, L., S. Bourbigot, and J.M. Leroy, *Heat transfer study of PP based intumescent systems during combustion*. Journal of Fire Sciences, 1997. **15**(5): p. 358-374.

CHAPITRE 5

PROPRIETES MECANIQUES

SOMMAIRE

1	ANALYSES DES PROPRIETES MECANIQUES	199
1.1	RESISTANCE A LA TRACTION ET ALLONGEMENT	199
1.2	RESISTANCE A LA DECHIRURE ET LONGUEUR DE FLEXION	201
2	RESULTATS	203
2.1	TRAITEMENT DE SURFACE	203
2.2	TRAITEMENT EN MASSE	206
3	CONCLUSION	208

Certes, les traitements de surface et en masse modifient les propriétés retard au feu (chapitre 4), mais d'autres propriétés peuvent être affectées : par exemple les propriétés mécaniques. Or, les utilisateurs finaux souhaitent avoir les mêmes propriétés que le matériau initial tout en améliorant les performances retard au feu.

En effet, les propriétés mécaniques sont importantes pour l'utilisation finale. Le matériau doit garder au moins ces caractéristiques mécaniques. Si l'ignifugation est optimale mais que le matériau devient fragile, son utilisation en sera impossible. Un non-tissé doit garder sa souplesse initiale ainsi que sa résistance au déchirement et à la rupture. Ainsi les traitements de surface utilisés (enduction d'envers et imprégnation) et le traitement en masse (extrusion) pour ignifuger le PP doivent permettre de conserver ces propriétés mécaniques.

Ainsi, les propriétés mécaniques ont été évaluées afin de caractériser l'influence des différents procédés et des additifs sur les propriétés mécaniques du PP. Différentes méthodes ont été utilisées dans le but de caractériser les non-tissés mais aussi les échantillons massifs.

1 ANALYSES DES PROPRIETES MECANIQUES

1.1 RESISTANCE A LA TRACTION ET ALLONGEMENT

Pour les échantillons traités en surface (non-tissés enduits et imprégnés) la norme ISO EN 9073-3 est utilisée. Des échantillons de 230 x 50 mm² sont testés sur une machine de traction MTS 10/ME de la société MTS System Corporation. Une vitesse de 100 mm/min est utilisée et la longueur utile du test est de 200 mm. Le sens machine (sens de production du non-tissé) et le sens travers (perpendiculaire au sens de production) ont été testés.

La Figure V - 1 présente un exemple de courbe obtenu au cours du test de traction sur un échantillon de non-tissé. Plusieurs points sont repérés par le logiciel qui gère la machine de traction et dans notre cas seul le point E est utilisé. Il s'agit du point de rupture qui nous donne la force à rupture maximum et l'élongation à rupture maximum.

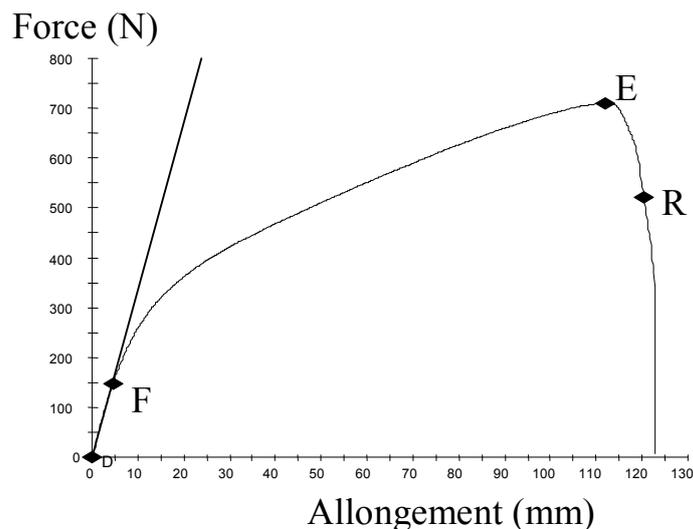


Figure V - 1 : Courbe de test de traction obtenu.

En ce qui concerne les échantillons extrudés, nous utilisons des éprouvettes haltères ($70 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$). Un fraisage est réalisé dans la partie médiane afin de localiser la striction au centre de celle-ci et d'éviter les risques de bandes de cisaillement macroscopiques lors de la traction. Comme nous utilisons une technique vidéométrique^[1], sept taches d'encre noir indélébile sont appliquées sur la plus grande face de l'éprouvette, selon la géométrie représentée en Figure V - 2. Cinq de ces taches sont alignées selon la direction axiale x_3 de l'éprouvette, les deux autres étant alignées avec la tache centrale de l'ensemble précédent selon la direction transversale x_1 .

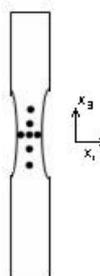


Figure V - 2 : Eprouvette de traction marquée de sept taches.

Les essais de traction sont réalisés sur une machine de traction universelle hydraulique MTS 810. Le dispositif d'extensométrie est une déclinaison du système VidéoTractionTM. L'évolution des sept taches de l'éprouvette est suivie en temps réel par une caméra. Les variations de distance entre les taches donnent ainsi accès aux déformations. La vitesse de déformation vraie est gardée constante à $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

1.2 RESISTANCE A LA DECHIRURE ET LONGUEUR DE FLEXION

Ces deux tests ne concernent que les échantillons de non-tissés traités en surface (enductions d'envers et imprégnations). Le sens machine (sens de production du non-tissé) et le sens travers (perpendiculaire au sens de production) ont été testés.

Pour mesurer la résistance à la déchirure la norme EDANA 70.4-99 est utilisée. Un échantillon de $150 \times 75 \text{ mm}^2$ est préparé et une entaille de 10 mm est faite. Un gabarit est utilisé pour mettre l'emplacement des mors et de l'entaille (Figure V - 3). Une machine à traction est utilisée, la même que pour les tests de traction, et la vitesse du test est de 100 mm/min.

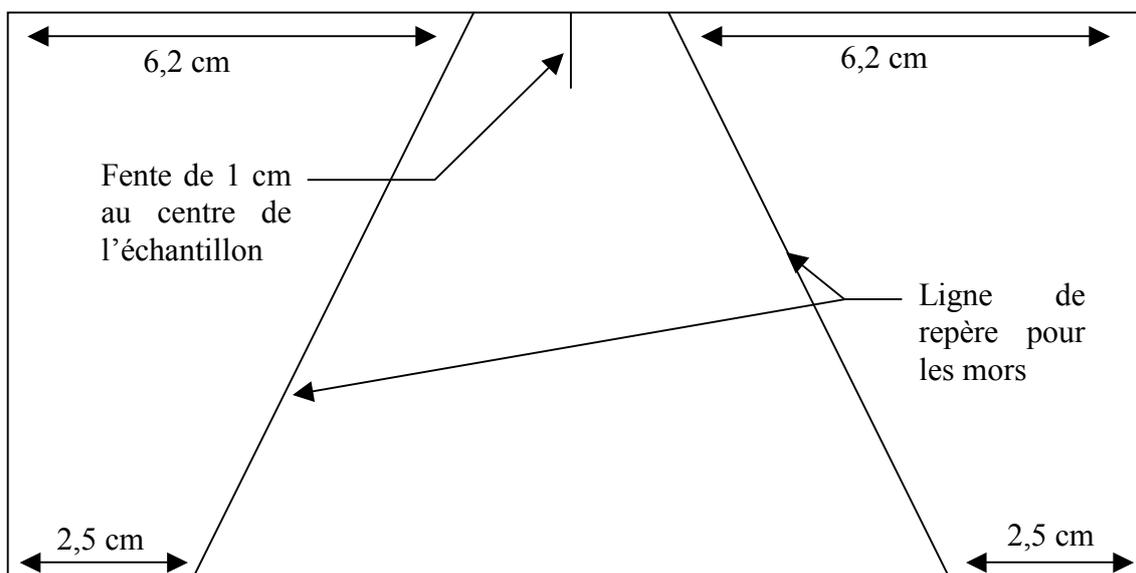


Figure V - 3 : Gabarit de $15 \times 7,5 \text{ cm}^2$ utilisé pour les tests à la déchirure.

La Figure V - 4 présente un exemple de courbe obtenu lors du test de déchirure. Dans notre cas, seule la force maximum est repérée et utilisé.

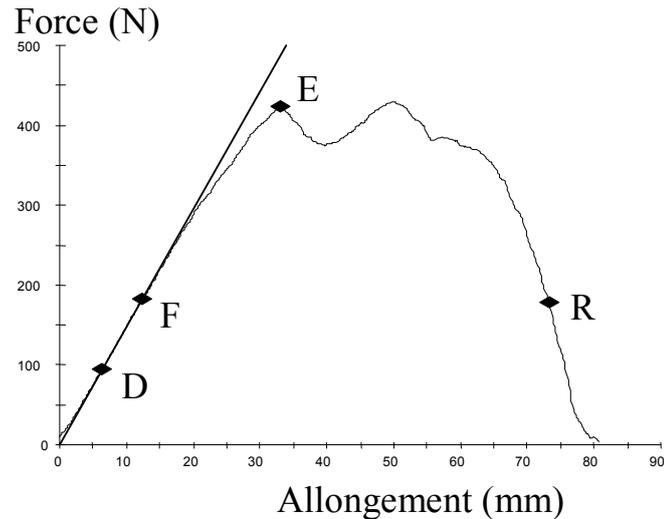


Figure V - 4 : Courbe du test de déchirure.

Les essais pour la longueur de flexion sont effectués selon les conditions de la norme EN ISO 9073-7. Les éprouvettes sont de dimension 25 x 200 mm². La Figure V - 5 montre la plate-forme utilisée.

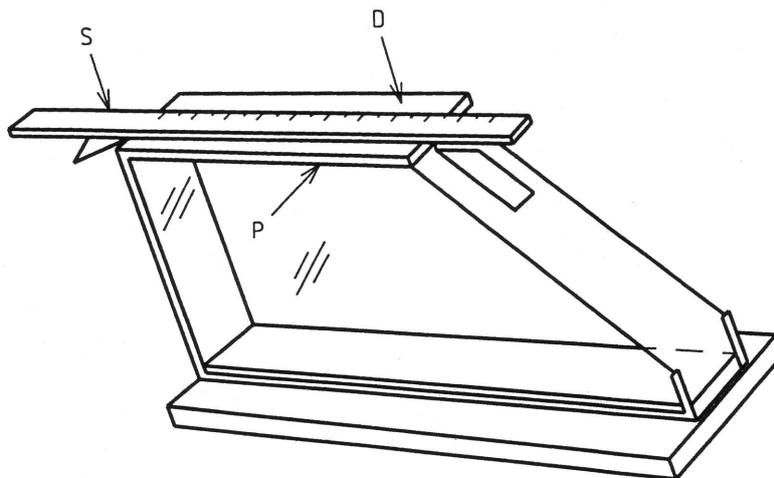


Figure V - 5 : Plate-forme pour déterminer la longueur de flexion.

La longueur de flexion est donnée par lecture directe sur une règle entre le point 0 de la règle et le bord de la plate-forme lorsque l'éprouvette est suffisamment avancée pour que l'extrémité touche le plan incliné.

2 RESULTATS

2.1 TRAITEMENT DE SURFACE

En ce qui concerne les tests de tractions sur les non-tissés enduits et imprégnés, les résultats sont présentés sur la Figure V - 6, force à rupture, et la Figure V - 7, élongation à rupture.

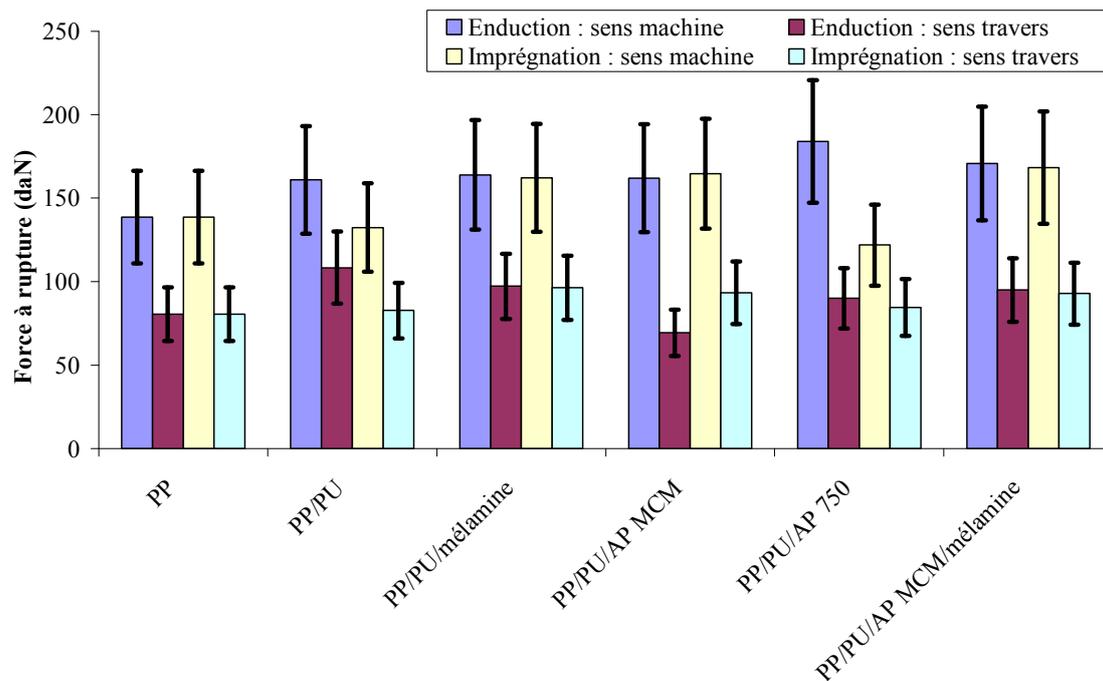


Figure V - 6 : Force à rupture pour les échantillons enduits et imprégnés.

En première remarque, la force à rupture ne change pas quelque soit le traitement à rupture et quelque soit la formulation. De plus, nous pouvons vérifier que les propriétés mécaniques du non-tissé sont meilleures dans le sens machine (cf. chapitre 1). En ce qui concerne l'élongation à rupture, nous pouvons faire la même remarque. Ainsi, en traction les propriétés mécaniques ne sont pas affectées par les traitements de surface.

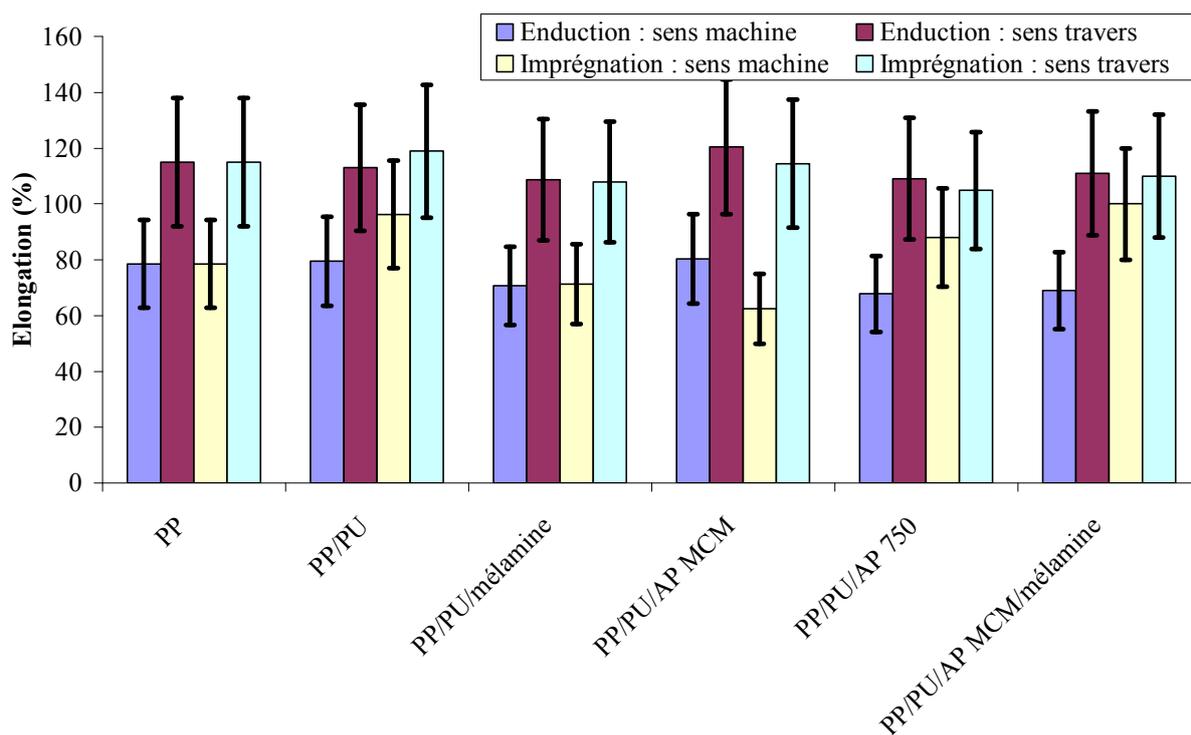


Figure V - 7 : Elongation à rupture pour les échantillons enduits et imprégnés.

La Figure V - 8 présente les résultats du test de résistance au déchirement. La force de déchirement n'est pas modifiée quelque soit le traitement à rupture et quelque soit la formulation.

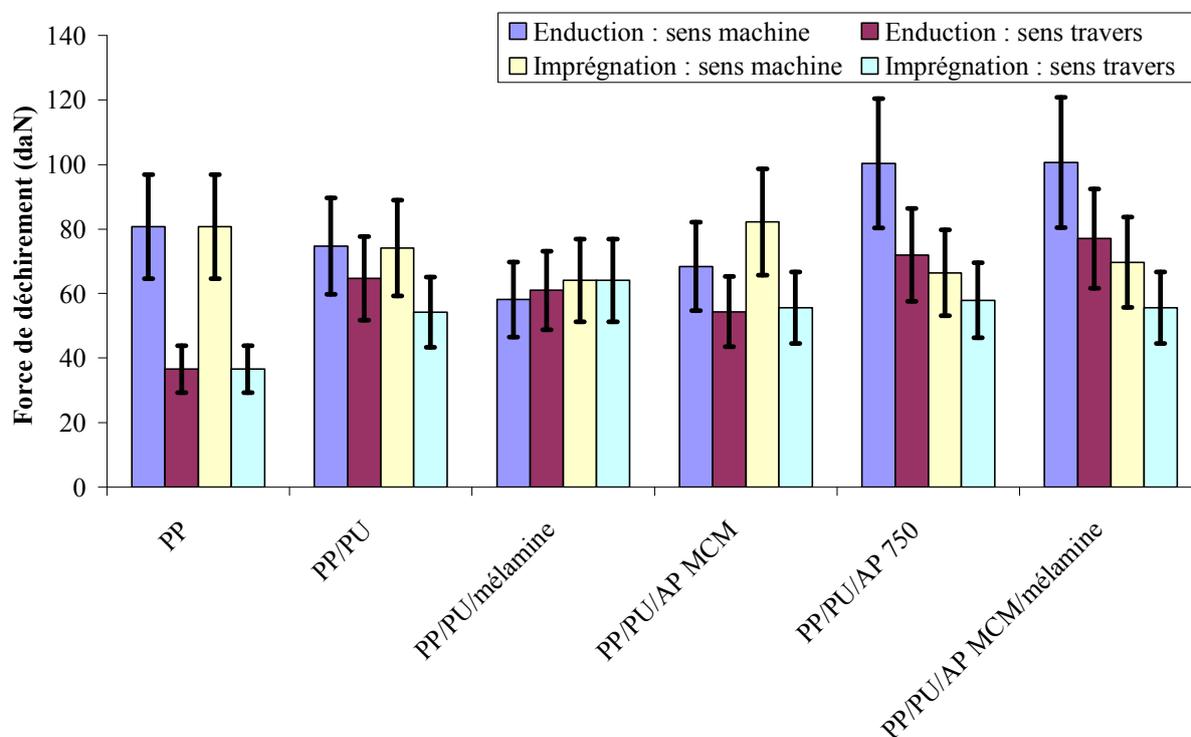


Figure V - 8 : Résistance au déchirement pour les échantillons enduits et imprégnés.

Les résultats des tests de flexion sont présentés en Figure V - 9 pour les échantillons enduits et en Figure V - 10 pour les échantillons imprégnés. Il ressort des deux figures que l'imprégnation rigidifie la structure du non-tissé par rapport à l'enduction d'envers.

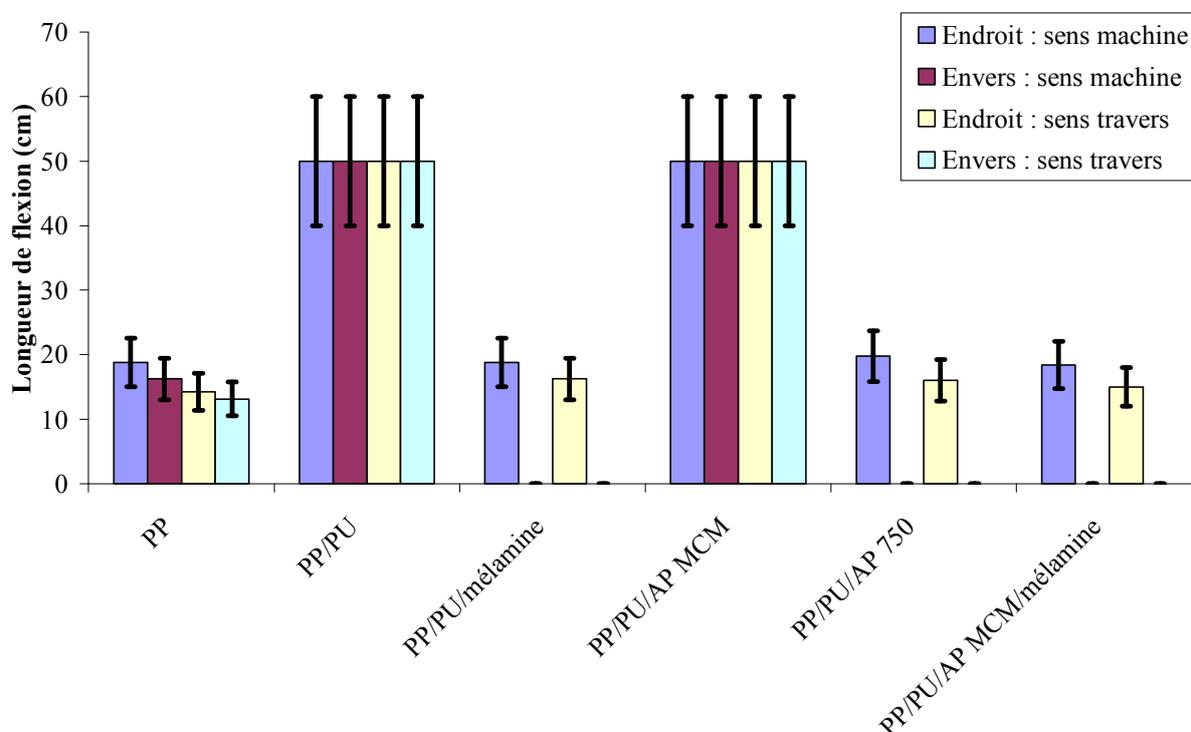


Figure V - 9 : Test de flexion pour les échantillons enduits (0 cm = l'échantillon accroché au support, 50 cm = trop rigide pour le test).

Pour les échantillons enduits, dès que la pénétration de l'enduction est assez importante (environ 1mm), la structure du non-tissée se rigidifie. En effet, la pénétration des pâtes à enduction de PU et de PU/mélamine ont une pénétration de 1 mm environ (cf. chapitre 2) tandis que les autres formulations ont une pénétration moins importante. En ce qui concerne les imprégnations, toutes les formulations rigidifient la structure puisque la globalité des fibres est traitée.

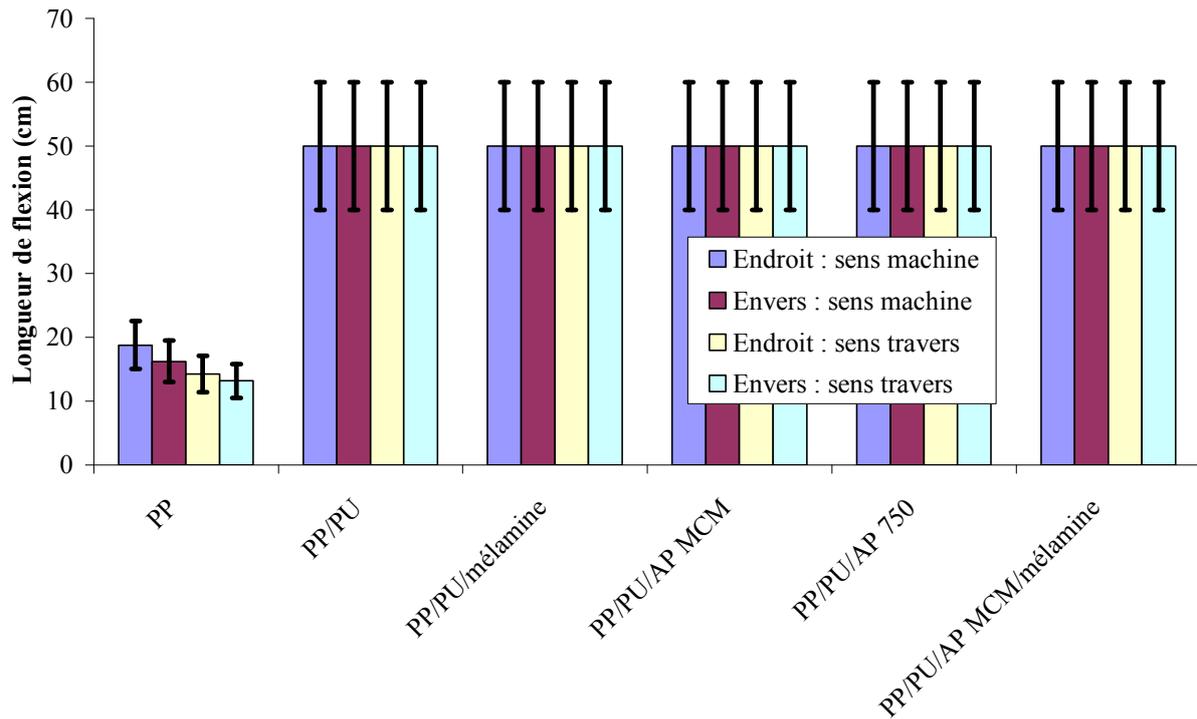


Figure V - 10 : Test de flexion pour les échantillons imprégnés (50 cm = trop rigide pour le test).

Les propriétés mécaniques du non-tissé sont en partie affectées suivant le type de traitement. L'imprégnation a tendance à rigidifier en flexion la structure du non-tissé. Par contre, l'enduction d'envers permet de conserver les propriétés initiales du non-tissé à condition que la pénétration de l'enduction ne soit pas trop importante (moins de 1 mm pour une épaisseur de 5 mm). En ce qui concerne la traction et le déchirement, les propriétés mécaniques ne sont pas affectées : ceci traduit que l'adhérence du PU ou des mélanges PU/additif FR sur le PP n'est pas optimale. Une des causes peut être l'hydrophobie du PP et que les mélanges utilisés sont en phase aqueuse.

2.2 TRAITEMENT EN MASSE

Les tests de traction ont été faits sur des échantillons massifs afin de déterminer si les charges FR fragilisent la matrice polymère. La Figure V - 11 présente les résultats obtenus.

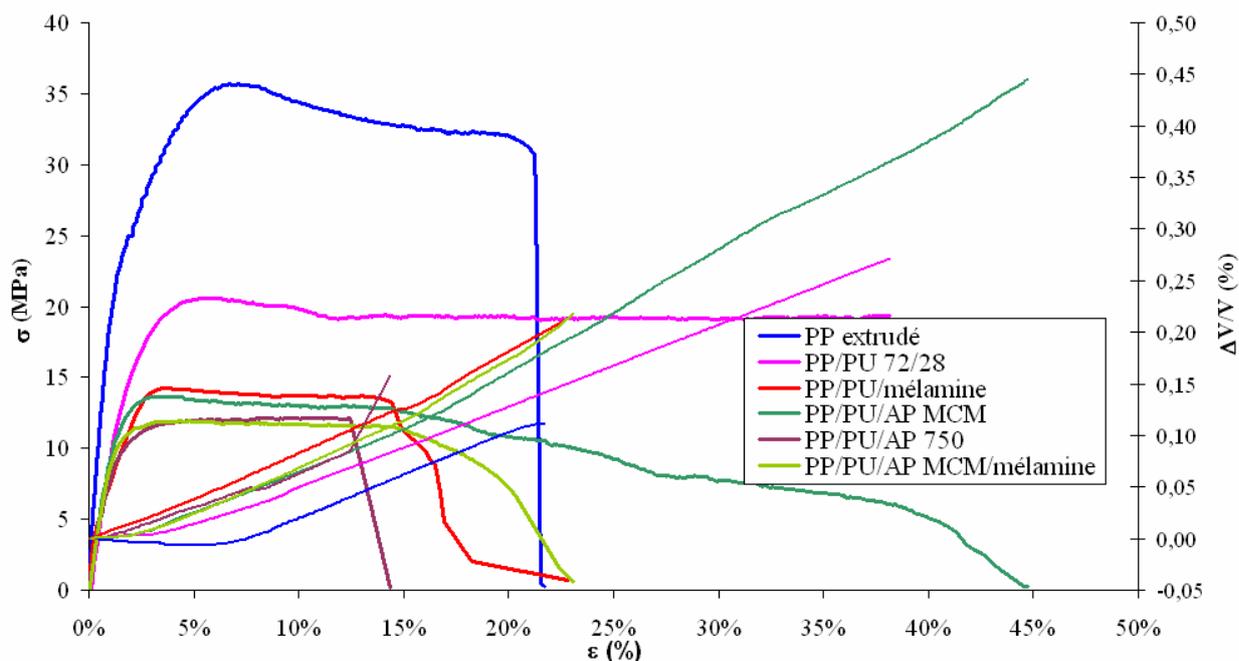


Figure V - 11 : Test de traction pour les échantillons extrudés.

Comme nous utilisons une méthode vidéométrique, la section de l'échantillon, où se produit les déformations, est recalculée en permanence. La contrainte (σ) et la variation de volume ($\Delta V/V$) sont tracées en fonction de la déformation vraie. La variation de volume permet de déterminer le type d'endommagement des éprouvettes : lorsque la pente est nulle, le processus d'endommagement n'est pas du type cavitation ; si elle n'est pas nulle, le type d'endommagement est un processus de cavitation et la pente donne le pourcentage de cavitation.

Le PP extrudé a le même comportement que le PP non extrudé (non représenté par soucis de clarté). Le PP a le module d'Young le plus élevé ; la contrainte maximale est de 35,6 MPa et la déformation maximale est de 21%. L'endommagement par cavitation ne commence qu'à la contrainte maximale et le pourcentage de ce type d'endommagement est le plus faible (pente la plus faible). Dès que du PU est ajouté (28 %), le mélange est moins rigide (module d'Young plus faible) et la contrainte maximale est diminuée de 42 %. Le matériau est fragilisé, ce qui pourra être amélioré avec un compatibilisant. D'autant plus que l'endommagement par cavitation commence rapidement et est plus important : la variation de volume a un plateau très réduit par rapport au PP et la pente est plus importante. Par contre la déformation est plus grande (plus de 40 %), et la rupture n'est pas visible car les marqueurs sortent du champ de la caméra. Le PU élargit le plateau de déformation plastique du PP : il joue le rôle d'agent plastifiant.

Dès qu'une charge FR est ajoutée au mélange PP/PU, l'échantillon est fragilisé de nouveau. De plus, la variation de volume n'a plus de plateau : l'endommagement par cavitation commence dès le début et le pourcentage est le même pour toutes les charges FR et légèrement plus élevé que le cas PP/PU. Les charges doivent servir d'amorçage de fissures : les contraintes sont concentrées au niveau de l'interface charge/polymère. La contrainte maximale chute en dessous de 15 MPa, soit plus de 50 % de perte par rapport au PP, pour tous les mélanges avec les charges FR. Le module d'Young reste très proche de celui du mélange PP/PU 72/28, la rigidité est donc la même. Pour la déformation maximale, cela dépend du type de charge : l'AP 750 diminue fortement cette déformation. L'AP 750 fragilise donc beaucoup la matrice polymère PP/PU, traduisant une incompatibilité avec le mélange PP/PU. L'AP MCM a une déformation maximale importante : le PU doit toujours jouer son rôle de plastifiant, mais l'AP MCM doit propager les fissures et donc la contrainte diminue petit à petit au cours de la déformation. Pour le mélange PP/PU/AP MCM/mélamine, l'AP MCM joue toujours son rôle au niveau de la déformation mais à un effet moindre puisqu'il y en a moins. Quant à la mélamine, la déformation maximale se situe entre l'AP MCM et l'AP 750.

Les tests de traction sur les formules extrudées font ressortir un problème d'incompatibilité entre les charges FR et la matrice polymère. De plus, le PU semble jouer le rôle de plastifiant dans le PP. Des agents de compatibilisation charge FR/matrice organique pourrait solutionner le problème, mais cette solution n'a pas été abordée dans cette étude.

3 CONCLUSION

Les propriétés mécaniques dépendent énormément du procédé. L'enduction d'envers permet de préserver les qualités mécaniques des non-tissés de PP, si l'enduction ne pénètre pas trop le non-tissé (inférieure à 1mm), sinon la flexibilité des échantillons est très affectée comme dans le cas des imprégnations. Les tests de déchirement et de traction montrent que dans le cas des traitements de surface, l'adhésion du PU chargé ou non n'est pas optimale. Ceci principalement à cause de l'hydrophobie du PP : les mélanges utilisés pour les imprégnations et les enductions sont aqueux et ont donc une mauvaise mouillabilité sur le PP hydrophobe, limitant ainsi l'adhésion du PU chargé ou non sur le PP. Dans notre cas cela n'est pas trop gênant puisque nous avons le même niveau de propriétés que le non-tissé vierge. Pour les extrusions, les formulations ne sont pas filables, malheureusement. Ceci s'explique par la diminution des propriétés mécaniques par l'ajout de PU puis de charges FR.

Dans une prochaine étape, des compatibilisants pourront être utilisés (copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle^[2], PP maléisé^[3]).

1. Hiver, J.M., A. Dahoum, and C. G'Sell, *Endommagement plastique dans les mélanges de polymères: mesure in-situ en temps réel dans la striction*. Matériaux, 2002.
2. Almeras, X., et al., *Using polyamide-6 as charring agent in intumescent polypropylene formulations I. Effect of the compatibilising agent on the fire retardancy performance*. Polymer Degradation and Stability, 2002. **77**: p. 305–313.
3. Reifer, D., et al., *AFM and TEM investigations of PP/PU blends*. Thin solid films, 1995. **264**(2): p. 148-152.

CONCLUSION GENERALE

Les objectifs de cette étude dans le cadre du projet européen NEREFITE étaient :

- le développement de non-tissés de PP ignifuges pour des applications dans le domaine du bâtiment et des transports,
- la compréhension du mécanisme d'action « retard au feu » des systèmes présentant des performances intéressantes.

Cette dernière partie a nécessité l'utilisation des techniques de base de caractérisation des polymères telles que les analyses spectroscopiques (IRTF et MEB...).

La première partie de l'étude a consisté à faire un état de l'art afin de connaître les bases du PP et des non-tissée, mais aussi leur ignifugation. Il en est ressorti que les dérivés halogénés sont principalement utilisés pour l'ignifugation du PP. Cependant, dans le cadre de NEREFITE, les additifs FR utilisés doivent être sans halogène. C'est pourquoi différents systèmes ont été utilisés et testés. Les systèmes sont basés sur une action du type intumescent ou une action en phase gaz (cas de la mélamine). Le concept d'intumescence est basé sur la création à la surface du matériau, lorsque celui-ci est soumis à un flux de chaleur, d'une couche carbonée qui s'expand sous l'action d'agents gonflants. Cette couche va permettre de protéger le polymère à la fois des échanges thermiques et aussi du transfert de matière en empêchant le transport de fuel vers la flamme ou d'oxygène vers le polymère. Les formulations intumescents présentent de nombreux avantages : elles sont peu toxiques (si on les compare aux additifs halogénés classiquement utilisés) et peuvent être utilisées à des taux de charge relativement faibles (si on les compare aux hydroxydes métalliques couramment utilisés à des taux de charge de 60 %). Les additifs en phase gaz retardent ou évitent simplement l'ignition du matériau par dilution des gaz combustibles de dégradation.

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

(APP) a été développée pour traiter les non-tissés de PP. Pour traiter les non-tissés de PP, deux types de traitement ont été envisagés : le traitement en masse par voie fondu (extrusion) et le traitement en surface (imprégnation et enduction d'envers). Pour ces trois procédés de mise en œuvre, des formulations ignifuges basées sur une émulsion de polyuréthane et plusieurs additifs FR (AP MCM, AP 750 et mélamine) ont été utilisées.

Dans un deuxième chapitre, les matières premières et les produits finis ont été étudiés et caractérisés. Il en est ressorti que les produits finis n'avaient pas tous même structure suivant le type de mise en œuvre utilisé. Les extrusions ont les additifs FR dans la masse du PP, cette mise en œuvre ne dégrade que très peu les formulations : seul le PU se dégrade légèrement durant la mise en œuvre du mélange maître PP/PU 50/50. De plus, certains additifs FR ont une influence sur la cristallisation du PP. Pour les imprégnations, nous avons montré qu'il s'agissait en fait de répartition aléatoires, mais homogène à l'échelle macroscopique, de paquets de formulations ignifuges PU/additifs FR, tout en conservant la structure non-tissée. Pour les enductions, le mélange PU/additifs FR se situe sur une face du non-tissé et suivant le type de formulation la pénétration est plus ou moins importante (lié à la viscosité du mélange). Ainsi les diverses propriétés de ces différentes structures ont été analysées.

Dans le troisième chapitre, les propriétés retard au feu des différents produits ont été caractérisées, ainsi que l'influence du trempage des échantillons. Il en ressort que quelque soit le procédé de mise en œuvre utilisé, les systèmes intumescents donnent les meilleures performances. Par extrapolation, l'extrusion permettrait d'avoir les meilleures performances retard au feu sous forme de non-tissé. En ce qui concerne le lessivage des charges pour les traitements de surface, l'enduction est le procédé le plus avantageux pour limiter le lessivage.

Dans la quatrième partie, il a été montré qu'une structure phosphocarbonée alvéolaire se développe à la surface des produits durant la combustion. Un bouclier est formé et protège le matériau sous-jacent de toute combustion. La structure phosphocarbonée a été mise en évidence à l'aide de la spectrométrie IRTF. La présence d'alvéoles a été visualisée par l'imagerie MEB et la présence de phosphore dans le bouclier protecteur à l'aide de l'imagerie en électrons rétrodiffusés. Le fait que les systèmes intumescents soient performants n'était pas surprenant puisqu'en testant seulement les additifs FR, seuls les systèmes intumescents ont montré des performances retard au feu optimales. Le fait de les ajouter dans une matrice polymère permet en plus de stabiliser le polymère à l'aide de cette structure phosphocarbonée : le carbone des produits de dégradation du polymère est piégé dans le

bouclier. L'extrusion permet d'avoir une protection durable, tandis que l'imprégnation forme sa protection le plus rapidement.

Dans le dernier chapitre, il a été montré que pour les traitements de surface, seule l'enduction d'envers ne modifie pas les propriétés mécaniques. En effet, l'imprégnation rigidifie la structure en flexion. En ce qui concerne les extrusions, les mélanges ne sont pas filables et ceux parce que les propriétés mécaniques sont fortement diminuées par rapport au PP. Du point de vue propriétés mécaniques, l'enduction d'envers semble être le meilleur compromis.

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

Il serait particulièrement intéressant d'utiliser des agents compatibilisants entre le PP et le PU, voir entre le PP et les additifs FR afin d'obtenir des formules filables. Des produits compatibilisants envisagés sont le PP maléisé et l'EVA. Une autre solution envisageable est d'encapsuler l'APP par du PU, voir un mélange APP/mélamine. Certes la taille de l'additif serait augmenté, mais nous pourrions essayer de diminuer la taille de l'APP et de la mélamine. De plus, il n'y aurait plus qu'à compatibiliser le PU et le PP, et le PP maléisé fonctionne très bien.

Il serait également intéressant d'étudier l'adhésion entre le PU chargé ou non et le PP à température ambiante et lorsque le matériau multicouche se dégrade. En effet, dans l'objectif d'une application industrielle, ce paramètre doit être maîtrisé.

Enfin, d'autres types d'émulsion pourraient être envisagés. En effet, les résines acryliques ont tendance à aussi charbonniser naturellement. Par contre, pour la voie fondu il sera nécessaire d'avoir un thermoplastique.

RESUME

Cette étude s'intéresse à différents procédés d'ignifugation de non-tissés de polypropylène. Ces procédés sont basés sur le traitement en masse (extrusion) ou les traitements de surface (enduction d'envers et imprégnation). Les systèmes d'ignifugation utilisés sont les systèmes intumescents et/ou agissant en phase gaz : polyphosphate d'ammonium (APP) et mélamine. L'évaluation des propriétés FR des différents échantillons prouve l'intérêt de l'ajout de ces additifs FR selon les différents procédés. Les systèmes intumescents permettent d'avoir des propriétés FR optimales. L'étude du mécanisme de dégradation/combustion met en évidence qu'une structure phosphocarbonée alvéolaire se développe à la surface des produits durant la combustion et protège le matériau sous-jacent. L'extrusion permet d'obtenir une protection durable, tandis que l'imprégnation forme sa protection le plus rapidement. De plus, il est montré que seule l'enduction d'envers ne modifie pas les propriétés mécaniques.

Conception and development of fire retardant systems for synthetic fibers.

ABSTRACT

This study deals with different fireproofing processes of polypropylene nonwovens. These processes are based on mass treatment (extrusion) and surface treatments (backcoating and impregnation). Fireproofed systems are intumescent systems and/or systems which act in the gas phase : ammonium polyphosphate and melamine. The evaluation of FR properties shows that the addition of FR additives allows improvement of these properties. The intumescent systems allow to have optimum FR properties. The study of degradation/combustion shows that a phosphocarbonaceous cellular structure is developed at the surface and protects the sample. The extruded samples allow to have a durable protection, whereas the impregnated samples form quickly the protection. Moreover, it is showed that backcoating is the unique process which allows to keep the mechanical properties of polypropylene.

Discipline : Structures et dynamiques des systèmes réactifs.

Mots-Clés :

Polypropylène	<i>Polypropylene</i>	Non-tissé	<i>Nonwoven</i>
Polyphosphate d'ammonium	<i>Ammonium polyphosphate</i>	Polyuréthane	<i>Polyurethane</i>
Mélamine	<i>Melamine</i>	Tenue au feu	<i>Fire behavior</i>
Intumescence	<i>Intumescence</i>		

Intitulé et adresse du laboratoire

Laboratoire des Procédés d'Elaboration des Revêtements Fonctionnels (PERF)

UPRES EA 1040

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)

Bâtiment C7, avenue Mendeleïev, BP 98 108

59 652 Villeneuve d'Ascq Cedex