



**HAL**  
open science

# Étude de l'amélioration du comportement au feu de polymères thermoplastiques par utilisation d'alumines trihydratées modifiées et de charges de vitrification.

Florian Cavodeau

► **To cite this version:**

Florian Cavodeau. Étude de l'amélioration du comportement au feu de polymères thermoplastiques par utilisation d'alumines trihydratées modifiées et de charges de vitrification.. Matériaux. Université Montpellier, 2015. Français. NNT: 2015MONTS192 . tel-02025504

**HAL Id: tel-02025504**

**<https://theses.hal.science/tel-02025504>**

Submitted on 19 Feb 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

Délivré par **Université de Montpellier 2**

Préparée au sein de l'école doctorale  
**Sciences Chimiques Balard (n°459)**  
Et de l'unité de recherche **C2MA – Ecole des Mines d'Alès**

Spécialité : **Chimie des Matériaux**

Présentée par **Florian CAVODEAU**

**ETUDE DE L'AMELIORATION DU  
COMPORTEMENT AU FEU DE POLYMERES  
THERMOPLASTIQUES PAR UTILISATION  
D'ALUMINES TRIHYDRATEES MODIFIEES ET DE  
CHARGES DE VITRIFICATION**

Soutenue le 17 Décembre 2015 devant le jury composé de

Mme M. COCHEZ, Maître de Conférence HDR, Université de Lorraine, L.M.O.P.S.

Rapporteur

Mme C. DELAITE, Professeur, Université de Haute-Alsace, LPIM

Directeur

M. J-M. LOPEZ-CUESTA, Professeur, Ecole des Mines d'Alès, C2MA

Directeur

M. B. OTAZAGHINE, Maître Assistant, Ecole des Mines d'Alès, C2MA

Examineur

Mme A-S. SCHULLER, Ingénieur R&D, Mäder Research, Mulhouse

Invité

M. D. TICHIT, Directeur de Recherches CNRS, ENSCM, Institut Charles Gerhardt

Examineur

M. J. I. VELASCO, Professeur, Universitat Politècnica de Catalunya, Centre Català del Plàstic

Rapporteur

M. F. van der WESTERLAKEN, Business Development Manager, Alteo, Gardanne

Invité



# Remerciements

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont été effectués dans le cadre du projet FUI SAFIRE (Sécurité Au Feu vis-à-vis de l'Inflammabilité et de la Résistance sans agression Environnementale). Je tiens donc à remercier tous les partenaires du projet, dont les représentants d'Alteo, d'Emaux Soyer, de Toutenkamion et de Mäder Research.

Je remercie Didier Tichit d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, ainsi que Marianne Cochez et José Ignacio Velasco pour avoir évalué mon travail en tant que rapporteurs. Merci également à Anne-Sophie Schuller et Frits van der Westerlaken d'avoir complété la composition de ce jury. Je remercie mes deux directeurs de thèse, José-Marie Lopez-Cuesta pour le Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA) et Christelle Delaite pour le Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaire (LPIM) de Mulhouse, pour leur confiance, leur apport scientifique et organisationnel, ainsi que pour la liberté d'expérimentation et l'autonomie qui m'ont été laissées. Encore désolé José pour le sol de bureau nettoyé au café de bon matin. Merci également à mon homologue Mulhousien, Olivier, pour avoir partagé les hauts et les bas de ce projet. Je me rappellerai encore des soirées et des bons repas qu'on a pu avoir. Courage pour la fin de thèse !

Un grand merci à mon équipe d'encadrement. Merci à Belka d'avoir toujours été d'une grande aide lors des périodes d'incertitudes et d'avoir supporté un thésard avec un humour pas forcément politiquement correct (mais tu le rendais bien). Merci à Siska et Amandine pour avoir participé à l'encadrement lors de certaines périodes. Bien que je sois peu expressif, j'ai très apprécié la présence de chacune et les diverses discussions que l'on a pu avoir. Elles ont sans aucun doute participé à la réussite de cette thèse.

Un petit mot pour les différentes rencontres effectuées au cours de ces 3 ans. Un grand merci à l'ensemble du personnel du C2MA, toujours présent pour apporter une expertise et une lumière supplémentaire. Merci tout d'abord à Rodolphe, l'homme de feu, sans qui la thèse n'aurait pas eu la même tête, ni la même saveur. Merci à Loïc, Gwenn, Laurent F., Laurent C., Jean-Charles, Marc, Jean-Marie, Anne, Claire, Didier, Alain, Robert, Stéphane, Jacky, Benjamin, Angélique, Moussa... et tous ceux que j'oublie et qui ont toujours été présents et disponibles lorsqu'il le fallait. Merci à tous les thésards que j'ai pu croiser dans les couloirs du C2MA, et même ailleurs. Les plus anciens : Rita, Audrey, Arnaud, Nibal, Violette, Fanny, Thibaut... Les très anciens : Lucie, Hossein... Les petits nouveaux : Alexandra, Damien, William, Rémy (ancien collègue de l'ENSCMu)... Les moins nouveaux : PB, Marie, Charlotte, Axel, Laurent (wock'n'woll man !, et un p'tit coucou à ta moitié), Magalie (Typhlosion est meilleur que Galopa !!!), Fabien (partenaire de dégustation de bières)... Et pour finir, ceux avec qui j'ai partagé ces trois années de thèses : Guilherme (Alleeeeeeeeeeez Làààààà !), José (Viva España), Morgan...

A special thanks pour Kévin, le plus gros geek du C2MA, compagnon de jeu de rôle, de débats houleux sur Star Wars et fin connaisseur d'humour bas de plafond qui fonctionne toujours. Mes salutations à ta femme, comme on dit !

(Lancer de d20 : Compétence Remerciements +7) = 23 !!!! Une dédicace spéciale à tous les rôlistes que j'ai pu croiser dans le sud. Pierre (le grand maître), Yohan, Antoine D., Antoine G., Pierrick, Paulo, Gilles, Ronan et Guillaume. Merci également à Dragnor, le plus médiéval des sonneurs de cornemuse. Merci à tous ceux qui se sont laissé tenter par l'aventure autour du d20 : Kévin, Fabien, Moussa, Magalie, Marianne, Rémi, Laurent, Axel et Moussa.

Un grand, grand, grand merci aux musiciens sudistes, qui m'ont permis de pleinement apprécier de jouer avec mon instrument (ce n'est pas pervers, je parle de ma basse). Merci à Rise (Rémy, Dindon, Ralph...) pour mes débuts sur scène dans le sud et merci à tous ceux associés au projet Epilepsy pour m'avoir accepté, accompagné et permis de réaliser un vieux rêve musical (Vince, Fred, Raph, Isaac, Silver, Drake, Mélo...). On va tout envoyer avec cet album, prêt à décrocher des cervicales !

Pour finir, merci à ma famille pour m'avoir soutenu durant toutes mes études et dans toutes mes décisions. Merci à ma mère, mon père, ma sœur, le schwäôjer, mes grands-parents, ainsi que mes oncles, tantes et cousin/cousines. Merci à tous mes amis de France, d'Alsace et d'ailleurs, à mes chats absurdes et surtout ma chère chérie, qui me supporte depuis presque 3 ans mais sans qui mes journées ne seraient pas les mêmes (elles seraient bien plus calmes, déjà). J'espère pouvoir continuer encore cette aventure avec toi.

### **Citations :**

-Dürisch schâde wurd m'r schlöij (Les erreurs rendent sage)

-Wem nit se rote esch, esch au nit ze hêlfe (Qui ne se laisse conseillé, ne peut être aidé)

-If more of us valued food and cheer and song above hoarded gold, it would be a merrier world (J.R.R.Tolkien)

-But there's no sense crying over every mistake/You just keep on trying till you run out of cake (GlaDOS – Portal)

# Publications et communications scientifiques

---

## Publications dans des revues à comités de lecture

**P-1** F. Cavodeau, R. Sonnier, B. Otazaghine, J-M. Lopez-Cuesta, C. Delaite. Ethylene-vinyl acetate copolymer/aluminium trihydroxide composites: A new method to predict the barrier effect during cone calorimeter tests. *Polymer Degradation and Stability* 2015; vol.120: p.23-31.

**P-2** F. Cavodeau, B. Otazaghine, R. Sonnier, J-M. Lopez-Cuesta, C. Delaite. Fire retardancy of ethylene-vinyl acetate composites – Evaluation of synergistic effects between ATH and diatomite fillers. *Soumis dans Polymer Degradation and Stability*.

## Communications à des congrès internationaux

**CI-1** F. Cavodeau, R. Sonnier, B. Otazaghine, J-M. Lopez-Cuesta. Influence of the mechanical properties of fillers on the breakdown of barrier layer in EVA/ATH composites. 8<sup>th</sup> International Conference on Modification, Degradation and Stability of polymers (MoDeSt), Portorož (Slovénie), 31 août – 4 septembre 2014. (communication orale)

**CI-2** F. Cavodeau, A. Viretto, B. Otazaghine, J-M. Lopez-Cuesta, C. Delaite. Influence of colemanite and glass frit on the barrier effect of EVA/ATH composites during fire testing. Eurofillers Polymer Blends, Montpellier (France), 26 – 30 avril 2015. (communication orale)

## Communication à des congrès nationaux

**CN-1** F. Cavodeau, A. Delavaud, Y. Dourin, D. Li, B. Otazaghine, J-M. Lopez-Cuesta. Mise en évidence de l'influence de la viscosité à chaud de composites EVA/ATH sur l'effet barrière lors d'essais au feu. Journée d'Étude des Polymères (JEPO 42), Obernai (Alsace), 12 – 17 octobre 2014. (communication orale)

**CN-2** F. Cavodeau, R. Sonnier, B. Otazaghine, J-M. Lopez-Cuesta, C. Delaite. Prédiction de l'effet barrière de composites EVA/ATH, lors d'essais au feu, par compression œdométrique. Matériaux 2014, Montpellier (Languedoc-Roussillon), 24 – 28 novembre 2014. (communication orale)

**CN-3** F. Cavodeau, A. Viretto, B. Otazaghine, J-M. Lopez-Cuesta, C. Delaite. Influence de la colémanite sur le comportement au feu de composites EVA/Hydroxyde métallique. Matériaux 2014, Montpellier (Languedoc-Roussillon), 24 – 28 novembre 2014. (communication orale)

## Liste des abréviations

---

AIBN	Azobisisobutyronitrile
APP	Ammonium Polyphosphate
ARHE	Average Rate of Heat Emission (Taux moyen d'émission de chaleur) (unité : kW/m <sup>2</sup> )
ATG / TGA	Analyse Thermogravimétrique / Thermogravimetric Analysis
ATH	Alumine Trihydratée
ATR	Attenuated Total Reflectance (Réflexion totale atténuée)
AV	Acétate de vinyle
BEI	Backscattered Electron Image (Imagerie par électrons rétrodiffusés)
BET	Brunauer, Emmett et Teller (Technique de mesure de surface spécifique)
BJH	Barrett, Joyner et Halenda (Technique de mesure du volume poreux)
C	Compacité (unité : %)
DecaBDE	Décabromo-diphényl éther
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie à balayage différentiel)
DTG	Derivative Thermogravimetry / Dérivée de la courbe d'analyse thermogravimétrique
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectrometry (Spectroscopie de Fluorescence X)
EHC	Effective Heat of Combustion (Chaleur effective de combustion)
EMA	Éthylène méthyle-acrylate
EVA	Éthylène vinyle-acétate
FPI	Fire Performance Index
G'	Module élastique (unité : Pa)
G''	Module de perte (unité : Pa)
HDL	Hydroxyde double-lamellaire
HRR	Heat Release Rate (Débit calorifique) (unité : kW/m <sup>2</sup> )
HX	Acide halogéné
IRTF / FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier / Fourier Transform Infrared
LI	Indice de lamellarité
LLDPE	Polyéthylène à basse densité linéaire
LOI	Limiting Oxygen Index (Indice limite d'oxygène) (unité : %)
MAPC1	Diméthyl(méthacryloyloxy)-méthylphosphonate
mARHE	maximum Average Rate of Heat Emission (unité : kW/m <sup>2</sup> )
M-C	Monte-Carlo
MDH	Hydroxyde de Magnésium
MEB / SEM	Microscope Électronique à Balayage / Scanning Electron Microscope
MFI	Melt Flow Index (Indice de fluidité) (unité : g/10min)
MLR	Mass Loss Rate (débit de perte de masse) (unité : g/s)
MMA	Méthacrylate de méthyle
oMMT	Montmorillonite organomodifiée

PAN	Polyacrylonitrile
PBB	Polybromo biphényles
PBDE	Polybromo-diphényl éthers
PCFC	Pyrolysis-Combustion Flow Calorimetry (Microcalorimètre de combustion)
PE	Polyéthylène
PER	Pentaérythritol
PET	Polyéthylène Téréphtalate
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PVC	Polychlorure de vinyle
PVDC	Polychlorure de vinyldène
Py-GC/MS	Pyrolyseur-Chromatographie Gaz/Spectroscopie de Masse
RF	Retardateur de Flamme
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RSR	Rate of Smoke Release (Quantité de fumées) ((m <sup>2</sup> /s)/m <sup>2</sup> )
SEI	Secondary Electron Image (Imagerie par électrons secondaire)
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse (unité : °C)
THR	Total Heat Release (Chaleur totale dégagée) (unité : MJ/m <sup>2</sup> )
TMBS	Triméthylbromosilane
T <sub>r</sub>	Température de ramollissement (unité : °C)
TSR	Total Smoke Release (Quantité de fumées dégagée) (unité : m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )
TTF	Time To Flame out (Temps d'extinction) (unité: s)
TTI	Time To Ignition (Temps d'ignition) (unité : s)
UV	Ultra-Violet
wt%	Pourcentage massique
η*	Viscosité complexe (unité : Pa/s)
η* <sub>0</sub>	Viscosité complexe à 0,1 rad/s (unité : Pa/s)
σ <sub>max</sub>	Contrainte maximale à l'allongement



# Table des matières

Introduction générale .....	1
A. Synthèse bibliographique.....	5
I. Comportement au feu d'un thermoplastique .....	5
1. Mécanismes de dégradations thermiques d'un thermoplastique .....	5
1.1 Échauffement.....	5
1.2 Dégradation thermique .....	5
1.3 Inflammation.....	9
1.4 Extinction .....	10
2. Normes de sécurité anti-feu .....	11
2.1 Les Euroclasses.....	11
2.2 Normes de sécurité dans le domaine de la câblerie .....	13
3. Cas particulier d'un thermoplastique : l'EVA .....	14
3.1 Caractéristiques de l'EVA.....	14
3.2 Décomposition thermique de l'EVA.....	15
4. Cas particulier d'un thermoplastique : l'EMA .....	19
4.1 Caractéristiques de l'EMA.....	19
4.2 Décomposition thermique de l'EMA.....	19
II. Les retardateurs de flamme (RF) dans les polyoléfines .....	21
1. Généralités .....	21
2. Modes d'action.....	21
2.1 Phénomènes physiques .....	21
2.2 Phénomènes chimiques.....	22
3. Retardateurs de flamme .....	22
3.1 Les hydroxydes métalliques .....	22
3.1.1 Le trihydroxyde d'aluminium (ATH) .....	22
3.1.2 L'hydroxyde de magnésium (MDH) .....	27
3.1.3 Les hydroxycarbonates et hydroxydes doubles lamellaires .....	28
3.2 Autres types de retardateurs de flamme.....	29
3.2.1. Retardateurs de flamme halogénés .....	29
3.2.2. Retardateurs de flamme phosphorés.....	30
4. Agents de synergie des hydroxydes métalliques.....	31
4.1 Borates .....	31
4.1.1. Emaux de vitrification.....	33
4.1.2. Colémanite .....	34
4.2 Autres composés.....	35

4.2.1.	Argiles organomodifiées.....	35
4.2.2.	Talcs.....	35
4.2.3.	Kaolins .....	35
4.2.4.	Silices .....	36
5.	Systèmes intumescents .....	36
III.	Composites particulaires comportant des hydroxydes métalliques.....	38
1.	Texture et taille des particules .....	38
1.1	Effets de la taille et du facteur de forme .....	38
1.2	Organisation des particules : notion de compacité .....	40
2.	Compatibilité et dispersion .....	45
2.1	Dispersion des charges dans une matrice polymère .....	46
2.2.1.	Mécanismes de dispersion .....	46
2.2.2.	Influence de la dispersion.....	46
2.2	Modification de surface des hydroxydes métalliques .....	48
2.2.1.	Traitements thermiques.....	48
2.2.2.	Greffage.....	49
2.2.3.	Greffage et comportement au feu .....	52
IV.	Conclusion .....	53
B.	Matériaux & méthodes .....	55
I.	Matériaux .....	55
1.	Charges minérales .....	55
1.1	Retardateurs de flamme .....	55
1.2	Charges à base de silice .....	56
1.3	Charges de vitrification .....	58
2.	Polymères.....	60
2.1	Poly(Ethylène vinyl-acétate) (EVA) .....	60
2.2	Poly(Ethylène méthyl-acrylate) (EMA).....	60
3.	Molécules de traitement de surface.....	61
3.1	Diméthyl(méthacryloyloxy)-méthylphosphonate.....	61
3.2	Monomères acrylates .....	61
II.	Mise en œuvre et mise en forme des matériaux.....	61
1.	Mise en œuvre .....	61
1.1	Extrusion .....	61
1.2	Micro-compounder.....	62
2.	Mise en forme .....	63
2.1	Presse à injecter.....	63
2.2	Micro-presse à injecter .....	64

---

2.3	Thermo-compression.....	64
III.	Traitement de surface des ATH.....	65
IV.	Techniques de caractérisation et méthodes d'analyse.....	67
1.	Analyse granulométrique.....	67
2.	Caractérisation structurale .....	69
2.1	Principe de microscopie électronique à balayage (MEB).....	70
2.2	Principe des interactions électron-matière .....	71
2.3	Microscopie optique .....	73
3.	Caractérisations physico-chimiques .....	73
3.1	Analyse BET.....	73
3.2	Détermination de la densité/masse volumique des poudres.....	74
3.3	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	76
3.4	Diffraction des rayons X.....	77
3.5	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	78
3.6	Pyrolyse-GC/MS.....	78
3.7	Mesure du potentiel Zeta .....	78
3.8	Essais de sédimentation.....	79
4.	Essais mécaniques .....	79
4.1	Tests de traction .....	79
4.2	Rhéologie.....	79
5.	Caractérisation du comportement au feu .....	80
5.1	Essais de validation .....	80
5.2	Cône calorimètre .....	83
5.3	Épiradiateur instrumenté.....	85
5.4	Microcalorimètre de combustion (PCFC).....	86
6.	Etude de la compacité des échantillons de charges minérales.....	88
6.1	Simulation de l'empilement (logiciel MacroPac) .....	88
6.2	Mesure de la compacité réelle d'un échantillon (adaptation de l'œdométrie).....	88
6.3	Mise en place de la méthode.....	90
6.3.1	Protocole expérimental .....	90
6.3.2	Exploitation des courbes de compression.....	92
C.	Cohésion et résistance de la couche barrière lors d'essais au feu .....	95
I.	Morphologie des charges et empilement granulaire.....	95
1.	Représentation d'échantillons par simulation (Logiciel MacroPac).....	95
1.1	Détermination des paramètres de simulation.....	95
1.2	Comparaison des méthodes de simulation d'empilement .....	97
1.3	Simulation d'un échantillon de poudre minérale .....	100

1.4	Simulation d'un mélange bimodal .....	105
2.	Texture des charges minérales.....	107
2.1	Surface spécifique et volume poreux.....	107
2.2	Evolution de la texture des ATH avec la température .....	109
II.	Etude du comportement au feu.....	113
1.	Essais au cône calorimètre.....	113
1.1	Composites EVA/ATH.....	113
1.2	Composites EVA/ATH/Charge à base de silice .....	117
2.	Caractérisation de l'effet barrière .....	120
2.1	Mise en place et action de l'effet barrière.....	120
2.2	Estimation de l'efficacité de l'effet barrière .....	121
III.	Influence des propriétés mécaniques des résidus de combustion sur l'efficacité de l'effet barrière.....	122
1.	Validité de la méthode de compression .....	122
1.1	Reproductibilité de la méthode .....	122
1.2	Accord avec la simulation des compacités de poudre .....	125
2.	Essais sur les résidus de combustion .....	125
3.	Essai sur les charges initiales.....	127
IV.	Conclusion .....	128
D.	Utilisation de la diatomite en tant qu'agent de synergie dans un composite EVA/ATH .....	131
I.	Mise en œuvre des composites et dispersion des charges .....	131
II.	Comportement de la diatomite en température.....	133
1.	Modifications physico-chimiques.....	133
2.	Modifications texturales et cristallographiques.....	134
III.	Comportement au feu des composites.....	136
1.	Essais au cône calorimètre.....	136
2.	Effet catalytique de la diatomite .....	141
2.1	Mesures ATG.....	141
2.2	Mesures PCFC-Couplage IRTF .....	143
IV.	Influence de la viscosité à chaud sur l'effet barrière .....	147
1.	Essais de rhéologie dynamique plan-plan.....	147
2.	Estimation de la viscosité à chaud.....	150
2.1	Principe de la mesure.....	150
2.2	Résultats de l'essai à l'épiradiateur .....	155
V.	Conclusion .....	157
E.	Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme.....	159

I.	Caractérisation des charges.....	159
1.	Colémanite.....	159
2.	Fondants .....	159
II.	Comportement des charges en température .....	161
1.	Colémanite.....	161
2.	Fondants .....	164
3.	Essais sur poudres sèches .....	167
3.1	Épiradiateur et DRX.....	167
3.2	MEB et platine chauffante .....	170
III.	Rôle de la colémanite sur les propriétés de réaction au feu.....	172
1.	Utilisation dans l'EVA.....	172
1.1	Influence de la taille des particules.....	172
1.2	Influence du taux de colémanite .....	174
1.3	Composites EVA/MDH .....	176
2.	Utilisation dans l'EMA.....	180
2.1	Comportement au feu de l'EMA.....	180
2.2	Composites EMA/ATH.....	181
2.3	Composites EMA/MDH.....	182
IV.	Rôle des fondants sur les propriétés retardatrices de flamme .....	184
1.	Influence des fondants dispersés dans la masse (composites EVA/ATH/Fondants).....	184
2.	Influence des fondants dans un système multicouches .....	187
2.1	Comportement de composites EVA/Fondant.....	187
2.2	Influence de l'épaisseur de la couche EVA/Fondant.....	191
2.2.1.	Couche épaisse.....	191
2.2.2.	Couche fine.....	194
2.2.3.	Dépôt de poudre (émaillage).....	196
V.	Conclusion .....	198
F.	Modification des propriétés de surface des ATH.....	201
I.	Caractérisation de formulations de gaines de câbles (essais Acome).....	201
1.	Contexte.....	201
2.	Comparaison des essais Acome/C2MA.....	201
3.	Caractérisation des charges utilisées.....	203
II.	Traitement de surface : copolymère p(MMA-co-MAPC1(OH) <sub>2</sub> ) .....	208
1.	Stratégie de synthèse .....	208
2.	Caractérisation des composés.....	209
2.1	Charge traitée .....	209

2.2	Composites EVA/ATH.....	212
III.	Traitement de surface : homopolymère p(MAPC1(OH) <sub>2</sub> ) .....	213
1.	Stratégie de synthèse .....	213
2.	Caractérisation des composés.....	213
2.1	Charge traitée .....	213
2.2	Composite EVA/ATH .....	215
IV.	Modification des propriétés de réaction au feu de composites EVA/ATH .....	217
V.	Conclusion .....	224
	Conclusion générale.....	227
	Références.....	233

---

# Introduction générale

---



## Introduction générale

---

Du fait d'une large étendue de propriétés, relatives notamment au comportement mécanique, de leur légèreté ou encore de leur facilité de mise en œuvre, les polymères sont devenus des matériaux de choix dans de nombreuses applications. Cependant, un matériau plastique est très sensible aux agressions extérieures telles que les UV ou la température. Au contact de l'air, la présence d'une source de chaleur peut entraîner la dégradation et l'inflammation du matériau, pouvant même conduire à un incendie. Le développement et la propagation d'un feu sont à l'origine de nombreuses pertes humaines et matérielles. Chaque année, en France, les incendies domestiques sont à l'origine de plus de 400 décès et de plus de 14000 blessés. Ces chiffres peuvent dépasser les 3000 décès et 17000 blessés dans d'autres pays, comme les États-Unis, par exemple (données CTIF 2014). Environ un quart des sinistres proviennent d'installations électriques défectueuses. Au niveau des pertes matérielles, les dégâts causés par les incendies s'élèvent à plus de 25 milliards d'euros par an en Europe (données Cefic-EFRA). Les morts peuvent être liées à la chaleur des flammes, mais également à l'asphyxie due aux fumées émises. De plus en plus de bâtiments ont donc été construits en conséquence, afin de permettre l'évacuation des personnes et la limitation du développement de l'incendie. De plus, il a été nécessaire de mettre en place des spécifications associées aux performances des matériaux face à ces conditions extrêmes.

Pour répondre au caractère restrictif des normes relatives au risque feu, des additifs particuliers ont été introduits dans les polymères. Il s'agit de retardateurs de flamme (RF). Ces derniers permettent de limiter la propagation de la flamme, la vitesse de combustion, ainsi que la densité et la toxicité des fumées émises. Dans certains cas, il est même possible d'inhiber totalement la flamme. La nécessité d'employer les RF s'est vite fait ressentir, en particulier dans des applications à fort risque d'incendie comme la câblerie, en contact avec des systèmes électriques.

Le développement de nouveaux systèmes retardateurs dans les thermoplastiques, comme l'EVA ou le PVC, s'est répandu en raison de l'importance de ces matériaux dans les secteurs de la câblerie ou encore de la construction. Parmi les produits employés dans le cadre de l'ignifugation, les charges minérales hydratées représentent en tonnage la part la plus importante de ce marché (environ 40 % en 2011). Le choix de charges minérales hydratées est dû à leur facilité de mise en œuvre, leur non-toxicité mais également à leur faible coût par rapport à des systèmes plus complexes. Cependant, pour obtenir de bonnes performances retardatrices de flamme, il est nécessaire d'incorporer de grandes quantités de charges dans la matrice polymère (plus de 60 % en masse dans l'EVA par exemple). Le haut taux de charge impacte fortement les propriétés de la matrice comme son aptitude à la mise en forme, sa densité et certaines propriétés mécaniques. En général, deux types de charges hydratées sont employées à grande échelle, l'alumine tri-hydratée (ATH) et l'hydroxyde de magnésium (MDH). L'étude présentée dans ce manuscrit se concentrera plus essentiellement sur l'ATH, charge minérale de choix dans le domaine de la câblerie. L'utilisation de l'une ou l'autre dépend des températures de dégradation de la matrice choisie.

Du fait de normes de plus en plus strictes du point de vue de la sécurité incendie, il est nécessaire de continuellement améliorer les performances liées à la dégradation thermique des matériaux, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques. C'est pourquoi de nombreuses études ont été effectuées concernant l'amélioration de systèmes thermoplastiques contenant des hydroxydes métalliques.

Par exemple, plusieurs types d'agents de synergie ont pu être expérimentés, comme les argiles, les kaolins ou encore les borates. Le principe de la synergie est utilisé afin d'optimiser les performances retardatrices de flamme par l'action d'une composition de charges différentes. Il y a synergie lorsque le niveau de performance atteint, par le mélange d'additifs, est supérieur à la combinaison linéaire des effets de chaque additif séparé. Du point de vue du comportement au feu, un effet de synergie s'accompagne souvent d'un changement structural de l'échantillon. Par exemple, la combinaison d'ATH et de borates permet d'améliorer la cohésion de l'échantillon par vitrification. La présence d'argiles conduit, quant à elle, à la création d'une structure expansée, plus isolante. D'autres systèmes ont pu être étudiés, comme des promoteurs de charbonnement et d'intumescence. Dans le cas des thermoplastiques, l'utilisation de composés phosphorés apporte également des performances retardatrices de flamme intéressantes, en jouant le rôle de promoteurs de charbonnement et en agissant également en phase gazeuse par le biais de radicaux. La présente thèse fait partie d'un projet visant à améliorer le comportement au feu de polymère par le biais de nouveaux systèmes RF.

Ce travail de thèse a été effectué dans le cadre du projet SAFIRE, regroupant plusieurs industriels et institutions universitaires. Le travail effectué au Centre des matériaux des Mines d'Alès (C2MA) est axé sur la réalisation de composites thermoplastiques pour le domaine de la câblerie. Une seconde thèse, réalisée par Olivier Herscher au Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaire (LPIM), situé à Mulhouse, concerne la réalisation de composites thermodurcissables. Cette partie du projet a été réalisée en étroite collaboration avec Mäder Research (Mulhouse) et l'entreprise Alteo.

De nouveaux ATH ont été préparés par l'entreprise Alteo (Gardanne), par le biais d'une technique de broyage à base de jets de vapeur, modifiant ainsi les propriétés physico-chimiques de la charge. Afin d'améliorer les performances des composites étudiés, l'entreprise Emaux Soyer (Limoges) a réalisé des charges de vitrification pouvant se ramollir à des températures relativement basses (400-500°C). Le but est ici de trouver une charge permettant d'apporter de la cohésion au résidu de combustion, améliorant l'isolation thermique. Les nouveaux systèmes retardateurs de flamme développés ont pour objectifs d'être employés industriellement dans des formulations de câblés. Durant cette thèse, plusieurs aspects du comportement au feu de composites ont été étudiés. Les travaux effectués ont été séparés en quatre chapitres, présentés dans ce mémoire.

- Tout d'abord, l'étude a été axée sur la compréhension du mécanisme d'effet barrière de composites à base d'éthylène vinyle- acétate (EVA). Cet effet correspond à la mise en place d'une couche protectrice lors d'une combustion, et n'a pas été grandement étudié. Une méthode de caractérisation de cet effet barrière a été proposée, se basant sur l'agencement des particules en couche compacte. Pour ce faire, l'essai de compression œdométrique (méthode d'analyse utilisée dans le domaine du génie civil) a été adapté à l'analyse de la compressibilité de charges minérales.
- Dans un deuxième temps, des composés annexes à l'ATH ont été étudiés en tant qu'agents de synergie potentiels. La diatomite, une roche sédimentaire à base de silice, a été broyée et intégrée dans des composites EVA. Son rôle en tant que promoteur d'expansion sera présenté.

- En ce qui concerne les charges de vitrification fournies par Emaux Soyer, plusieurs composés ont été testés. Une matière première utilisée pour la fabrication des émaux, la colémanite (borate de calcium hydraté), ainsi que différents oxydes mixtes amorphes réalisés par des procédés verriers (fondants), ont été comparés. Par la suite, les effets retardateurs de flamme apportés par la colémanite ont été étudiés dans une autre matrice polymère, l'éthylène méthyle-acrylate (EMA). Cette matrice peut constituer une alternative à l'EVA, du fait d'une plus grande stabilité thermique, bien que leurs propriétés physico-chimiques soient très semblables.
- Finalement, afin d'améliorer les propriétés apportées par les ATH fournies par Alteo, des modifications de surface ont été réalisées. Celle-ci visent à améliorer les propriétés mécaniques des composites, ainsi que de conférer une amélioration globale de la réaction au feu. Des fonctionnalisations ont principalement été réalisées avec des polymères à base de diméthyl(méthacryloyloxy)-méthylphosphonate (MAPC1).



---

# Chapitre A : Synthèse bibliographique

---



## A. Synthèse bibliographique

---

### I. Comportement au feu d'un thermoplastique

#### 1. Mécanismes de dégradations thermiques d'un thermoplastique

Les différents phénomènes de dégradation thermique ayant lieu pour un polymère lors d'un incendie suivent une gradation, débutant par la montée en température puis l'inflammation, avant les étapes de combustion. Les processus ayant lieu au cours des différentes étapes seront présentés ci-dessous.

##### 1.1 Échauffement

L'étape d'échauffement correspond à l'état d'un objet soumis à un flux thermique, provenant d'une source de chaleur quelconque, selon des mécanismes convectifs et radiatifs [1][2]. Cette étape précède et induit la dégradation thermique du matériau. Dans le cas réel d'un incendie, la part convective (jets de gaz chauds) prédomine au début, puis la part radiative, liée aux rayonnements, devient prépondérante lorsque le feu est développé. C'est à ce moment que des flammes sont observées. La source de chaleur peut avoir plusieurs origines, qu'elles soient externes, liées à la combustion initiée du matériau ou du fait du caractère exothermique d'une réaction. Dans le cas d'un matériau thermoplastique (comme l'EVA), l'échauffement provoque le ramollissement de la matière, pouvant aller jusqu'à une liquéfaction, puis un écoulement du polymère partiellement dégradé [3][4]. L'étape de liquéfaction n'est pas observée pour certains polymères (ex : le PMMA) qui se dégradent en libérant directement le monomère gazeux à partir du polymère solide [4][5], mais également pour ceux qui charbonnent lors de leur décomposition (ex : le PVC) [6].

Cette tendance de certains thermoplastiques à s'écouler peut compliquer fortement l'étude du matériau à l'échelle du laboratoire.

##### 1.2 Dégradation thermique

L'étape de dégradation par thermolyse est un phénomène endothermique, nécessitant un apport d'énergie afin de briser les liaisons chimiques [2]. Le mécanisme dépend donc de la nature de ces liaisons, ainsi que de la structure générale du polymère. Les diverses réactions de dégradation peuvent avoir lieu en plusieurs points de la structure du polymère, que ce soit au niveau de la chaîne principale ou des groupements latéraux [7]. Dans certains cas, la formation de radicaux se produit, et permet l'entretien du processus de dégradation par une réaction en chaîne [5]. Un mode de dégradation peut concerner les groupes pendants, conduisant à l'élimination de produits secondaires, souvent volatils, ou à la cyclisation (cas du PAN par exemple) [8]. Si l'on considère le cas de l'EVA, la dégradation des groupes pendants entraîne la libération d'acide acétique, vers une température de 300 °C [9][10].

Les processus se déroulant lors d'une dégradation thermique peuvent être déclinés en trois types de réactions [1][11][6]:

- Les réactions de réarrangement : conduisant à la cyclisation des chaînes polymères ou à l'élimination de groupes pendants
- Les réactions de réticulation : conduisant à la formation d'un réseau bi ou tridimensionnel par création de liaisons chimiques entre les chaînes polymères
- Les réactions de coupures de chaînes ou de dépolymérisation, produisant des fragments plus légers. En fonction des cas, les fragments peuvent être gazeux (légers) ou bien lourds (liquides ou solides).

La Figure A-1 présente des exemples de polymères se dégradant suivant les différents types de réactions décrites.

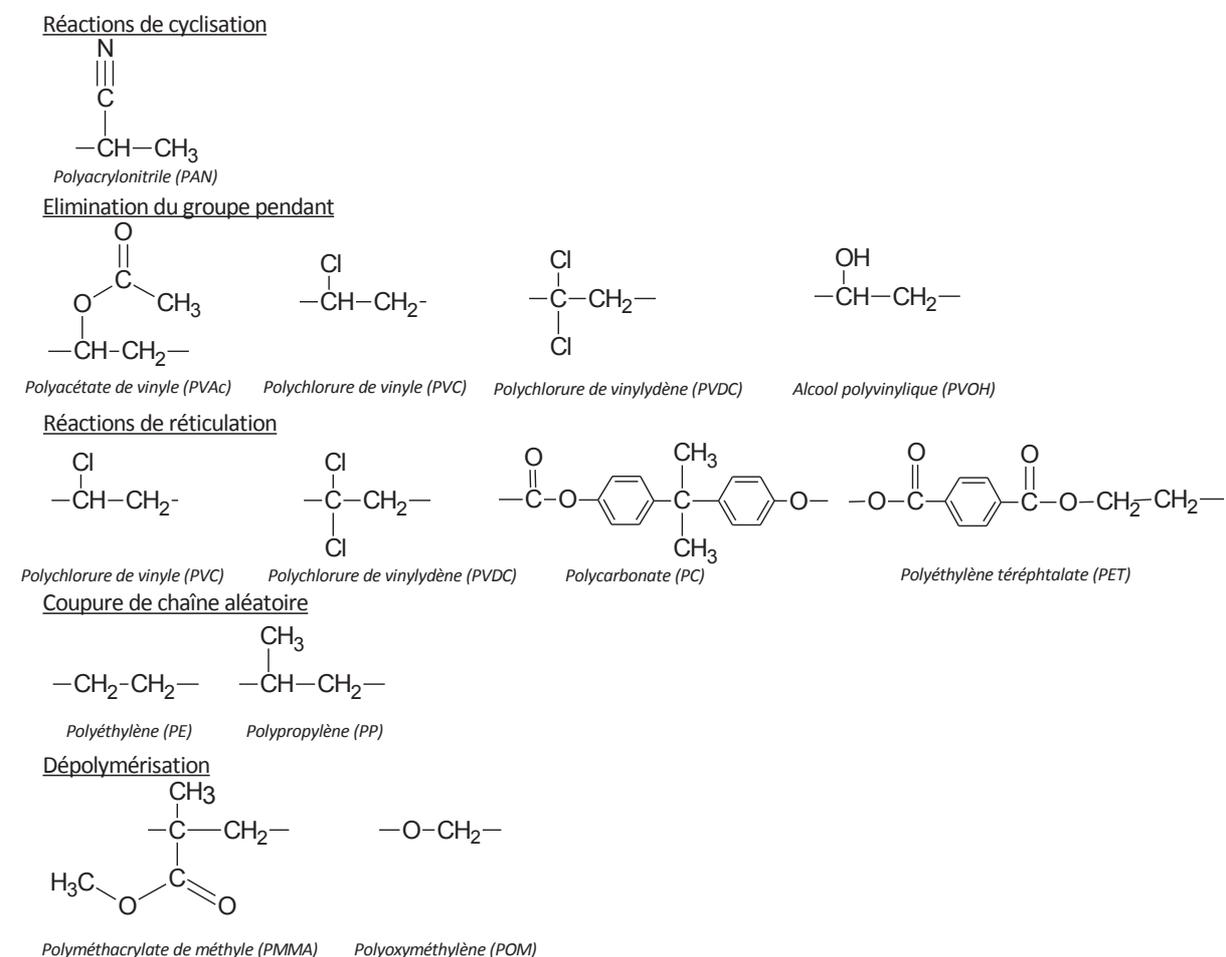


Figure A-1: Réactions de dégradation thermique et exemples de polymères associés

Le mécanisme de réticulation est favorisé si la structure initiale du polymère est partiellement réticulée. Au sein d'une même structure, des groupements réactifs peuvent réagir entre eux afin de créer des pontages.

Des composés gazeux peuvent être émis lors de la décomposition par pyrolyse, mais aussi comme produits secondaires des réactions de réarrangement et de réticulation. C'est l'émission d'espèces gazeuses combustibles qui, en se mélangeant avec l'oxygène de l'air ambiant, conduit à l'inflammation, et va permettre la propagation et le développement de la flamme.

Les produits solides de ces différentes réactions peuvent constituer dans certains cas un résidu, permettant d'isoler le matériau polymère non dégradé du flux thermique incident et de limiter l'émission de gaz combustibles par emprisonnement. La formation notable d'un résidu concerne certains polymères comme le PVC ou le PVDC. La Figure A-2 présente les réactions de dégradation thermique de ces deux polymères avec la formation de chaînes insaturées. D'autres polymères se dégradent totalement par libération de composés dans la phase gazeuse. Certains polymères, comme le polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP), subissent des scissions de chaîne aléatoires, conduisant à la formation de nombreux fragments de plus petite taille. Dans le cas du PMMA, la décomposition thermique entraîne une dépolymérisation, formant du monomère de départ [12]. (Figure A-3).

Dans le cas de polymères conduisant à un résidu charbonné, une stabilité en température est apportée par le charbonnement. En effet, le char formé peut rester stable sur plusieurs centaines de degrés, bien que ce dernier ait tendance à se décomposer par scission de chaînes à de plus hautes températures [11].

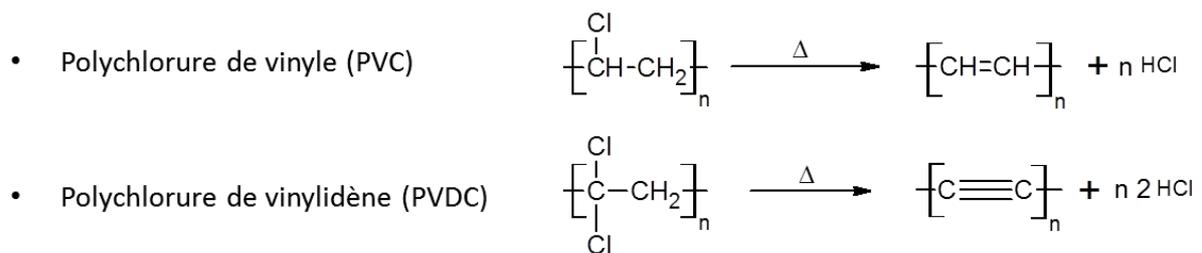


Figure A-2: Dégradation thermique du PVC et du PVDC

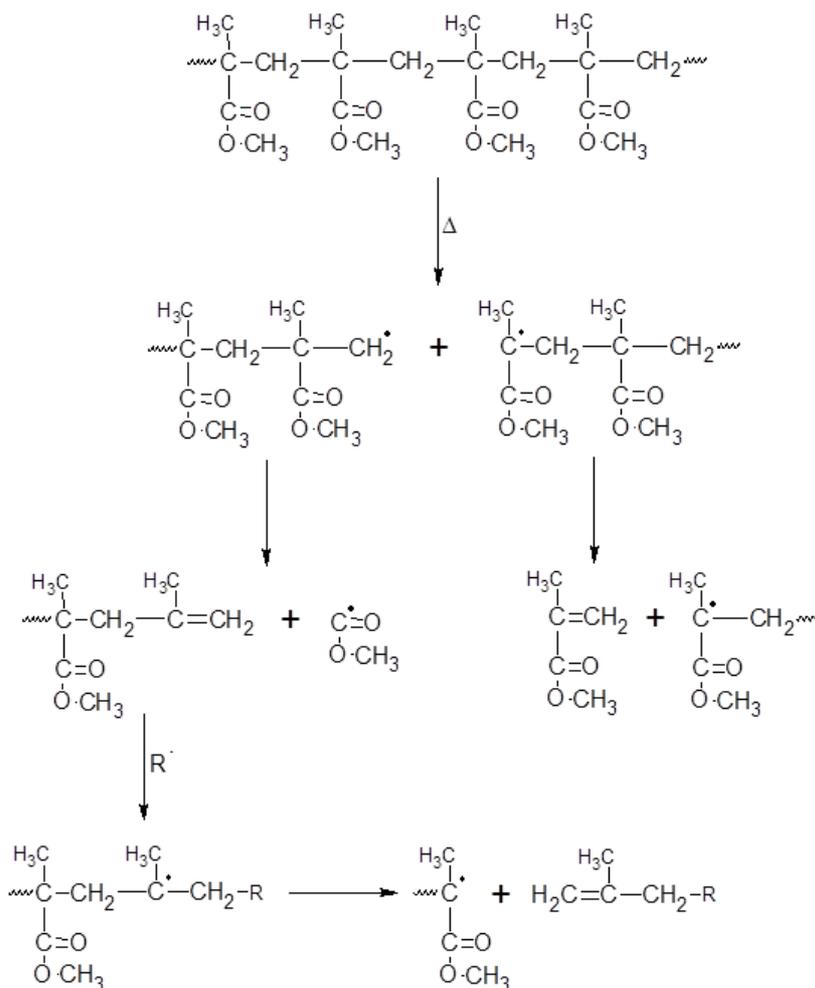


Figure A-3: Proposition de dégradation thermique du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [5][11][13]

La dégradation thermo-oxydante s'effectue en présence d'oxygène via des mécanismes impliquant des radicaux libres formés sur des chaînes macromoléculaires. Cette oxydation conduit à la formation d'espèces réactives  $\text{H}^\circ$  et  $\text{OH}^\circ$  [9][6]. Ce processus entraîne des ruptures de liaisons covalentes au sein des chaînes du polymère, conduisant à une diminution de la masse molaire moyenne. Les réactions de scission entrant en jeu peuvent être de nature très variées et leurs mécanismes, dont celui de l'étape d'initiation, sont encore peu connus. La thermo-oxydation a essentiellement été mise en évidence dans le cas des polyoléfines, selon les réactions présentées dans le Tableau A-1.

Tableau A-1 : Mécanisme général de la thermo-oxydation d'un polymère

Amorçage	$\text{RH} \rightarrow \text{R}^\circ + \text{H}^\circ$
Croissance	$\text{R}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\circ$
	$\text{ROO}^\circ + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\circ$
Ramification	$\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^\circ + \text{OH}^\circ$
	$\text{RO}^\circ + \text{RH} \rightarrow \text{ROH} + \text{R}^\circ$
	$\text{OH}^\circ + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}^\circ$
Terminaison	$\text{R}^\circ + \text{R}^\circ \rightarrow \text{RR}$
	$\text{ROO}^\circ + \text{R}^\circ \rightarrow \text{ROOR}$
	$\text{RO}^\circ + \text{R}^\circ \rightarrow \text{ROR}$

Bien que l'oxydation puisse conduire à également des phénomènes de réticulation, il semble que les réactions de coupures de chaînes soient prépondérantes. La décomposition thermique et l'oxydation peuvent se produire simultanément. Cependant, du fait de la faible vitesse de diffusion de l'oxygène dans le polymère, la phase solide apparaît essentiellement affectée par la décomposition thermique.

### 1.3 Inflammation

L'inflammation survient suite à la dégradation thermique du polymère. La décomposition des matériaux peut conduire à la libération d'un mélange de gaz, susceptibles de s'enflammer du fait de la présence d'oxygène et d'une source de chaleur suffisante, selon le principe du triangle du feu [14] (Figure A-4).

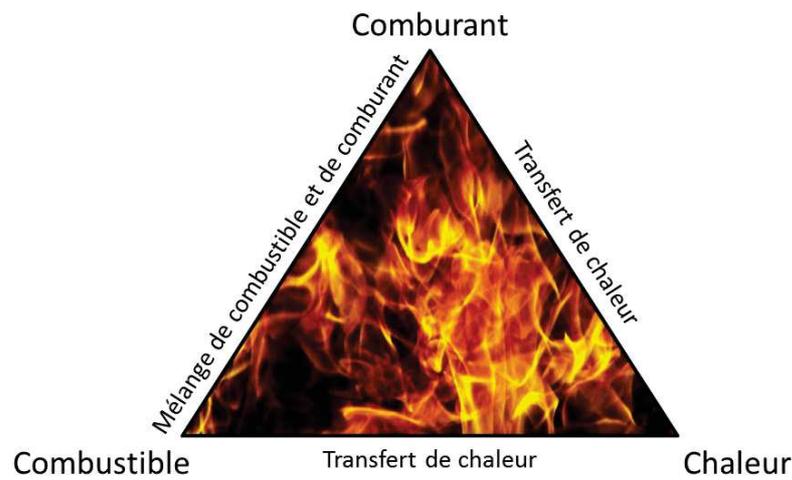


Figure A-4 : Triangle du feu

Toute combustion est exothermique et, de ce fait, renforce l'étape de pyrolyse du polymère, entretenant la flamme jusqu'à pénurie de combustible ou d'oxygène. La formation de radicaux très énergétiques ( $H^\circ$  et  $OH^\circ$ ) participe également à l'entretien de la flamme, entraînant des réactions en cascade. Du côté du polymère, la combustion implique des réactions de réarrangement et de réticulation (Tableau A-1) qui peuvent conduire à la formation d'un résidu charbonné, communément appelé char [15]. L'apparition de cette couche qui n'est pas systématique, peut entraîner une limitation au niveau des transferts thermiques vers le polymère, mais aussi au niveau de l'approvisionnement en oxygène. Le char entre également en combustion mais à des températures suffisamment élevées, combustion caractérisée par une incandescence de cette couche. La formation d'un char stable a lieu suite à des réactions de réticulation et de cyclisation, comme dans le cas du PVC [16] (Figure A-5). Pour des polymères contenant des cycles aromatiques dans leur structure, ou encore des hétérocycles, la quantité de char formé ainsi que sa stabilité est directement reliée à la quantité de cycles par unité monomère [12]. La formation d'un char peut également s'accompagner d'un phénomène d'intumescence (c'est-à-dire une augmentation de volume), dont l'efficacité sur la réaction au feu dépend grandement de la stabilité de la structure formée. La promotion et l'efficacité de l'intumescence peuvent être amenées par l'utilisation de composés retardateurs de flamme [17].

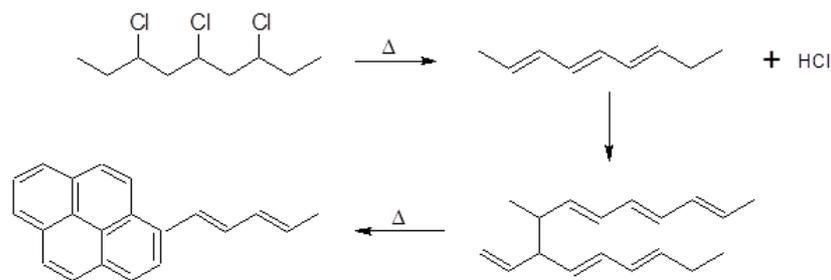


Figure A-5: Réticulation et cyclisation du PVC

La propagation de la flamme se déroule selon un processus d'extension au voisinage immédiat. En effet, la combustion démarre souvent au niveau d'une surface réduite, mais constitue une nouvelle source de chaleur qui va entraîner l'échauffement, la dégradation et l'inflammation des zones situées dans le voisinage proche. La propagation de la flamme se fait donc en surface.

La formation de fumées, souvent observée, est due à une combustion incomplète et à l'obtention de structures principalement aromatiques, de polyènes conjugués et de gaz de combustion ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) [18]. La nature des produits de combustion dépend de la structure initiale du polymère dégradé. Les structures aromatiques émises peuvent par la suite se combiner et croître en phase gazeuse. Les particules formées par l'association d'espèces aromatiques constituent la suie. La présence de suie traduit donc une combustion incomplète des composés organiques. Dans le cas de composés aliphatiques, les espèces radicalaires issues de la décomposition thermique peuvent former des polyènes conjugués, qui peuvent être convertis en structures aromatiques par des réactions de cyclisation. Les particules de suie apparaissent généralement sous la forme d'agrégats constitués d'unités sphériques. La taille des particules dépend des conditions de formation de ces dernières. La décomposition d'hydrocarbures à basse température favorise les plus gros diamètres (>200 nm), tandis que les particules formées à haute température dans la flamme atteignent des diamètres entre 10 et 100 nm [19].

Pour ce qui est des gaz de combustion, la formation de monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) résulte également d'une combustion incomplète. Elle est privilégiée lorsque la température de combustion devient insuffisante, notamment au moment de l'ignition du polymère ou encore au moment de son extinction [14]. La production de monoxyde de carbone se fait également lorsque l'apport en oxygène à la combustion est insuffisant. La combustion incomplète d'un hydrocarbure produit donc un mélange gazeux de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , en plus de petits fragments d'hydrocarbures non-brûlés. Si l'oxygène est présent en quantité suffisante, les réactions radicalaires de décomposition des hydrocarbures conduisent à une conversion complète en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . D'autres gaz émis lors de la combustion des polymères peuvent être toxiques, comme par exemple l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) qui résulte de la décomposition du PVC.

#### 1.4 Extinction

D'après le processus naturel des étapes de la combustion, celle-ci est censée s'arrêter lorsque l'un des éléments du triangle du feu vient à manquer. Cela peut correspondre à une diminution ou une disparition de la quantité de gaz de combustion, de chaleur ou d'oxygène. Les additifs retardateurs de flamme permettent d'impacter l'un ou l'autre de ces éléments essentiels à la combustion [1][14].

L'ignifugation du polymère peut être obtenue par différents moyens comme le refroidissement du matériau, la dilution des gaz de combustion, la diminution de la vitesse de décomposition, la formation d'un résidu charbonné ou encore la production d'espèces chimiques qui vont inhiber la flamme.

La Figure A-6 schématise les différentes étapes qui se déroulent lors d'un incendie [20].

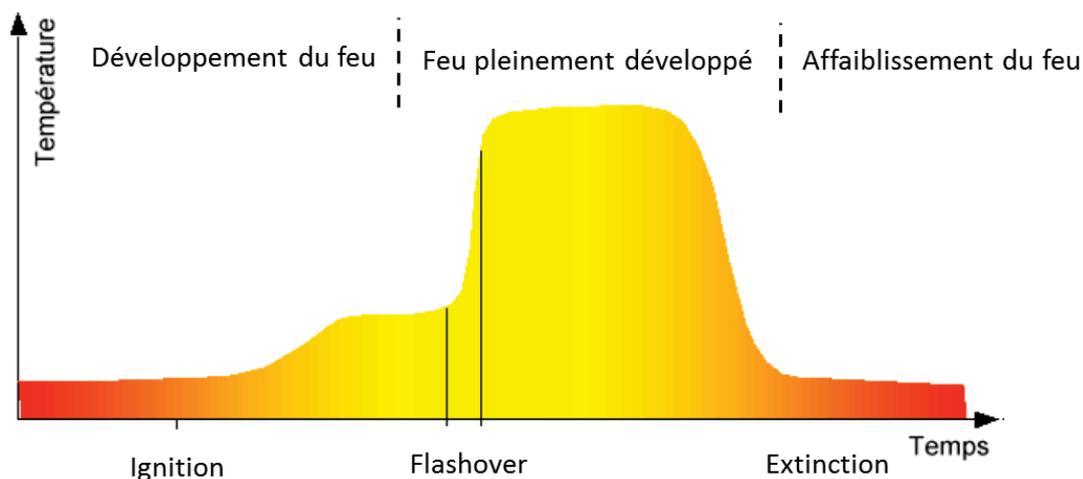


Figure A-6 : Les étapes du développement d'un incendie

Tous les détails des processus de combustion dépendent grandement du type de polymère et de l'incorporation, ou non, d'additifs retardateurs de flamme.

## 2. Normes de sécurité anti-feu

### 2.1 Les Euroclasses

La réaction au feu d'un matériau exprime son aptitude à s'enflammer, à contribuer au démarrage et à la propagation de l'incendie. Afin de classer les matériaux en fonction de leur comportement vis-à-vis du feu, des catégories ont été mises en place, permettant de définir un profil thermique de façon aisément compréhensible.

Les critères de ces classements dépendent des normes instaurées en fonction des pays. Par exemple, en France, il existe un classement répartissant les matériaux utilisés dans le domaine du bâtiment en 6 catégories en fonction de l'intensité de leur réaction au feu. Il s'agit du classement M (NF P92-501):

- M0 : incombustibles
- M1 : non inflammables
- M2 : difficilement inflammables
- M3 : moyennement inflammables
- M4 : facilement inflammables
- M5 : très facilement inflammables

## A. Synthèse bibliographique

Un matériau est classé M0 s'il répond aux conditions suivantes :

-pas d'inflammation effective à l'essai par rayonnement

-le PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur) du matériau est inférieur ou égal à 2,5 MJ/kg (600 Kcal/kg)

Cependant, ce système tend à disparaître petit à petit du fait de la mise en application d'une classification européenne, les euroclasses (EN 13-501-1). Il est difficile de mettre en évidence une correspondance entre les classes M (ou n'importe quel autre classement des autres pays européens) et les euroclasses, dans le sens où un matériau peut très bien répondre aux normes d'utilisation du classement M et ne pas être conforme aux euroclasses, limitant alors l'utilisation du produit à plus grande échelle.

Au 31 décembre 2002, l'arrêté du 21 novembre 2002 relatif à la réaction au feu des matériaux de construction et d'aménagement est entré en vigueur et abrogeait l'ancien arrêté du 30 juin 1983. Il introduisait dès lors les euroclasses, afin de répondre à l'exigence sécurité feu de la Directive européenne Produit de Construction (DPC) 89/106/CEE du 21 décembre 1988.

Le classement M continue de s'appliquer à certains matériaux d'aménagement tels que le mobilier, les voilages, les rideaux, les stores ou les gaines d'aération, mais il est possible au fabricant de doter ce type de matériaux d'une norme euroclasse s'il le désire.

Les produits de construction, en fonction de leur usage final, sont divisés en deux catégories :

-les produits de construction autre que les revêtements de sol

-les revêtements de sol

Ces deux catégories font l'objet d'essais et de classements distincts, présentés dans le Tableau A-2 et le Tableau A-3, dans lesquels une équivalence avec l'ancienne répartition M est effectuée.

**Tableau A-2: Répartition des euroclasses en fonction du comportement au feu et correspondance avec la classification M (autres que sols)**

	Classes selon EN 13-501-1		Exigence
A1			Incombustible
A2	S1	d0	M0
A2	S1	d1	M1
A2	S2	d0	M1
	S3	d1	
B	S1	d0	M1
	S2	d1	
	S3		
C	S1	d0	M2
	S2	d1	
	S3		M3
D	S1	d0	M4
	S2	d1	(non gouttant)
	S3		
Toutes classes autres que E-d2 et F			M4

Tableau A-3: Répartition des euroclasses en fonction du comportement au feu et correspondance avec la classification M (sols)

	Classes selon EN 13-501-1	Exigence
A1 <sub>f1</sub>		Incombustible
A2 <sub>f1</sub>	S1	M0
A2 <sub>f1</sub>	S2	M3
B <sub>f1</sub>	S2	M3
C <sub>f1</sub>	S1	M3
D <sub>f1</sub>	S1	M4
	S2	

D'un point de vue qualitatif, la répartition des euroclasses correspond à l'appréciation suivante des matériaux :

- A1, A2 pour les produits non combustibles
- B pour les produits faiblement combustibles
- C pour les produits combustibles
- D pour les produits très combustibles
- E pour les produits très inflammables et propagateurs de la flamme
- F pour les produits non classés ou non testés

Les paramètres S correspondent à la mesure de l'opacité des fumées :

- S1 pour une quantité de fumées et une vitesse de dégagement faibles
- S2 pour une quantité de fumées et une vitesse de dégagement moyennes
- S3 pour une quantité de fumées et une vitesse de dégagement élevées

Les paramètres D correspondent à la présence de gouttes enflammées :

- D0 pour une absence de gouttes ou de débris enflammés
- D1 pour une présence de gouttes ou de débris enflammés durant moins de 10 s
- D2 pour ce qui ne correspond ni à D0, ni à D1

### 2.2 Normes de sécurité dans le domaine de la câblerie

La validation d'un matériau, pour une application donnée, se fait par le biais d'essais soumis à des normes. La nature, ainsi que la diversité des essais à mettre en œuvre, dépend de l'application à laquelle est destiné le matériau. Les exigences sont alors différentes, qu'il s'agisse d'un matériau pour des applications en câblerie ou dans le domaine du ferroviaire.

Des paramètres comme le forme du produit, son emplacement dans un habitacle, sa proximité avec des usagers ou encore avec des appareils électriques, conditionnent les exigences des tests. Le système d'euroclasses, cité précédemment, se base sur la capacité d'un matériau à résister à un feu, tandis que le respect de normes industrielles est plutôt lié au comportement en utilisation. Les deux aspects sont cependant à prendre en compte lors de la réalisation d'un matériau susceptible de s'enflammer.

En ce qui concerne les essais liés à l'utilisation d'un matériau dans le domaine de la câblerie, et plus particulièrement pour ce qui est du comportement au feu, les différents tests ont été regroupés dans un document disponible par le biais du Comité Français d'Accréditation (COFRAC), sous la référence 77-2 [21]. Ce document, intitulé « Essais de comportement au feu – Partie 2 : Essais de comportement au feu spécifique au domaine matériel électrique », regroupe les exigences à respecter, pour un laboratoire accrédité, afin de valider ses matériaux vis-à-vis des normes de réaction au feu dans une application électrique, dont la câblerie.

### 3. Cas particulier d'un thermoplastique : l'EVA

#### 3.1 Caractéristiques de l'EVA

Dans des applications nécessitant une bonne résistance mécanique, une bonne flexibilité, des propriétés d'isolation et de protection au feu, comme en câblerie, l'EVA est un des polymères les plus employés [22]. L'utilisation d'EVA dans les câbles électriques correspond à une alternative au PVC, dont la décomposition thermique est à l'origine de l'émission d'acide chlorhydrique (HCl) [23]. Le PVC reste cependant majoritairement employé pour des application de gainage [24].

L'EVA est un copolymère statistique, obtenu par polymérisation radicalaire d'éthylène et d'acétate de vinyle, réalisé à haute pression [25] (Figure A-7).

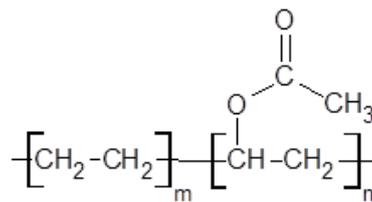


Figure A-7 : Structure de base de l'EVA

Dans le cadre de l'application en câblerie, la polymérisation s'effectue en solution dans un solvant, conduisant à de plus fortes masses molaires que dans le cas de la polymérisation en masse [26].

Les caractéristiques de l'EVA dépendent grandement du taux d'incorporation d'acétate de vinyle dans la chaîne polymère, plus ce dernier est important et plus les masses molaires et l'indice de polydispersité diminuent. L'augmentation du taux d'acétate de vinyle joue également sur la diminution du taux de cristallinité de la partie polyéthylène, et de la température de fusion (démonstration par analyse DSC) [27]. Dans le cadre d'une mise en forme par extrusion et injection, les teneurs en acétate de vinyle peuvent varier entre 4 et 30 % en masse. La quantité d'acétate de vinyle introduite dans le copolymère induit des différences au niveau des propriétés du matériau, desquelles découlent les applications et les techniques de mise en forme [22]. Le Tableau A-4 présente la variation de certaines propriétés de l'EVA en fonction du taux d'acétate de vinyle.

Tableau A-4: Variation des caractéristiques de l'EVA en fonction du taux d'acétate de vinyle (AV)

Taux de AV	Température de fusion (Tf)	Densité (d)	Taux de cristallinité	Masse molaire	Transparence	Flexibilité
↗	↘	↗	↘	↘	↗	↗

Le MFI (Melt Flow Index = Indice de Fluidité) est un paramètre important, duquel découlent les techniques de mise en forme du matériau. Le MFI, caractérise les thermoplastiques et leur aptitude à la transformation à l'état fondu. Il s'agit en fait de la masse de polymère écoulee pendant un temps donné, en g/10min, à une température fixée en fonction du matériau considéré (entre 190 et 230 °C). Le polymère est ramolli à la température fixée puis s'écoule à travers une filière normalisée (8,0 mm de long et 2,096 mm de diamètre) au moyen d'un piston chargé. Le but est de quantifier la quantité de matériau écoulee en un temps donné et dans des conditions spécifiques [4][28]. Le Tableau A-5 présente les variations de certaines caractéristiques de l'EVA avec le MFI.

Tableau A-5: Variation de certaines propriétés des thermoplastiques

Viscosité (m <sup>2</sup> /s)	Masse molaire moyenne en poids (Mw : g/mol)	MFI (g/10min)
↘	↘	↗

Lors de ce travail de thèse, un échantillon d'EVA comportant 28 % en masse d'acétate de vinyle sera utilisé. Ses caractéristiques physico-chimiques seront présentées dans la partie consacrée à la méthodologie.

### 3.2 Décomposition thermique de l'EVA

Afin de mettre au point des additifs retardateurs de flamme adaptés à ce polymère, il est nécessaire de connaître les mécanismes de dégradation. Une analyse thermogravimétrique classique de l'EVA met en évidence une dégradation en deux étapes. La première, se situant vers 300 °C, correspond à la libération d'acide acétique suite à la décomposition des groupements latéraux. Il est en résulte également la formation d'une double liaison C=C au niveau de la scission (Figure A-8).

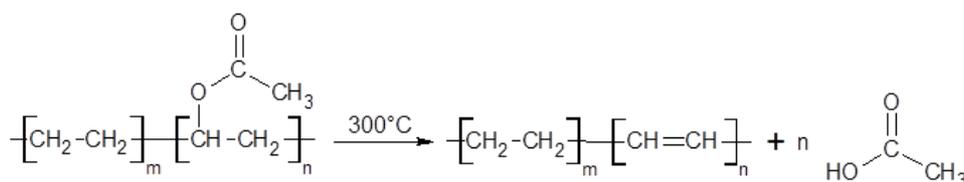


Figure A-8: Réaction de scission du groupement latéral de l'EVA

Cette désacétylation se poursuit au-delà de 350 °C et conduit donc à la formation d'un polyène conjugué. Des études ont montré que la libération d'acide acétique est bien la première étape de décomposition de l'EVA, et ce par une considération énergétique. En effet, l'énergie d'activation de l'élimination d'acide acétique étant plus faible que celle de la scission d'une liaison C-C (250 kJ/mol et 360 kJ/mol respectivement), la libération du groupement latéral a donc lieu en premier [29].

L'étape de dégradation thermique de l'EVA, et en particulier la désacétylation, semble être accélérée en atmosphère oxydante. Ces réactions d'oxydation, ayant alors lieu assez rapidement lors de la montée en température, entraînent la formation d'hydroperoxydes, phénomène démontré par IRTF [9][10]. Cette dégradation peut aussi être accélérée dans le cas de composites par des mécanismes catalytiques impliquant la surface de charges minérales [30][31].

D'autres produits carbonylés et hydroxylés peuvent être formés du fait de l'apparition d'hydroperoxydes, associée au processus de désacétylation (formation de lactones, cétones, carbonyles insaturés...). Dans certains cas, ces réactions peuvent conduire à des scissions au niveau de groupements latéraux ou de la chaîne principale, et dans d'autres elles peuvent amener une modification chimique de la structure du polymère [9][32][33]. Les mécanismes de dégradation proposés sont présentés sur les Figure A-9, A-Figure A-10, A-Figure A-11 et A-Figure A-12.

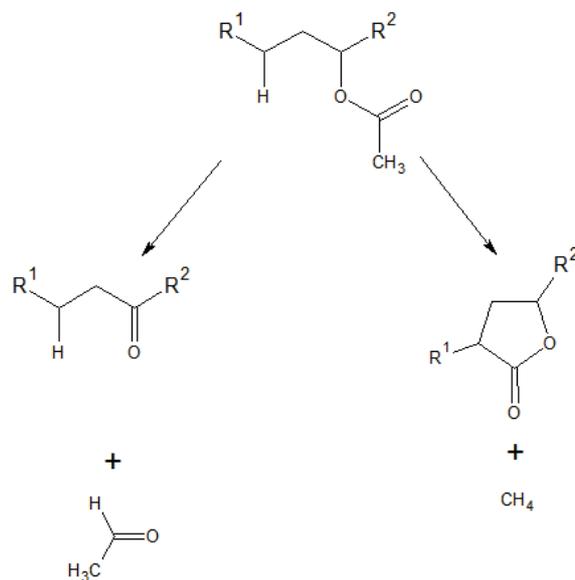


Figure A-9 : Formation de lactones et de cétones lors de la dégradation thermo-oxydative de l'EVA

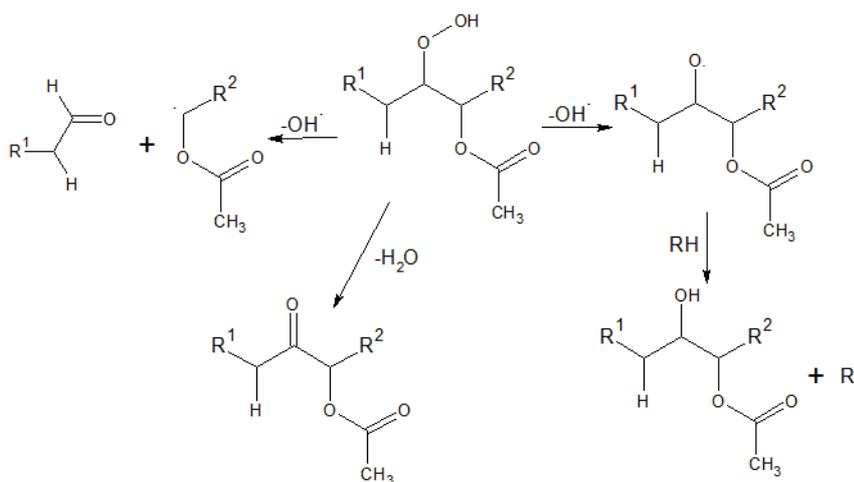


Figure A-10 : Formation de fonctions cétones et hydroxyles à partir des fonctions hydroperoxydes obtenus par oxydation de l'EVA

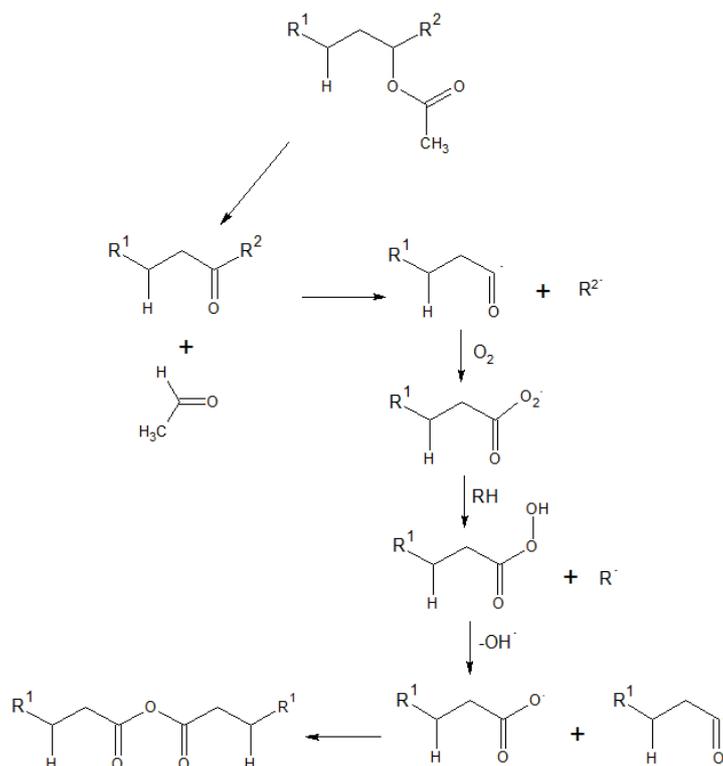


Figure A-11 : Formation de fonctions anhydrides lors de la dégradation thermo-oxydative de l'EVA

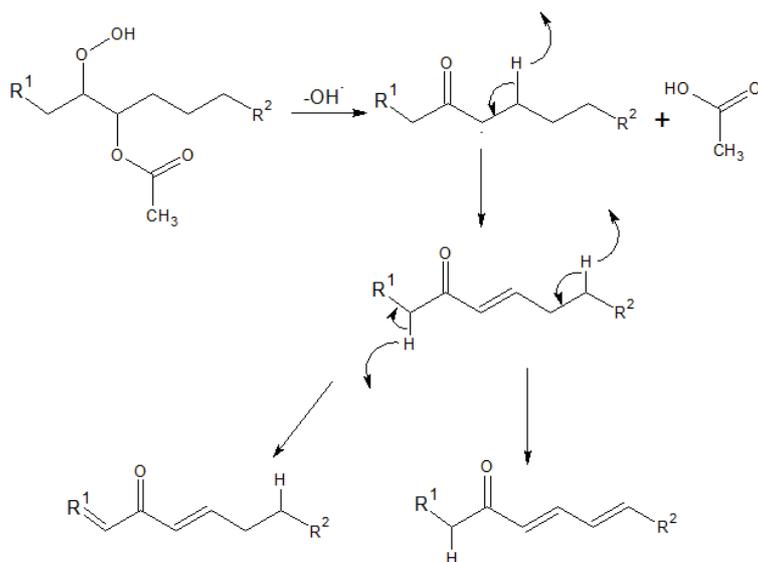


Figure A-12 : Formation de composés carbonylés insaturés à partir des fonctions hydroperoxydes formés par oxydation de l'EVA

Une seconde étape de décomposition est observée pour l'EVA vers 400 °C, correspondant à la dégradation de la chaîne principale. Cette étape conduit à la formation de produits volatiles inflammables dont l'éthylène, le 1-butène, le méthane et le dioxyde/monoxyde de carbone [34]. On suppose que la formation de doubles liaisons au cours de la première étape affaiblit les liaisons C-C situées en position bêta. Un autre phénomène dû à la présence de doubles liaisons conjuguées serait la formation d'un réseau réticulé par cyclisation, pouvant même conduire à des structures aromatiques (Figure A-13). Ce phénomène peut être mis en évidence par l'apparition d'un résidu charbonné vers 400 °C, qui se décompose ensuite vers 450-500 °C.

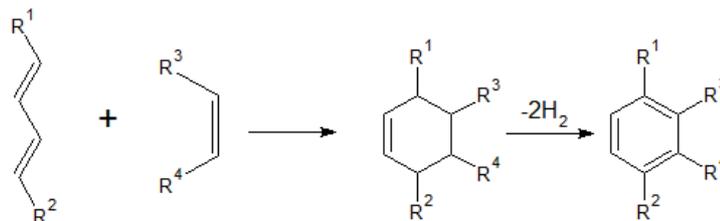


Figure A-13 : Réaction de cyclisation (Diels Alder) et d'aromatisation entre polyènes conjugués

La Figure A-14 représente le profil de dégradation thermique (analyse thermogravimétrique) de l'EVA.

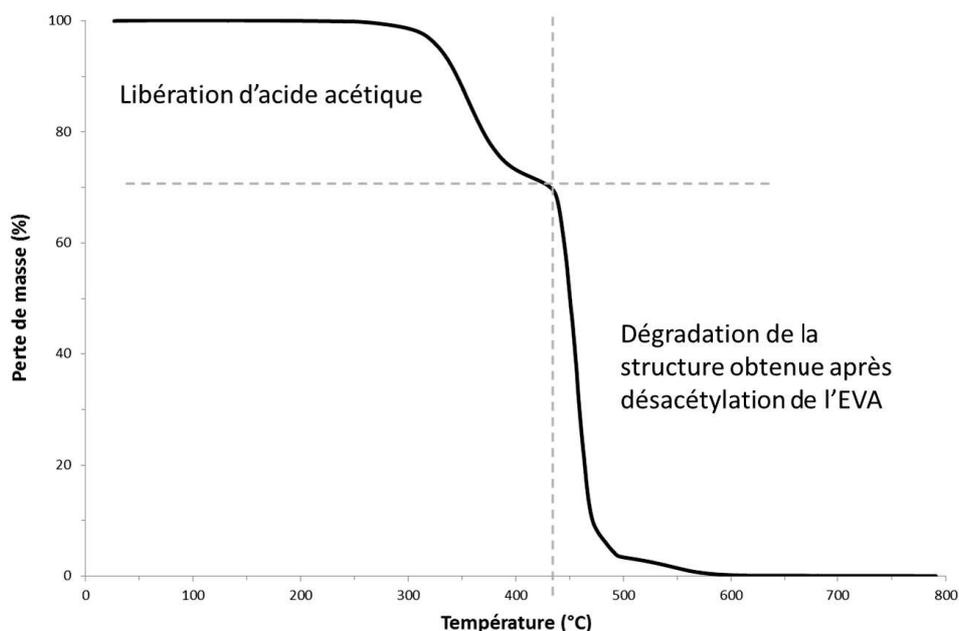


Figure A-14 : Schéma simplifié du comportement de l'EVA vis-à-vis du feu, allure d'une courbe ATG

Blažek, a étudié les schémas réactionnels de la dégradation thermique de différents polymères, dont l'EVA [7]. Une simulation a été proposée afin de prévoir l'allure des courbes ATG d'échantillons d'EVA, en fonction du taux d'acétate de vinyle présent dans le copolymère. Il a été démontré que l'écart entre les deux étapes de dégradation de l'EVA est proportionnel au taux d'acétate de vinyle présent, selon l'équation suivante :

$$\% AV = 1,434 \times (1 - x_{plateau})$$

La valeur «  $x_{plateau}$  » correspond ici à la perte de masse lors de la première étape de dégradation de l'EVA. Les résultats de l'étude se sont montrés relativement précis, jusqu'à des taux d'AV de 70 %, l'erreur absolue devenant trop importante par la suite (>5 %). La simulation conduisant à la formule ci-dessus est basée sur le facteur de fréquence, ainsi que l'énergie d'activation, liés à la première dégradation afin de trouver une corrélation entre ces paramètres et le taux d'AV du copolymère. Les paramètres cinétiques utilisés sont issus d'une publication de Marcilla et al. [29], dans laquelle les équations de cinétique comprenaient les constantes cinétiques, les ordres de réactions ainsi que les énergies d'activation. Blažek a rajouté le facteur de fréquence afin de pouvoir mettre au point la simulation conduisant à l'équation, ce facteur étant une composante de l'équation d'Arrhenius.

## 4. Cas particulier d'un thermoplastique : l'EMA

### 4.1 Caractéristiques de l'EMA

Le copolymère d'éthylène et d'acrylate de méthyle (EMA), est un thermoplastique obtenu par copolymérisation de l'éthylène et de l'acrylate de méthyle. Tout comme l'EVA avec l'acétate de vinyle, les propriétés de l'EMA varient en fonction du taux d'unités d'acrylate de méthyle présentes dans la chaîne polymère. La structure de base de l'EMA est présentée sur la Figure A-15.

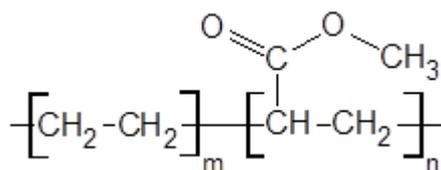


Figure A-15: Structure de base de l'EMA

Pour des taux d'acétate de vinyle et d'acrylate de méthyle équivalents, la plupart des propriétés de l'EVA et de l'EMA sont proches, ce qui permet une utilisation de l'EMA également dans des applications en câblerie. Les propriétés mécaniques, la dureté, la densité ou encore la température de fusion sont équivalentes. Les deux matrices possèdent, de ce fait, des comportements proches. La similarité des propriétés mécaniques permet un taux de charge aussi important que pour l'EVA, atteignant 60 à 65 % massique, en privilégiant l'utilisation d'hydroxydes métalliques.

Une différence majeure de propriété est à signaler du point de vue de l'aptitude à la transformation du matériau. Du fait de la structure du groupe pendent, l'EMA aura une valeur de MFI (indice de fluidité) plus faible que l'EVA, et ce pour un taux de groupements pendants équivalent. La viscosité de l'EMA est donc plus élevée que celle de l'EVA, dans des conditions similaires. En comparaison avec l'EVA, l'EMA possède une plus grande résistance thermique, au vieillissement, ainsi qu'à la dégradation [35].

### 4.2 Décomposition thermique de l'EMA

Peu d'études ont été menées concernant le comportement de l'EMA dans des conditions extrêmes, ou même en présence de retardateurs de flamme. Des mécanismes de dégradation ont, tout de même, été proposés.

Bien que les analyses ATG de l'EMA semblent montrer une décomposition en une seule étape qui s'étend de 400 à 480 °C sans formation de résidu. Une déconvolution a permis de mettre en évidence deux étapes de dégradation. Il semble que la première étape corresponde principalement à la dégradation du groupe acrylate de méthyle, tandis que la seconde est associée à la décomposition de la partie éthylène. Du fait d'une plus grande stabilité thermique de la partie acrylate de méthyle, il est considéré que la dégradation de la chaîne principale soit décalée par rapport à celle de l'EVA, et se décompose à partir de 400 °C.

La dégradation des groupes pendants s'effectue par scission de chaîne, probablement initiée par coupure homolytique des groupements esters de méthyle. Il semblerait que la coupure se fasse en β de la liaison C-C, plutôt que par coupure de la chaîne principale. Il a été proposé que le groupement ester de méthyle induit la scission en β du fait d'un encombrement stérique [36].

La seconde étape, correspondant à la dégradation de la chaîne éthylène, reste la plus importante, du point de vue de la quantité de matière organique volatile émise. L'utilisation de la spectroscopie de masse, associée à la décomposition de l'EMA par ATG, a mis en évidence une quantité importante de produits de décomposition, rendant difficile une interprétation précise du profil de dégradation du polymère. En se basant sur les petits fragments analysés, il a pu être proposé un mécanisme faisant entrer en jeu la formation de radicaux libres.

La séparation du groupe pendant de la chaîne principale, s'effectue avant que celui-ci ne se décompose en fragments plus petits. La scission de la chaîne principale semble se faire de façon aléatoire. Du fait des températures auxquelles ces étapes se font, il est fort possible que les réactions de dégradation thermique aient lieu simultanément.

Le mécanisme proposé [36] est présenté sur la Figure A-16.

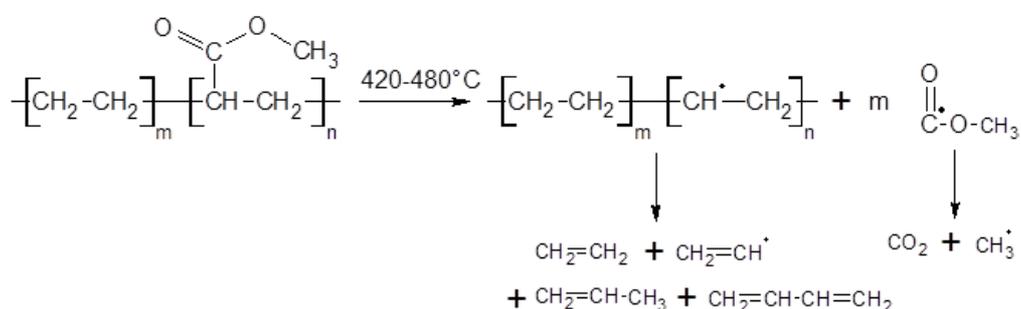


Figure A-16: Proposition de mécanisme de dégradation thermique de l'EMA

Une étude de Dole et al. [37] a mis en évidence des réticulations découlant de l'oxydation des chaînes de l'EMA. Un durcissement, lié à la modification de la structure du matériau, a lieu suite à une oxydation sans coupure de chaînes. Du fait de la présence de fonctions hydroxyles et de fonctions esters, des réactions de transestérification deviennent possibles, et conduisent à la formation de liaisons covalentes inter-chaînes. Le mécanisme de réticulation proposé est présenté dans la Figure A-17.

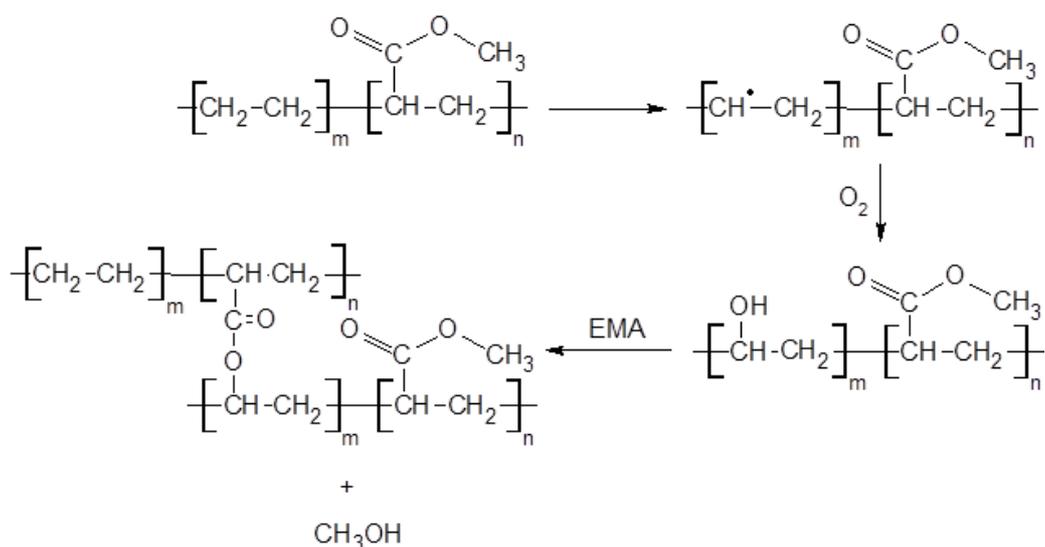


Figure A-17: Proposition de réaction de réticulation de l'EMA

Le phénomène d'oxydation qui conduit à la réticulation est cependant minoritaire (environ 7 %), en comparaison du phénomène de coupures de chaînes. Cependant du fait de la présence même minoritaire de ce phénomène de réticulation qui amène une diminution de la mobilité des chaînes de polymère, la viscosité à chaud de l'EMA reste importante [38].

## II. Les retardateurs de flamme (RF) dans les polyoléfines

### 1. Généralités

Afin de répondre aux exigences de l'utilisation que l'on veut en faire, il est nécessaire pour les polymères de répondre à certaines contraintes, que ce soit par rapport à des propriétés mécaniques, des coûts de mise en œuvre ou au comportement dans les conditions d'utilisation. Le comportement au feu est un paramètre essentiel dans de nombreuses applications, dont la câblerie. L'utilisation d'un thermoplastique comme l'EVA tel quel, ne permet pas d'assurer une bonne tenue au feu. Du fait de la décomposition thermique inhérente à la nature chimique du polymère, l'incorporation de composés retardateurs de flamme est nécessaire pour limiter la propagation et le développement de la flamme [16].

L'emploi de retardateurs de flamme halogénés est aujourd'hui sérieusement remis en cause avec même pour certains produits une interdiction d'utilisation. On reproche à ces composés l'émission de gaz toxiques lors de leur combustion, tels que des dérivés de dioxine ou des furanes, ou encore une bioaccumulation dans les parties grasses des organismes vivants [39]. Cette toxicité explique le nombre croissant d'études concernant l'utilisation de retardateurs de flamme alternatifs. Les principales familles de retardateurs de flamme non-halogénés utilisés actuellement, ainsi que les références s'y rapportant, sont présentés dans un traité de référence, édité par Wilkie et Morgan [40]. Un retardateur de flamme peut agir sous plusieurs angles afin de limiter la combustion. Il peut opérer par voie physique ou par voie chimique ou dans certains cas par les deux à la fois.

### 2. Modes d'action

#### 2.1 Phénomènes physiques

Le premier effet retardateur de flamme, d'un point de vue physique, correspond à la dilution de la phase solide. Concrètement, lors de la mise en œuvre de composites chargés, le retardateur de flamme va substituer une partie du polymère, diminuant ainsi la quantité de matière combustible disponible [41][42].

Une autre action par voie physique a pour but de créer une barrière, limitant le transfert de chaleur de la source chaude vers le matériau, ainsi que de l'oxygène nécessaire à la combustion. Dans ce sens, la dégradation du polymère est ralentie et la quantité de gaz combustibles émise diminue également. Une couche de protection peut se former de plusieurs façons. Au fur et à mesure de la décomposition du matériau, les retardateurs de flamme présents vont former une structure cohésive à la surface du résidu du polymère [43]. L'efficacité de cet effet barrière est donc liée à la cohésion de la couche formée [20][44]. Certains composés retardateurs de flamme peuvent permettre l'expansion du matériau, et ont donc un effet intumescent, plus isolant [45][46].

D'autres retardateurs de flamme peuvent également entraîner la formation d'une couche vitreuse thermiquement stable, lors de la montée en température [47][48].

Certaines réactions de dégradation des additifs RF sont de nature endothermique (comme l'élimination d'eau de l'ATH) et nécessitent de l'énergie pour avoir lieu. Cette énergie va donc être soustraite de la chaleur emmagasinée par le polymère lors d'une exposition au feu, ce qui réduit le bilan calorifique global et retarde la combustion [49].

Afin d'optimiser l'effet du refroidissement, le domaine de décomposition thermique de la charge utilisée doit se superposer au moins partiellement à celui de la matrice polymère.

### 2.2 Phénomènes chimiques

L'action par voie chimique peut être basée sur des réactions avec les radicaux réactifs produits au cours de la combustion du polymère pour limiter le dégagement d'énergie. Par exemple, la surface des oxydes métalliques peut réagir avec les radicaux actifs de type  $\text{HO}^\circ$ , pour former les radicaux  $\text{HOO}^\circ$ , moins réactifs.

Les radicaux produits par le polymère, comme  $\text{HO}^\circ$  et  $\text{H}^\circ$ , sont également susceptibles de réagir en phase gazeuse avec d'autres radicaux, provenant cette fois des retardateurs de flamme. C'est le cas des retardateurs halogénés, produisant des radicaux de type  $\text{X}^\circ$ . La réaction des  $\text{X}^\circ$  avec les radicaux actifs  $\text{HO}^\circ$  et  $\text{HOO}^\circ$  conduit à la formation d'espèces moins énergétiques. Cet effet permet de limiter l'auto-alimentation de la combustion, ainsi que de ralentir le cycle d'entretien de la flamme [47][50].

En phase solide, les retardateurs de flamme peuvent accélérer la rupture des chaînes de polymère, forçant l'écoulement et l'éloignement du polymère de la flamme [20]. Les réactions de cyclisation et de réticulation, conduisant à la formation d'un char, peuvent également être induites par un retardateur de flamme [15].

## 3. Retardateurs de flamme

### 3.1 Les hydroxydes métalliques

#### 3.1.1 *Le trihydroxyde d'aluminium (ATH)*

##### 3.1.1.1 Synthèse de l'ATH [51]

À l'échelle industrielle, l'ATH est un sous-produit issu de la fabrication de l'alumine par le procédé BAYER, découvert en 1887 par le chimiste autrichien Karl Josef Bayer. Ce procédé a été mis en œuvre pour la première fois en 1893 par la société « L'alumine pure » située à Gardanne (Bouches-du-Rhône).

Le procédé BAYER se déroule en cinq étapes, à partir du minerai de bauxite, une roche sédimentaire principalement constituée d'hydroxydes d'aluminium et d'oxydes de fer [52].

La bauxite est, tout d'abord, concassée grossièrement puis mise en présence de liqueur recyclée en aval du procédé (essentiellement de la soude et de la chaux). La bauxite est ensuite broyée plus finement. Ce broyage permet d'augmenter la surface de contact entre la bauxite et la liqueur, afin d'améliorer le rendement de la réaction d'attaque ultérieure. Après précipitation, les morceaux obtenus mesurent alors quelques centaines de  $\mu\text{m}$ . Le mélange rouge issu de l'association de la liqueur et de la bauxite broyée est ensuite acheminé vers les autoclaves d'attaque.

Le mélange obtenu à l'étape précédente, ou « pulpe », est soumis à une pression d'une dizaine de bars et d'une température d'environ 250 °C dans les autoclaves. Soumise à ces conditions, l'hydrate d'alumine présente dans la bauxite se solubilise dans la liqueur en formant de l'aluminate de soude selon la réaction suivante :



Cette réaction est réversible, suivant les conditions de température et de pression. La « pulpe » obtenue est ensuite diluée afin d'en faciliter la décantation. L'étape de décantation sert à séparer la liqueur, contenant l'aluminate de soude, des boues, appauvries en alumine. Les particules solides se déposent au fond du bac de décantation et sont extraites par pompage vers une station de lavage des boues. La liqueur surnageante est filtrée puis envoyée vers l'étape de précipitation.

La liqueur récupérée est ensuite refroidie, diluée avec l'eau de lavage des boues puis envoyée dans des bacs où elle est mise sous agitation. La diminution de la température entraîne la précipitation de l'hydrate d'alumine. La mise sous agitation empêche alors la décantation des grains [53]. Le surnageant est alors récupéré. La liqueur est ensuite filtrée et une fois appauvrie en alumine, elle est envoyée à l'étape de départ d'attaque de la bauxite. La liqueur peut être réutilisée dans le procédé, lui donnant son appellation de Cycle BAYER. Afin d'accélérer la cinétique de précipitation de l'hydrate d'alumine, une grande quantité d'hydrate est récupérée après filtration, afin d'être utilisée comme amorceur de cristallisation. L'hydrate d'alumine ( $Al(OH)_3$ ) est ensuite filtré et lavé, et peut alors être commercialisé en tant qu'ATH.

Enfin, une dernière étape peut être rajouté au procédé BAYER et concerne la transformation de l'ATH en alumine par calcination vers 1000-1250 °C. L'ensemble du procédé est présenté Figure A-18

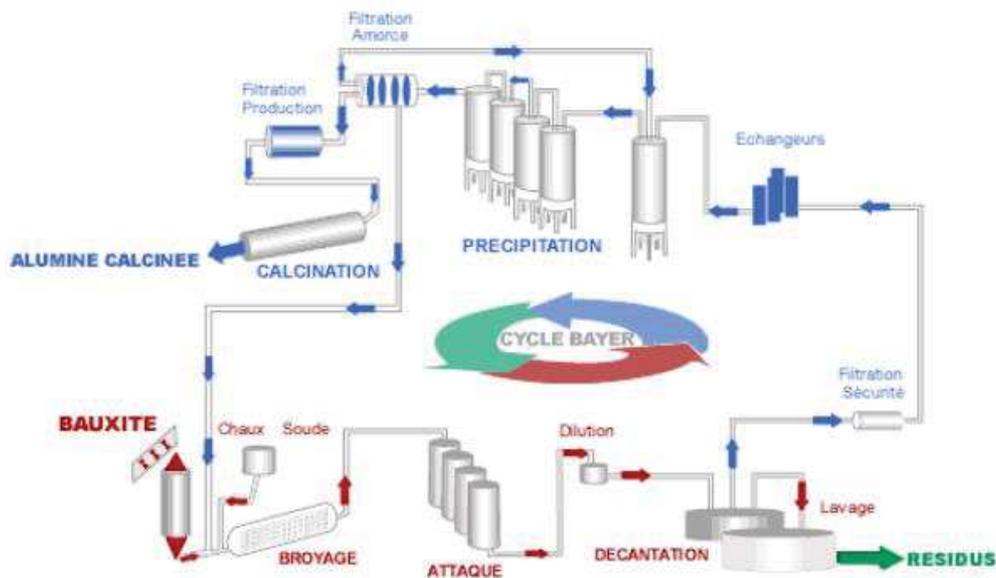


Figure A-18: Schéma du procédé BAYER [51]

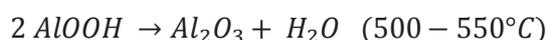
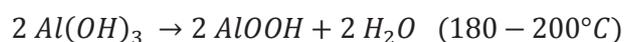
### 3.1.1.2. L'ATH en tant que retardateur de flamme

L'ATH est couramment employée comme retardateur de flamme, dans les thermoplastiques, pour plusieurs raisons, comme son faible coût, sa non-toxicité ou encore sa facilité de mise en œuvre avec les matrices polymères. D'autres phénomènes liés à l'utilisation de l'ATH dans l'EVA ont pu être mis en évidence, comme par exemple le rôle catalytique de l'alumine, après déshydratation de l'ATH.

Cet effet semble favoriser le caractère incomplet de la combustion, limitant donc la quantité de matière combustible libérée dans la flamme. Cependant, du fait d'une combustion incomplète, la quantité de monoxyde de carbone libérée augmente, ainsi que le caractère toxique de la combustion [54].

Concernant l'effet retardateur de flamme, l'ATH agit essentiellement, lors de la montée en température, en se décomposant de façon endothermique. Cette dégradation s'accompagne d'un dégagement d'eau sous forme gazeuse. La décomposition s'effectue en deux étapes dont la première, correspondant au départ de deux molécules d'eau, se déroule aux alentours de 200 °C. Une deuxième étape a été identifiée, vers 500 °C, associée au départ de la dernière molécule d'eau. Sachant que la température de décomposition de l'EVA se situe sur la plage 300-350 °C et que sa température de fusion varie de 67 à 100 °C en fonction du taux d'acétate de vinyle, l'utilisation de l'ATH dans l'EVA est justifiée.

La réaction de déshydratation de l'ATH, qui débute vers 180-200 °C, est présentée ci-dessous, en deux étapes :



Cette réaction est endothermique, ce qui signifie que le composé absorbe de l'énergie lors de sa décomposition. Cette énergie est de 1050 J/g dans le cas de l'ATH, soit environ 300 kJ/mol [55]. La nature endothermique de la dégradation agit sur la combustion du composite EVA/ATH. En effet, lors d'un incendie, l'absorption d'énergie due à la décomposition de l'ATH conduit à un refroidissement du matériau. Ce refroidissement va donc ralentir son échauffement, la vitesse de dégagement de produits volatils, et sa propre combustion.

L'eau libérée, sous forme de vapeur, agit également sur le comportement au feu en diluant les gaz combustibles émis par la décomposition du polymère. La libération d'eau en phase gazeuse limite aussi la quantité d'oxygène présente en contact direct avec la surface du composite et, par le fait même, le développement du feu. Certaines études montrent également un possible effet de suppresseur de fumées, lorsque l'ATH est incorporée dans certains types de matrices comme le PVC [56].

La montée en température, qui provoque la libération de l'eau contenue dans la charge minérale, a également pour effet de former dans une première étape l'espèce monohydratée, appelée boehmite. Peu d'études ont été menées sur les effets de cette espèce sur le comportement au feu du matériau [50]. Ajoutée à 15 % en masse dans le PMMA, la boehmite permet de réduire l'inflammabilité du polymère, du fait de la perte d'eau suite à sa décomposition endothermique en alumine. Dans le cas d'un EVA chargé à 25 % en masse [57], l'utilisation de boehmites de haute surface spécifique permet l'amélioration des propriétés au feu par la mise en place rapide d'une couche barrière cohésive et résistante. La participation à l'amélioration du comportement au feu de libération d'eau reste tout de même moindre, dans le cas de la boehmite, comparé à l'ATH du fait de la différence de quantité d'eau libérée. Il semble que l'amélioration de l'effet barrière provienne de la haute surface spécifique de la charge. L'agencement des atomes dans la boehmite peut être représenté suivant la Figure A-19 [58].

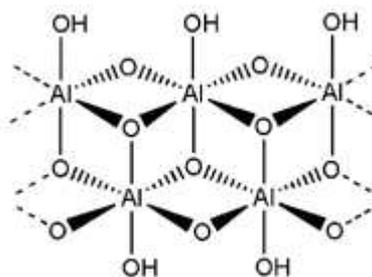


Figure A-19 : Structure de base de la boehmite

Enfin, l'ATH après déshydratation totale forme de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), qui va permettre la formation d'une « croûte » en surface, en se combinant à des résidus carbonés. Cette croûte joue alors le rôle d'une carapace isolante, limitant la dégradation du matériau [44]. L'alumine obtenue de la déshydratation de l'ATH peut présenter différentes structures cristallines, et cela en fonction de la morphologie et de la taille des cristallites d'ATH de départ [59]. Les structures les plus stables étant la forme  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corindon) et la forme  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cette dernière a la particularité de développer une grande surface spécifique, justifiant son utilisation dans le domaine de la catalyse et des adsorbants. La décomposition thermique d'ATH de petite taille, dans les conditions d'un incendie, aura tendance à conduire à l'obtention de la forme  $\gamma$ , et au développement pour la charge d'une surface spécifique élevée et d'une nano-porosité [60].

Il est également supposé que l'ATH aurait un rôle catalytique sur le processus de dégradation du polymère produisant des résidus carbonés, réduisant par le fait même la production de gaz de combustion ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ) [61]. La formation d'alumine par décomposition thermique, dans des composites EVA/ATH fortement chargés (au moins 60 % en masse), semble également avoir un effet catalytique. L'effet est plus important dans le cas d'une ATH de petite taille [62]. Mesurée par ATG, la présence d'un effet catalytique sur la décomposition de l'EVA se traduit par une température plus basse de début de perte de masse, ainsi qu'un élargissement de la plage de température de l'étape de désacétylation au-delà de 350 °C.

La présence d'une surface spécifique plus importante développe le nombre de sites acides éventuels, essentiellement au sein de la micro et nano-porosité. La force acide de ces sites peut être augmentée par l'association d'alumines avec des composés chlorés. L'adsorption de HCl sur les ponts Al-O-Al de l'alumine diminue la concentration en sites acides de Lewis (faibles), et augmente le nombre de sites acides de Brønsted (forts) [63]. L'effet catalytique sur la première étape de décomposition de l'EVA se trouve augmenté. L'effet de la surface spécifique sur la dégradation de l'EVA a également été mis en évidence sur la seconde étape. En effet, la décomposition, suite à la perte des groupements pendants, conduit à la formation d'un mélange d'alcane, d'alcènes et de composés aromatiques. La présence d'une charge de haute surface spécifique (zéolithes, nanotubes de carbone...) diminue la concentration en alcanes émis, et augmente celle en alcènes et composés aromatiques [64][65][66].

Les liaisons C=C des aromatiques et des alcènes étant plus fortes, il en résulte une diminution de l'inflammabilité de la phase gazeuse. L'utilisation de l'alumine seule ne permet pas d'atteindre les mêmes performances que les zéolithes et les alumino-silicates. Cependant, l'association d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de silice ( $\text{SiO}_2$ ) permet d'atteindre une réactivité catalytique équivalente [67].

Du fait de sa température de dégradation élevée, l'ATH est facilement utilisable dans des thermoplastiques dont les températures de mise en œuvre se situent à des valeurs inférieures à 200 °C. Par exemple, l'EVA possède une température de fusion de l'ordre de 90 °C (et peut même être encore inférieure pour des taux d'acétate de vinyle plus élevés), sa mise en forme en présence d'ATH est donc aisée, et n'entraîne pas la décomposition de la charge minérale.

Cependant, et contrairement à d'autres additifs RF comme les composés halogénés, il est nécessaire d'incorporer d'importantes quantités de charges pour atteindre des performances au feu acceptables. Il n'est donc pas surprenant de rencontrer des formulations nécessitant des taux massiques proches de 60 %, voire 70 % [68]. Bien que l'EVA puisse supporter un taux d'incorporation élevé, la présence d'une grande quantité de charges a pour conséquence d'altérer les propriétés mécaniques du thermoplastique. Les principaux paramètres affectés ont été identifiés comme étant la résistance à la traction et l'allongement à la rupture, tous deux étudiés par le même type d'essai mécanique [69].

Il a été montré que les valeurs de ces propriétés mécaniques pouvaient être améliorées en diminuant la taille des particules d'ATH [70], pour un même taux d'incorporation.

Des études ont été également menées sur les différents effets de l'ATH, et en particulier sur la contribution de ses différents effets à l'action retardatrice de flamme globale [20]. Parmi ces effets, 9 % seraient dus à l'absorption de chaleur par la charge (dilution de la phase solide), 13 % à la protection apportée par la formation d'une couche barrière, 23 % dus à l'action de la vapeur d'eau en phase gazeuse et enfin 55% liés à la décomposition endothermique de la charge minérale. Ces actions ont été quantifiées dans le cas d'une application dans l'EVA, par mesure des capacités calorifiques des charges seules (par DSC ou en utilisant des données issues de la littérature) à des moments particuliers lors de la montée en température. Une bonne connaissance des phénomènes de décomposition de ces charges minérales est donc nécessaire à la bonne délimitation des intervalles de températures concernés (par intégration de l'équation de Shomate :  $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^2$ , les paramètres a, b, c, d et e étant liés à la nature des gaz de décomposition émis) [71].

D'après Hull et al. [20], les effets retardateurs de flammes provenant de charges minérales peuvent être déclinés selon les éléments présentés dans le Tableau A-6.

Tableau A-6: Capacités calorifiques liées à chaque effet retardateur de flamme de charges minérales, d'après Hull et al.

Effets	Quantification
Absorption de la chaleur en phase condensée	Capacité calorifique de la charge avant décomposition
Décomposition endothermique de la charge	Chaleur de décomposition
Formation d'un résidu inerte	Capacité calorifique du résidu après décomposition
Relargage d'espèces diluant la phase gazeuse	Capacité calorifique des gaz émis par la charge

Il est important de préciser que la capacité calorifique globale de chaque effet correspond à la somme des capacités calorifiques à chaque température de l'intervalle. La quantification permet donc d'évaluer les différentes contributions des effets, mais cela reste théorique, dans le sens où la nature de la matrice polymère utilisée par la suite peut limiter, ou au contraire favoriser, préférentiellement un de ces effets.

Une étude de Jang et al. [72] a approfondi la connaissance des effets de l'ATH dans l'EVA, pour un composite contenant également des argiles nanométriques. Lors de la décomposition de l'hydroxyde métallique, une couche d'oxyde se forme à la surface du polymère. Cette dernière est renforcée par la présence des particules d'argiles, assurant une meilleure cohésion et résistance de l'ensemble. D'après ces auteurs, la formation de cette couche emprisonne une partie de l'acide acétique libéré par l'EVA au cours de la montée en température, le piégeant, d'après leur hypothèse, sous forme d'acétate d'aluminium. S'en suit une dégradation de l'acide acétique en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, retardant l'émission d'espèces combustibles et ralentissant ainsi la propagation de l'incendie [72].

Cette dégradation serait catalysée par la couche d'oxyde formée lors de la décomposition thermique de la charge retardatrice de flamme. La présence d'acétone, dans les produits de dégradation, est cependant difficilement perceptible du fait de son oxydation en CO<sub>2</sub> et CO lors de la combustion. Cette étude avait pour but d'étudier l'influence de la présence d'hydroxydes métalliques et d'argiles sur la décomposition de l'EVA, et il a été montré que le profil de décomposition avec la montée de température n'était pas significativement modifié, tandis que les propriétés de réaction au feu étaient améliorées. L'émission d'espèces combustibles s'est retrouvée décalée à une température plus élevée, en présence d'argiles, retardant le début de la combustion [73].

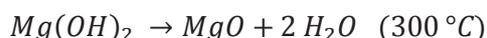
### 3.1.2 L'hydroxyde de magnésium (MDH)

Le MDH est obtenu par précipitation de sels de magnésium avec des hydroxydes de sodium, d'ammonium ou de potassium, selon la réaction suivante :



Par exemple, le MDH peut être produit de façon industrielle à partir de chlorure de magnésium extrait de l'eau de mer, puis précipité à l'aide de soude et de chaux [74].

Le principe d'action de ce dernier est similaire à celui de l'ATH, et se base aussi sur une réaction de libération d'eau lors de la décomposition thermique de la charge. Cette charge diffère de l'ATH par sa température de décomposition. Celle-ci est située entre 180 et 220 °C pour l'ATH et entre 250 et 300 °C pour le MDH. La réaction de déshydratation est endothermique, à hauteur de 1450 J/g, soit environ 415 kJ/mol.



Le choix de l'un ou l'autre des hydroxydes métalliques dépend de la température de mise en œuvre du polymère choisi. Cette température va pouvoir être plus élevée dans le cas du MDH qui pourra donc être utilisé avec des matrices telles que le PP ou PA6 [75][76]. Pour ce qui est de l'EVA, il a été observé que le MDH seul ne permettait pas d'ignifuger correctement le polymère. La non-compatibilité des températures de décomposition entre la charge et le polymère entraîne la formation d'un résidu, non-cohésif, ayant une faible résistance mécanique [61]. Le MDH permet tout de même d'améliorer la stabilité thermique de l'EVA, indiqué par une augmentation du LOI et une plus grande résistance au test UL94 par exemple. L'ajout d'un composé RF supplémentaire apparaît avantageux afin d'arriver à des performances équivalentes à celles de l'ATH seule. Que ce soit par l'ajout de borates de zinc [77][78], d'argiles organomodifiées [79] ou de talcs [80], l'objectif est de permettre la formation d'une structure cohésive et résistante. La présence d'argiles et de talcs entraîne l'expansion de la couche protectrice, tandis que le borate de zinc permet d'améliorer la cohésion de l'ensemble et d'apporter un durcissement du résidu.

Des talcs et des borates de zinc ont également été introduits ensembles dans l'EVA (avec du MDH), pour permettre l'action conjointe de leurs effets [81].

### 3.1.3 Les hydroxycarbonates et hydroxydes doubles lamellaires

D'autres retardateurs de flamme de la famille des hydroxydes métalliques peuvent être utilisés, comme les hydroxydes double-lamellaire (HDL). Il s'agit de composés constitués d'un empilement de feuillets dont la structure est basée sur l'agencement d'unités octaédriques  $M(OH)_6$ . L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale. Les feuillets hydroxylés de HDL présentent la même structure que ceux de la brucite. Cependant une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents. Les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent  $x=M^{III}/(M^{II}+M^{III})$ . La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contrebalancée par l'intercalation entre les feuillets d'espèces anionique et de molécules d'eau. La formule générale des HDL est:  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[X^{y-}_{x/y} \cdot nH_2O]^x$ ,  $M^{II}$  et  $M^{III}$  représentant les cations du feuillet,  $X^{y-}$  représentant l'anion interfoliaire de valence  $y$  et  $x$  le taux de métal trivalent [82]. La composition d'une LDH peut donc grandement varier d'une préparation à une autre.

Par exemple, l'hydrotalcite ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ ), qui existe également à l'état naturel, est synthétisée à partir de sels d'aluminium et de magnésium (généralement des chlorures), selon une réaction de co-précipitation en milieu basique [83]. La composante carbonate de l'hydrotalcite peut être apportée par l'ajout de carbonate de sodium, en tant que tampon basique, ou par dissolution de  $CO_2$  lors de la mise sous agitation du milieu réactionnel. Le résultat de la synthèse correspond à un système minéral composé d'une double-couche d'hydroxydes métalliques intercalée par des contre-ions carbonates, ainsi qu'un certain nombre de molécules d'eau [84]. La Figure A-20 représente de façon schématique la structure hydrotalcite.

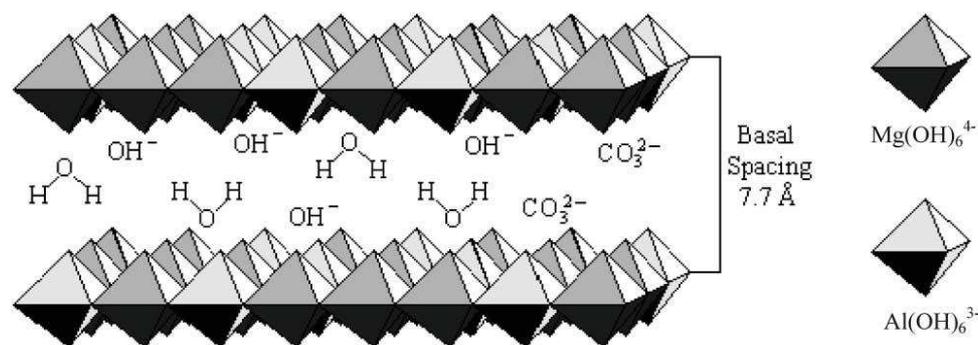


Figure A-20: Représentation schématique de la structure hydrotalcite

Pour ce type de structure, la libération d'eau s'effectue sur un large intervalle de température, allant de 200 à 500 °C. L'action retardatrice de flamme s'observe par un retard à l'ignition, une augmentation du taux de char résiduel, ainsi que par un effet barrière qui est complété par un phénomène d'intumescence [69].

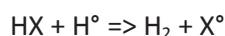
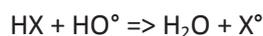
La structure de double-couche ouvre des perspectives, quant à la modification chimique des hydroxycarbonates. En effet pour ces structures les contre-ions peuvent être remplacés par des espèces chimiques qui peuvent encore améliorer les performances retardatrices de flamme.

Une étude de Ye et al. a permis de montrer que le remplacement des carbonates interstitiels par des phosphates, améliore de façon significative la stabilité thermique d'une composite EVA chargé jusqu'à 60 % en masse [85].

### 3.2 Autres types de retardateurs de flamme

#### 3.2.1. Retardateurs de flamme halogénés

Parmi les retardateurs de flamme halogénés, seuls les composés comportant du brome ou du chlore sont employés, et cela du fait des énergies de dissociation des liaisons C-X. En effet, ces composés vont pouvoir en se décomposant libérer des acides halogénés (HX) en phase gazeuse juste avant la dégradation thermique du polymère. Les espèces HX formées vont pouvoir alors inhiber les radicaux HO° et H° dans la flamme et réduire de façon très significative la chaleur dégagée et donc ralentir la décomposition du matériau [41].



Les radicaux de haute énergie sont donc remplacés par des radicaux de plus faible énergie, qui peuvent ensuite réagir à leur tour afin de reformer des HX, selon le principe de régénération d'un catalyseur. Le choix du retardateur halogéné, bromé ou chloré, aliphatique ou aromatique, dépend de la température de dégradation thermique du matériau mis en œuvre.

Cependant, l'emploi de composés retardateurs de flamme halogénés commence à être limité dans l'industrie, certains composés étant jugés dangereux pour la santé et l'environnement [86][87]. C'est pourquoi des législations ont été mises en place, par exemple dans le cadre de l'emploi de paraffines chlorées (ou chloroalcanes). Dans ce cas précis, seuls les chloroalcanes à chaînes longues (LCCP : C18-C20) sont en accord avec la législation, tandis que ceux à chaînes courtes (CCCP : C10-C13) et à chaînes moyennes (MCCP : C14-C17) ont été jugés dangereux pour l'environnement, nocifs et cancérigènes de catégorie 3, selon la directive 98/98/CE [88].

En ce qui concerne les retardateurs de flamme bromés, la directive 2002/95CE a fortement limité l'utilisation des polybromo-diphényl éthers (PBDE) et des polybromos biphényles (PBB) dans le domaine de l'électronique [89]. Depuis août 2004, la mise sur le marché de composés contenant plus de 0,1 % en masse d'octa ou de pentabromo-diphényl éther est interdite au sein de l'Union Européenne [90]. Ces composés ont été par la suite interdits par la directive 2011/65/EU, dans les équipements électriques et électroniques [91], et sont considérés comme des substances dangereuses prioritaires, sujettes à une cessation d'utilisation aux alentours de 2020. Le décabromo-diphényl éther (DecaBDE) est encore autorisé dans des applications impliquant des polymères, mais nécessite un tri particulier des plastiques le contenant lors des étapes de recyclage. Les applications sont cependant limitées aux polymères n'étant pas destinés aux équipements électriques et électroniques.

L'utilisation de retardateurs de flamme halogénés a cependant tendance à diminuer de plus en plus en Europe occidentale et dans certains états américains, se dirigeant vers une interdiction totale d'utilisation dans le domaine du bâtiment. Des solutions alternatives ont donc dû être trouvées afin de mettre au point des systèmes « halogen free ».

### 3.2.2. Retardateurs de flamme phosphorés

Plusieurs types de composés phosphorés peuvent être utilisés comme retardateurs de flamme dans le domaine des thermoplastiques. Le phosphore élémentaire peut exister sous plusieurs formes, en fonction de la température. Le phosphore blanc, par exemple, s'oxyde spontanément à l'air et s'enflamme à basse température (50 °C), conduisant à la formation d'une autre variété de phosphore, le phosphore rouge.

Le phosphore rouge est en fait un mélange de plusieurs phases du phosphore, plus ou moins stables, en fonction du traitement thermique subi lors de la préparation. Les différentes variétés de phosphores (blanc, rouge, violet), sont des variétés allotropiques. Il s'agit d'un même composé chimique pouvant exister sous plusieurs formes cristallines, possédant des propriétés différentes [92].

Le phosphore rouge est une version stable à température et pression ambiante et est utilisé, entre autres, dans la fabrication d'allumettes. Intégré dans un matériau en tant que retardateur de flamme, le phosphore rouge se dégrade lors de la montée en température en acide phosphorique, par réaction à chaud avec l'oxygène de l'air. Les produits obtenus agissent par la suite en tant que catalyseur de réaction, permettant de modifier les profils de déshydratation de la phase polymère [93], ou encore d'améliorer la stabilité de la matrice par rapport à la décomposition thermo-oxydative [94].

Le phosphore rouge correspond à un degré d'oxydation zéro de l'atome de phosphore. Son utilisation en tant que retardateur de flamme diminue de plus en plus au détriment des composés contenant du phosphore de plus haut degré d'oxydation. Il s'agit donc principalement de phosphates, de phosphonates et de phosphinates, donc les structures de bases sont représentées dans la Figure A-21.

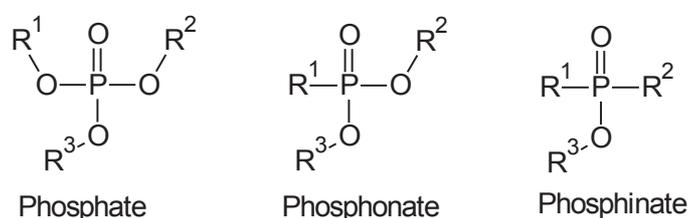


Figure A-21: Principales structures de dérivés phosphorés

Ces composés agissent essentiellement en phase condensée en favorisant le charbonnement par réaction avec le polymère. La couche formée permet d'isoler le matériau de la chaleur et de l'oxygène. Elle permet également de limiter la diffusion des gaz de pyrolyse vers la flamme. Les retardateurs de flamme phosphorés peuvent également agir en phase gazeuse afin de réagir avec les radicaux H° et OH°, de la même façon que les composés halogénés. Leur efficacité en phase gazeuse s'est révélée être supérieure aux composés halogénés, à concentration équivalente, par action des radicaux HPO<sub>2</sub>°, PO°, PO<sub>2</sub>° et HPO° (par ordre de réactivité décroissante) [95]. Cependant, et bien que le mode d'action en phase gazeuse soit présent, le mécanisme retardateur de flamme en phase condensée semble être favorisé [96]. L'association d'un acide phosphorique et d'un dérivé halogéné permet de favoriser la formation des HX, favorisant l'action en phase gazeuse [97]. Les halogénures et oxyhalogénures phosphoriques possèdent une efficacité supérieure aux HX, du fait d'une température d'ébullition plus élevée.

Ceci permet à ces composés d'agir plus longtemps en phase gazeuse. De plus, la liaison P-X étant plus fragile que la liaison C-X, la libération de HX est favorisée [98].

Dans le cas de l'utilisation de dérivés phosphorés de type acide phosphorique ou encore de phosphate d'ammonium, les réactions de condensation de ces composés, lors de montées en température, libèrent de l'eau, permettant la dilution de la phase gazeuse. Ils jouent également le rôle de catalyseur de la réaction des fonctions alcools, favorisant la formation d'insaturations. L'action à plus haute température des dérivés phosphorés, conjointement à la formation d'insaturations dans le polymère, permet de promouvoir la formation d'une structure carbonnée (le « char »), et ainsi d'améliorer les performances au feu du composite [41]. Le char formé est constitué d'un réseau d'acide polyphosphorique qui permet d'isoler le polymère fondu du front de flamme.

Des travaux de Camino et al. [99] ont permis de mettre en évidence l'influence du polyphosphate d'ammonium (APP) sur le comportement au feu du PMMA. La dégradation de l'APP conduit à la formation d'acide polyphosphorique, pouvant réagir avec le polymère afin de former un anhydride par cyclisation et en éliminant du méthanol. Il semble alors que les anhydrides formés bloquent le processus de dépolymérisation du PMMA, favorisant les réactions de fragmentation et de scission de chaîne.

## 4. Agents de synergie des hydroxydes métalliques

### 4.1 Borates

Le principe d'action des retardateurs de flamme à base de bore se base sur les mêmes principes que les hydroxydes métalliques, à savoir un relargage de molécules d'eau selon des réactions de décomposition endothermiques. Il s'agit en général pour les produits utilisés d'un mélange de borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) et d'acide orthoborique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Sous l'action de la chaleur, les espèces se décomposent et libèrent des molécules d'eau ainsi que des acides boriques. L'action conjointe des produits de décomposition forme une mousse pouvant réagir avec les oxydes basiques de bore afin de donner des sels [100].

Ces derniers perdent leur eau, lors de la montée en température, et produisent un revêtement vitreux à la surface du matériau. L'action des borates entre dans le cadre de l'étude des émaux, en tant qu'agent de synergie avec les hydrates d'alumine, comme les borates de Zn entre autres [101].

La bonne connaissance des températures de dégradation des borates est nécessaire à la formulation d'un système retardateur de flamme efficace. Ce type de composés peut entrer dans la composition des émaux de vitrification, qui seront étudiés dans le cadre de la thèse.

Les borates de zinc habituellement employés correspondent aux compositions suivantes [101][102]:



Ou



Ces espèces se décomposent à des températures situées entre 290 et 450 °C, libérant de l'eau, de l'acide borique et de l'oxyde de bore (qui se décomposera lui-même par la suite, donnant les  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$  mentionnés précédemment).

Une étude a été menée, pour essayer de mettre en évidence des phénomènes de synergie entre des borates de zinc et l'ATH dans une matrice EVA (et également EVA-MDH) [101]. Parallèlement à l'action de l'ATH, le borate de zinc va permettre de former une couche vitreuse protectrice, qui va amplifier les effets barrières. Il a été prouvé que les borates de zinc agissent comme suppresseurs de fumée, protecteurs UV, inhibiteurs de corrosion ou comme agents de synergie vis-à-vis de la réaction au feu. La présence de borates de zinc dans une formulation EVA-ATH diminue la valeur du pic de HRR et augmente le temps d'ignition. Par rapport à l'émission de fumée, il a été remarqué que ces dernières sont émises plus tard en présence de borate de zinc. Ceci est lié à la formation d'une couche plus stable. La dégradation du composite est donc ralentie [56].

Des analyses RMN, pour un suivi de la dégradation du polymère, ont démontré que la présence de borate de zinc permettait de ralentir la dégradation du polymère. Les essais ont également mis en évidence le rôle des borates dans la formation d'une couche protectrice plus cohésive que dans le cas d'une formulation EVA-ATH classique.

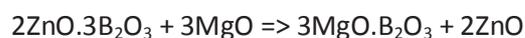
Au cours de cette étude, un mécanisme d'action du borate de zinc a également été proposé. Tout d'abord, l'ATH se décompose en  $Al_2O_3$  via une réaction endothermique (effet de refroidissement), d'où le décalage du temps d'ignition observé. Par la suite, le polymère forme un réseau réticulé ainsi qu'une faible couche carbonnée (limitation de l'apport d'oxygène et de transfert thermique), impliquant une diminution du pic de HRR (cône calorimètre). Ensuite, le borate de zinc présent se transforme, jusqu'à obtenir un ratio  $(BO_3)^{3-}/(BO_4)^{5-}$  stable, puis se dégrade à son tour. Il se forme une couche vitreuse vers 500 °C, optimisant les performances de la couche carbonnée formée par la dégradation du polymère. Le caractère vitreux de la couche résiduelle réduit donc le taux de combustion.

Des études menées sur les effets de synergies dans un système EVA/MDH/Borate de Zinc ont permis de montrer qu'en fin de dégradation thermique, des fragments de polymères étaient encore présents dans le char. Ceci montre que la présence de borate de zinc ralentit la dégradation par formation d'une couche vitreuse résiduelle. Cette couche semble agir comme un barrière physique, mais également comme une « cage » pour les parties polyéthylène de l'EVA, limitant leur dégradation [77]. L'étude avait été menée sur un borate de zinc de type  $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ .

L'étude par DSC de différents ratios MDH/Borate de Zinc a mis en évidence une interaction existant entre les deux composés, lors de la décomposition du MDH, qui mène à la formation d'une nouvelle espèce à une température de 380-445 °C. Des analyses de spectroscopie de masse et de RMN du solide (RMN- $^{13}C$ ) ont montré que le nouveau composé formé serait de l'oxyde de bore. Il en a été déduit que c'est la décomposition du MDH qui induit la dégradation de borate de zinc en oxyde de bore. En effet la formation d'oxyde de bore a lieu à la température de dégradation de MDH, tandis qu'en temps normal, elle a lieu à des températures bien plus élevées (530 °C). Cette décomposition du borate de zinc n'est cependant plus visible par la suite, preuve que la synergie est grande. L'apparition de l'oxyde de bore serait donc responsable de l'augmentation de la stabilité thermique observée lors de cette étude, mais n'affecte cependant pas de manière significative l'effet endothermique de la formulation.

Une autre interaction du borate de zinc a été montrée, avec l'EVA cette fois ci. L'étude par RMN du solide du composite à 380 °C a montré que le ratio chaînes éthyléniques/espèces polyaromatiques était plus important en présence de borate de zinc. Cela prouve qu'il existe une interaction chimique entre le borate de zinc et l'EVA, ou un de ses produits de décomposition thermique, augmentant la dégradation du polymère, et donc la quantité d'espèces polyaromatiques. Ces chaînes semblent ensuite interagir avec l'oxyde de bore mentionné précédemment, conduisant à la formation d'une structure limitant le transfert thermique et donc la progression de la flamme. Ce phénomène a ensuite été prouvé lors de formulations de composites EVA/Borate de Zinc, montrant un ralentissement de la dégradation du polymère, gardant intacte une partie du squelette carboné et limitant la formation d'espèces aromatiques. Les propriétés retardatrices de flamme sont cependant absentes dans ce cas, d'où la nécessité d'employer le borate de zinc en combinaison avec le MDH.

Cette action de synergie a été étudiée plus en détail par Genovese et al. [78], mettant en avant la réaction entre le borate de zinc et l'oxyde de magnésium formé au cours de la déshydratation.



Cette déduction a pu se faire par analyse de diffraction des rayons X. Il s'agit d'une réaction de substitution, conduisant à la formation d'une phase cristalline, l'orthoborate de magnésium ( $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ), qui accompagne l'oxyde de Zn sous sa forme cristalline. Cette réaction a été observée dans le cas de la forme déshydratée d'un type de borate de zinc ( $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ), mais n'a pas pu être notée en présence de l'autre espèce étudiée ( $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), MgO étant toujours détecté à de très hautes températures dans ce cas-là (>700 °C).

### 4.1.1. Emaux de vitrification

Différents types de borates possèdent des propriétés de vitrification à températures et peuvent être testés conjointement avec des composés retardateurs de flamme. Dans l'industrie des émaux, il existe plusieurs composés de base servant à la fabrication de ces composés. La fabrication correspond à la mise en œuvre de différents produits broyés dont le mélange va fondre à une température inférieure aux températures de fusion des composants seuls [103][104].

Plusieurs oxydes peuvent être employés, provenant de minéraux comme les feldspaths, les kaolins, les oxydes métalliques ou encore des silicates. On peut y trouver  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ou encore  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Les compositions varient en fonction de l'application et du type d'industrie.

Les études menées sur des systèmes binaires ou ternaires de verres frittés ou de céramiques montrent qu'il est difficile de mettre au point des formulations possédant une température de fusion « basse », et donc une vitrification dans une gamme de température qui permette une utilisation dans l'EVA [105].

Le processus de vitrification doit se dérouler en deux étapes. Tout d'abord, la température doit être suffisante pour ramollir les verres incorporés dans le polymère et leur permettre de se lier. Dans un deuxième temps, la température doit diminuer afin de figer le verre formé, et permettre d'assurer la cohésion du résidu.

Ce profil correspond donc à une montée au-delà de la température de ramollissement ( $T_R$ ) du verre, puis à une diminution afin de passer sous sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Il s'agit donc d'employer un matériau vitrifiant pouvant se ramollir aux températures atteintes par la flamme lors de l'incendie, tout en restant dans les limites du profil de décomposition thermique de la matrice polymère. L'étape de durcissement du verre fondu pourra avoir lieu lors du refroidissement du matériau, après une extinction de la flamme. L'effet recherché sera d'assurer la cohésion du résidu après combustion.

### 4.1.2. Colémanite

La colémanite est un borate de calcium naturel, hydraté, qui est employé notamment comme substitut du trioxyde d'antimoine dans certains polymères, comme le polystyrène choc, en vue d'une amélioration de sa réaction au feu. Ce minéral, de formule  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , possède une température de déshydratation située au-dessus de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , ce qui est bien plus élevé que celle de l'ATH ( $180\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ ). Il a été montré que l'association de colémanite en substitution partielle d'oxyde d'antimoine dans un polystyrène choc (avec un ratio colémanite/trioxyde d'antimoine de 1 : 3) permet de diminuer significativement la perte de masse lors de la combustion avec une stabilisation de la couche carbonnée formée lors de la dégradation thermique [106].

Du fait de son appartenance à la famille des borates, la colémanite est a priori capable de se vitrifier lors d'une montée en température. Il serait donc intéressant de pouvoir bénéficier de cette propriété afin d'assurer une meilleure stabilité au char formé lors de la combustion d'un composite EVA/ATH.

Le comportement thermique de la colémanite peut être mis en évidence par des analyses de type ATG et DSC. La première étape de décomposition correspond au départ de molécules d'eau et débute vers  $370\text{ }^\circ\text{C}$  pour s'étendre légèrement au-delà de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Cette étape correspond au maximum de perte de masse du composé. Après la perte de l'eau de structure, un borate de calcium amorphe est obtenu. Une deuxième transition a lieu vers  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , liée au passage de la température de transition vitreuse de la colémanite ( $T_g=665\text{ }^\circ\text{C}$ ). La réorganisation des atomes dans la structure minérale conduit à la cristallisation du borate de calcium, ainsi qu'au durcissement de ce dernier [107].

Des modifications structurales ont ensuite lieu, repérées par la présence de borate de calcium orthorhombique ( $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ) et d'oxyde de bore cubique ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Ce sont des formes cristallines qui ont été identifiées dans les résidus de combustion, pouvant entraîner une vitrification. Des premiers tests de comportement thermique ont été effectués, mettant en évidence une vitrification ayant lieu au-delà de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , ce qui n'est pas compatible avec le profil de dégradation de l'EVA.

La colémanite contient également un certain nombre d'impuretés à son état naturel. La présence dans le minéral de carbonate de calcium (environ 10 %) entraîne, lors de la montée en température, une libération de  $\text{CO}_2$  vers  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , selon une réaction endothermique. D'autres constituants peuvent également être retrouvés dans la colémanite tels que des argiles, du quartz ou encore des sulfates. La proportion d'oxyde de bore peut varier entre 28 et 42 % en fonction de la technique d'extraction du minéral [108].

Une étude du traitement thermique (calcination) de la colémanite a été menée par Yildiz et al., en vue d'adapter ses propriétés pour le domaine de la céramique [109]. Un procédé de calcination entre 400 et 600 °C permet de libérer l'eau présente dans la colémanite et d'obtenir une fraction plus concentrée en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (environ 58 %) et en CaO (environ 31 %). Cependant, la température de vitrification reste trop élevée et la montée en température entraîne la formation d'autres composés cristallins tels que CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou encore Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> vers 800 °C qui interfèrent avec ce processus de vitrification.

### 4.2 Autres composés

#### 4.2.1. Argiles organomodifiées

Yen et al. ont utilisé des agents de synergie à base d'argiles nanométriques (silicates modifiés par des composés organiques) dans des composites EVA/ATH et EVA/MDH [110]. Une incorporation entre 1 et 6 % d'une montmorillonite organomodifiée (oMMT) a montré une amélioration de la stabilité thermique, du caractère retardateur de flamme, mais aussi une diminution de la densité des fumées émises. La valeur optimale vis-à-vis de la réaction au feu, dans ce cas précis, serait d'environ 2 % en masse d'agent de synergie pour 48 % d'ATH.

Par ailleurs, il a été montré que l'incorporation de silice dans un système ATH/oMMT, en substitution partielle de l'oMMT, est susceptible d'améliorer la cohésion des structures carbonnées et expansées formées durant la combustion, limitant la propagation de la combustion [111].

#### 4.2.2. Talcs

Tout comme les argiles organomodifiées, telles les montmorillonites, le talc appartient à la famille des phyllosilicates, mais ce dernier ne comporte pas de cations métalliques entre ses feuillets. Les effets de synergie du talc dans des systèmes retardateurs de flamme pour l'EVA ont été étudiés en association avec des hydroxydes de magnésium [80]. Afin d'étudier les effets de synergie créés par les talcs, plusieurs types de talcs ont été introduits dans des mélanges EVA/MDH, différents de par leur surface spécifique, leur indice de lamellarité (LI) et leur dispersion granulométrique. Le LI est un paramètre traduisant le facteur de forme des particules, dépendant du diamètre moyen des particules ( $d_{50}$ ) mesurés par granulométrie laser et photosédimentation.

$$LI = \frac{d_{50 \text{ laser}} - d_{50 \text{ photosédimentation}}}{d_{50 \text{ photosédimentation}}}$$

L'association du talc et du MDH a pour effet d'améliorer la stabilité thermique de l'ensemble et également de catalyser l'étape de déacétylation du polymère. L'incorporation de talcs de lamellarité et de surface spécifique importante (de l'ordre de 30-35 m<sup>2</sup>/g) permet de faire apparaître un phénomène d'intumescence, limitant encore un peu plus le transfert thermique.

#### 4.2.3. Kaolins

Peu d'études ont été menées concernant le rôle de kaolins en tant que constituants de systèmes retardateurs de flamme, bien qu'un intérêt certain ait pu être démontré. Les kaolins sont des phyllosilicates dont le principal composant est la kaolinite (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>). Bien que ce composé soit présent à l'état naturel, il est possible de le synthétiser par voie hydrothermale. La kaolinite se présente sous la forme de feuillets à base d'alumine et de silice empilés [112].

Que ce soit dans l'EVA [113], le PMMA [114][115] ou encore le PET [116], la présence de kaolins permet d'obtenir une meilleure stabilité thermique pour les composites, et de générer des phénomènes d'intumescence. Il a également été mis en évidence qu'une configuration exfoliée des kaolins est nécessaire pour la mise en place d'une structure intumescence.

Des traitements chimiques ou thermiques sont possibles afin de permettre la délamination des kaolins avant dispersion dans la matrice [117][118]. Ceci a comme influence d'améliorer les propriétés retardatrices de flamme apportées par les argiles [119][120]. Le principe d'exfoliation est présenté dans la Figure A-22.

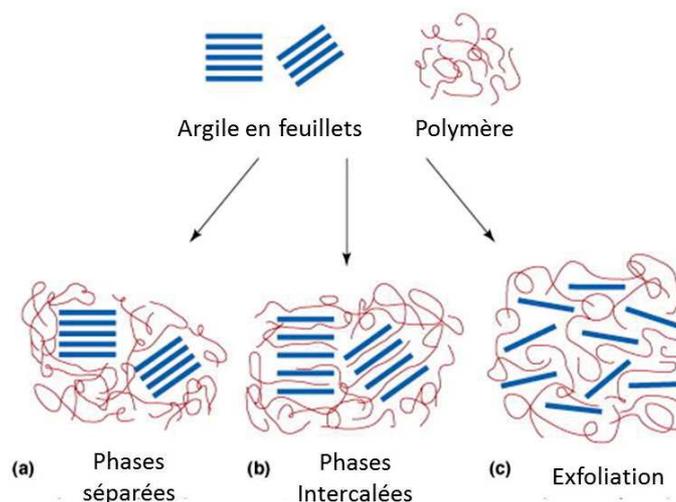


Figure A-22: Principe de l'exfoliation d'une charge en feuillets

Lors d'une étude portant sur l'utilisation de kaolins dans l'EVA, réalisée par Batistella et al. [113], il a été proposé que les propriétés rhéologiques du composite pouvaient conditionner la formation d'une structure expansée. Un matériau plus visqueux à l'état fondu aurait alors plus tendance à s'expanser, et donc à former une barrière de protection plus efficace.

#### 4.2.4. Silices

En tant que composés annexes dans des systèmes intumescents (EVA/MDH/oMMT), les particules de silice permettent d'obtenir un comportement auto-extinguible, ainsi qu'une meilleure stabilité de l'effet barrière lors d'essais au feu. La silice diminue cependant la cohésion du résidu, facilitant la propagation de fissures [111]. Il a été mis en évidence que le facteur de forme et la surface spécifique des silices introduites ont une influence sur les performances du composite. En effet, l'utilisation de silices de grande surface spécifique permet d'améliorer les effets retardateurs de flamme mis en évidence.

## 5. Systèmes intumescents

Une autre manière d'améliorer la réaction au feu des matériaux polymères est d'introduire des éléments modifiant la structure macroscopique du résidu formé lors de la dégradation thermique, en favorisant des phénomènes d'intumescence. Un système intumescent correspond à une association de composés entraînant un gonflement du matériau lors d'une irradiation thermique. Cela conduit à la formation d'une couche alvéolaire charbonnée de faible conductivité thermique offrant une protection aux flux de chaleur, ainsi qu'une diminution de la vitesse de libération des gaz de combustion vers la flamme [20].

Un système retardateur de flamme intumescent se base généralement sur l'association d'une source d'acide organique, d'un composé polyhydrique et d'agents gonflants.

-la source d'acide peut être à base d'acide sulfurique, phosphorique, borique ou encore leurs dérivés organiques (ex : polyphosphate d'ammonium)

-un composé polyhydrique est une espèce hydroxylée susceptible de se déshydrater comme le pentaérythritol, des sucres, de la cellulose, de l'amidon, certains polymères...

-l'agent gonflant est un composé qui peut générer des gaz permettant l'expansion de la structure, comme la mélamine, la guanidine, les paraffines chlorées, l'urée...

La tenue de la structure expansée doit être assurée par un liant (le polymère lui-même, les produits de dégradation ou autres), conduisant à la formation d'une peau recouvrant la mousse et empêchant les gaz produits de s'échapper au cours de l'expansion.

La formation d'une structure intumescence se fait selon deux étapes successives, dans lesquelles les composés cités précédemment entrent en jeu, comme présenté dans la Figure A-23 et la Figure A-24 pour un système à base d'APP.

-tout d'abord, la réaction entre le polyphosphate d'ammonium (APP) et le pentaérythritol (PER) conduit à la formation d'une liaison chimique, accompagnée de libération d'eau :

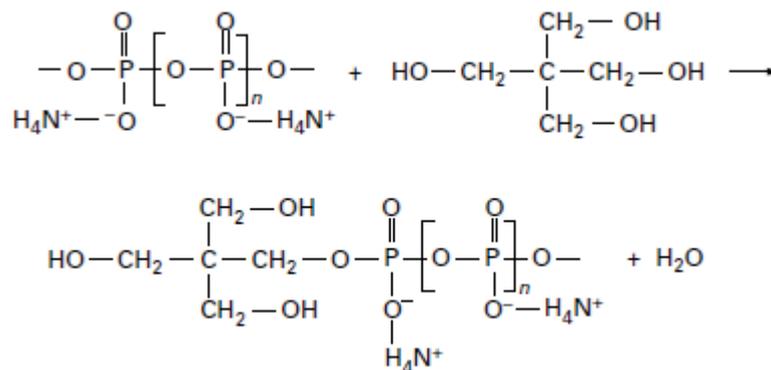


Figure A-23 : Première étape du phénomène d'intumescence

-l'étape de condensation suivante provoque l'apparition de structures cycliques :

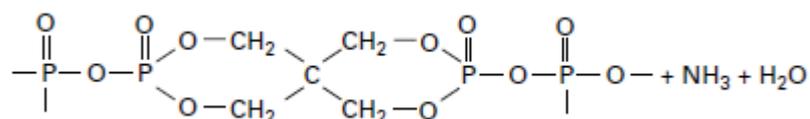


Figure A-24 : Deuxième étape du phénomène d'intumescence

-la montée en température permet à l'agent gonflant de libérer des gaz (HCl ou CO<sub>2</sub>), tandis que la viscosité de l'ensemble augmente en raison des réactions de réticulation de type Diels Alder entre les structures formées suite à l'étape de condensation.

-l'aromatisation des structures conduit à la carbonisation et la solidification de la mousse, formant le char.

Les modifications de la structure du matériau surviennent au cours de la montée en température. Le cycle présenté ci-dessous correspond à l'exemple de système APP/PER (déterminé par l'analyse de spectres RMN-<sup>13</sup>C), mais celui-ci peut varier en fonction des espèces utilisées [46].

-apparition de structures insaturées vers 280 °C

-apparition de structures aromatiques vers 350 °C

-apparition de structures polycycliques vers 430 °C

-carbonisation finale vers 560 °C

Une étude a été menée sur la mise en place d'un système intumescent utilisant la colémanite comme agent de synergie. Le système se base sur l'emploi de polyphosphate d'ammonium (APP) comme source acide et agent gonflant, et du pentaérythritol (PER) en tant que composé polyhydrique [121]. Les composés issus de la dégradation à haute température de la colémanite (CaO et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) peuvent réagir avec les structures intumescents afin d'améliorer sa cohésion et sa résistance thermique.

### III. Composites particulières comportant des hydroxydes métalliques

#### 1. Texture et taille des particules

##### 1.1 Effets de la taille et du facteur de forme

Un autre aspect important traité dans ce manuscrit est l'étude de l'influence de la taille et de la forme des charges employées sur le comportement retardateur de flamme. L'influence de la taille des particules sur la réaction au feu a été étudiée par plusieurs auteurs [122][70]. L'utilisation d'ATH ou de MDH de taille nanométrique dans de l'EVA n'améliore pas le comportement au feu, mais entraîne des problèmes de dispersion. Ceci a pour effet de dégrader les propriétés mécaniques du composite, du fait de la formation d'agglomérats pouvant créer des amorces de rupture.

La mise en forme de composites à base de particules nanométriques est également plus difficile, du fait de l'augmentation de la viscosité induite par la taille nanométrique des particules. Une mauvaise dispersion peut-être corrigée en fonctionnalisant les charges, afin d'améliorer l'interface charge-matrice.

Le mode de production des charges minérales hydratées induit les propriétés géométriques et la structure des particules. En effet, deux voies principales de mise en forme sont employées industriellement. En ce qui concerne l'ATH, cette dernière peut être précipitée ou broyée à partir de charges précipitées de grande taille. La précipitation permet de former des particules de formes relativement régulières, tandis que la géométrie d'un échantillon préparé par broyage se montrera plus complexe [53][123]. La différence de forme est représentée Figure A-25. Les clichés MEB ont été réalisés à partir d'échantillons fournis par l'entreprise Alteo.

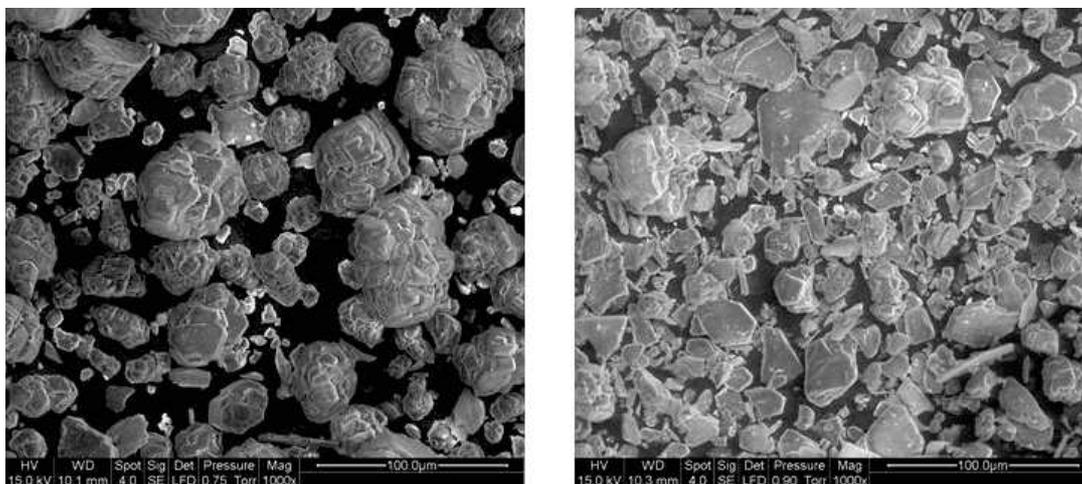


Figure A-25 : ATH précipitée (gauche), ATH broyée (droite) (grossissement x1000)

Pour les hydroxydes de magnésium, il a été montré que le fait d'incorporer des particules de taille nanométrique, au lieu de micronique, entraîne la formation d'un résidu plus compact, à condition de bien maîtriser la dispersion des particules dans la matrice [122]. Cette observation est assez encourageante par rapport à l'étude qui est proposée sur des ATH submicroniques, dans le cadre de la thèse.

L'association de particules de tailles différentes a déjà été étudiée, dans le cadre de la réaction au feu, en employant des hydroxydes métalliques (ATH et MDH), associés à des particules de taille nanométrique, comme des montmorillonites (oMMT) [47][57][73]. L'influence de la dispersion de taille peut être à l'origine de l'amélioration des propriétés anti-feu, plus que la nature des charges elles-mêmes.

Considérée seule, des particules nanométriques de type oMMT n'agissent pas comme un retardateur de flamme efficace, tandis qu'employées conjointement avec des hydroxydes métalliques, les effets se trouvent améliorés. L'augmentation de l'effet barrière, réduit le flux d'espèces volatiles émises par le polymère, limite l'accès de la surface à l'oxygène et diminue la quantité de flux de chaleur atteignant le matériau. L'analyse des résidus de combustion a montré que les oMMT favorisent le charbonnement du polymère, la couche protectrice formée étant à la fois minérale et charbonnée.

Tibiletti et al. [124], a montré que pour une combinaison de charges de taille micronique (ATH + Alumine), l'effet barrière observé sur la réaction au feu d'une matrice polyester insaturé est très faible, ce qui n'est pas le cas lors de l'association de particules microniques et submicroniques. En effet, l'amélioration du caractère retardateur de flamme apparaît résulter d'effets physiques liés à l'empilement et l'intercalation des particules entre elles (Figure A-26).

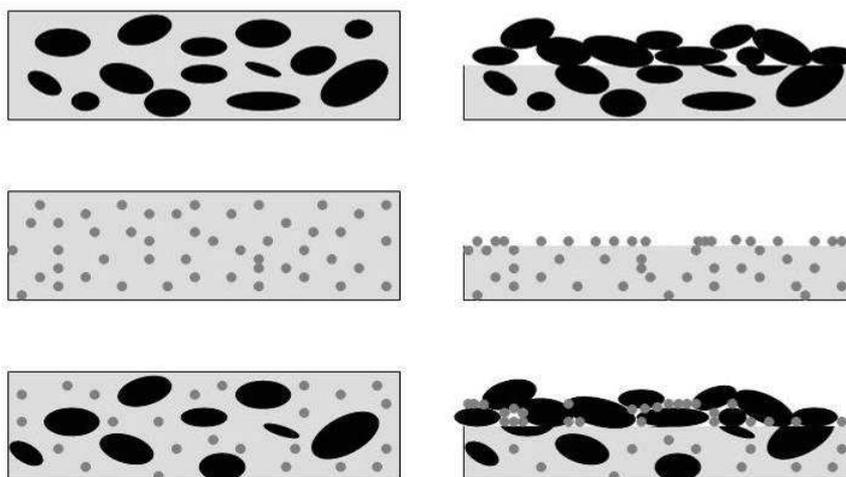


Figure A-26: Représentation de l'empilement de particules microniques et submicroniques avant combustion (gauche) et pendant la combustion (droite)

L'observation des résidus de combustion, lors de cette étude, a montré qu'il n'y a pas de cohésion dans le cas de l'utilisation d'un hydroxyde d'une seule taille. La même observation a été effectuée dans le cas de l'incorporation d'un mélange bimodal de particules, bien que la couche barrière semble être plus compacte. Les particules minérales n'induisent pas la formation du char, dans le sens où il y a absence de matériau organique capable de lier les charges entre elles [125].

Afin de déterminer s'il existe une organisation spatiale particulière conduisant à l'amélioration des propriétés de réaction au feu, une observation MEB des résidus de combustion, avec un fort grossissement a permis de mettre en évidence la présence de particules plus petites parmi celles de plus grande taille, mais aucune organisation spécifique n'a pu être observée.

En se basant sur la logique de remplissage, l'association de particules de tailles différentes est bien censée améliorer l'effet barrière. En effet, lors de la combustion, la partie de la matrice polymère la plus proche de la surface se dégrade et émet des espèces volatiles. Les charges dispersées se rapprochent, augmentant la compacité au niveau de la surface. Dans le cas de charges de tailles différentes, les plus petites sont à même de combler les espaces interstitiels laissés vacants, améliorant la compacité au niveau de la surface, et par conséquent l'efficacité potentielle de la barrière à la diffusion de gaz formés par la pyrolyse du polymère. L'efficacité de cette augmentation de compacité est fortement liée à la taille, mais aussi à la forme des particules, d'où la nécessité d'employer des granulométries bien précises.

Dans tous les cas, un souci de cohésion des résidus de combustion est observé, qui souligne l'aspect insuffisant de cette stratégie lorsque seules des charges minérales hydratées sont utilisées.

### 1.2 Organisation des particules : notion de compacité

L'étude de l'agencement des particules les unes par rapport aux autres, dans un mélange de tailles différentes, qu'elles soient prises seules, dans la matrice polymère ou au niveau du résidu formé pourrait être une voie intéressante pour comprendre le processus de construction de l'effet barrière. Une corrélation pourrait être trouvée entre la compacité et les propriétés de réaction au feu.

Cette optique se base donc sur une considération d'apports physiques à l'action retardatrice de flamme de la charge dans la matrice polymère. L'étude de la compacité permettrait également de proposer un agencement optimal, pour avoir la meilleure couche protectrice, qui dépendrait donc essentiellement des tailles choisies [126][127].

La compacité est définie comme étant la part de solide présente dans un échantillon par rapport au volume total de ce dernier, prenant en compte les espaces entre les particules mais également leur porosité [126].

Dans les équations suivantes :

- $C$  : Compacité du système
- $\varepsilon$  : Porosité du système
- $V_{solide}$  : Volume occupé par le solide uniquement
- $V_{total}$  : Volume total de la couche de poudre
- $V_{vide}$  : Volume occupé par les espaces entre les particules
- $V_{pores}$  : Volume occupé par la porosité même des particules
- $d_{absolue}$  : Densité absolue du solide (mesurée au pycnomètre à gaz)
- $m_{solide}$  : Masse du système

$$C = \frac{V_{solide}}{V_{total}} = 1 - \varepsilon$$

En prenant en compte la masse volumique du composé solide étudié ainsi que les composantes du volume total :

$$V_{total} = V_{solide} + V_{vide} + V_{pores}$$
$$C = \frac{V_{solide}}{V_{solide} + V_{vide} + V_{pores}} = \frac{\frac{m_{solide}}{d_{absolue}}}{\frac{m_{solide}}{d_{absolue}} + V_{vide} + V_{pores}}$$

Après simplification, la formule peut s'écrire comme suit et permet de calculer la compacité :

$$C = \frac{m_{solide}}{m_{solide} + d_{absolue}(V_{pores} + V_{vide})}$$

Cependant, le volume des pores est une donnée difficile à obtenir avec précision sans modification au cours de l'analyse de la structure de l'échantillon étudié. Il a donc été proposé de calculer la compacité en se basant sur une considération massique, c'est-à-dire en prenant comme dénominateur la masse correspondant au volume total, comme si celui-ci était constitué uniquement de solide. Cela permet donc d'évaluer la porosité d'un échantillon de poudre par mesure du volume total, de la densité vraie (mesurée au pycnomètre à hélium) et de la masse.

$$C = \frac{m_{solide}}{d_{absolue}V_{solide} + d_{absolue}(V_{pores} + V_{vide})}$$

$$C = \frac{m_{solide}}{d_{absolue} \times V_{total}}$$

Il est important d'utiliser la densité vraie du solide car la mesure de la densité aérée d'une poudre ne permet pas des calculs de compacité pertinents, cette dernière dépendant de l'état de la poudre et non de celui des particules elles-mêmes, tandis que la densité vraie rend compte de la texture de l'échantillon.

Un échantillon de poudre étudié comme tel dans un récipient de volume connu possède une certaine compacité, celle-ci pouvant être augmentée en tassant plus ou moins la poudre, permettant aux particules de s'agencer le mieux possible les unes par rapport aux autres. Il a donc été proposé de mettre au point une méthode de compression dans le but de pouvoir contrôler la compaction d'un échantillon donné. Il est supposé que la force appliquée par compression conduit les particules à s'organiser de façon géométrique de la manière la plus avantageuse, ce qui a pour conséquence d'augmenter la compacité. C'est pourquoi il a été proposé d'adapter une méthode classique de compression [128]. La compacité des charges dans le polymère, dans la couche barrière après élimination du polymère et dans le résidu, peut être évaluée en prenant en compte l'ensemble des constituants du matériau.

$$d_{composite} = \frac{1}{\frac{\%_{matrice}}{d_{matrice}} + \sum \frac{\%_{charges}}{d_{charges}}}$$

Jusqu'à présent, le paramètre de compacité (« packing fraction») n'a jamais été mis en relation avec la réaction au feu et la modification du flux thermique due à des caractéristiques d'empilement. Concernant l'empilement d'objets, certaines études ont été menées afin de mettre en évidence la disposition particulière d'objets les uns par rapport aux autres.

Une observation générale peut être faite par rapport au caractère aléatoire de l'empilement, responsable de l'apparition d'un certain désordre au sein de l'échantillon, et donc d'un éloignement par rapport à l'homogénéité. Aste et al. [129] ont, par exemple, étudié l'agencement d'une population monodisperse de 150 000 sphères, considérées pleines, dans un espace cylindrique, au moyen d'une analyse de tomographie des rayons X assistée par ordinateur. Il a été possible d'étudier la structure géométrique d'un empilement et de mettre en évidence une certaine tendance en fonction de la localisation des sphères dans l'espace cylindrique, qu'elles soient proches des bords ou au contraire disposées selon l'axe central de la cellule.

Un espace contenant une population monodisperse de sphères n'aura pas la même valeur de paramètre de compacité dans l'ensemble de son volume, les objets ayant tendance à plus ou moins s'arranger en fonction de leur position par rapport à l'ensemble du lit de particules. Il a donc été possible d'observer de légères différences de valeurs de fractions d'empilement, le cas étudié présentant un panel allant de 0,56 (configuration d'empilement pas totalement stable) à 0,64 (agencement proche de l'idéal).

Un lien de comparaison peut être fait avec le processus de cristallisation (souvent mentionné dans l'article comme base de la représentation de l'étude), dont les simulations de dynamique moléculaire ont présenté des paramètres de compacité de sphères allant de 0,49 (état gazeux) à 0,65 (état solide), en passant par un état proche du liquide (paramètre de compacité de 0,55 dont la valeur augmente légèrement lors du passage de la transition vitreuse).

L'hypothèse principale de l'étude est qu'il est sans doute possible d'atteindre des valeurs de compacité plus élevées, dépassant les 0,64, comme il peut être montré par analogie avec le calcul de la compacité des mailles cristallines cubique face-centrée et hexagonale compacte (compacité atteignant 0,74). Cependant, il a également été supposé que cette valeur d'empilement plus importante ne peut être présente que dans certaines configurations locales et ne peut a priori pas s'étendre à l'ensemble du système d'objet, dans le cas réel.

Globalement, les densités d'empilement d'un tel échantillon de sphères sont distribuées selon une courbe en cloche, englobant les valeurs entre 0,586 et 0,640. Il a aussi été montré que les valeurs les plus faibles se retrouvent plus souvent le long de l'axe du cylindre, tandis que le maximum est atteint pour des objets situés à une faible distance des parois de l'enceinte (de 2 à 3 diamètres de sphère), le tout augmentant le long de l'axe horizontal. Un caractère hétérogène est également repérable selon l'axe vertical, mais celui-ci dépend grandement de la manière dont les objets sont introduits dans l'espace et n'affiche donc pas de tendance particulière. Par ailleurs, pour des valeurs de paramètre de compacité supérieures à 0,6, la probabilité de mouvement d'une sphère parmi les autres dans un but d'arrangement optimal diminue grandement, dans le sens où à partir d'une certaine compacité des objets, les réarrangements ne peuvent se faire que par déplacement d'un groupe entier d'objets, modifiant alors peu la valeur d'empilement.

Ceci met en avant une probable difficulté à atteindre des valeurs de compacité très élevées à partir d'une population d'objets monodisperse, et appuie donc l'intérêt d'utiliser des populations de tailles et de formes différentes.

L'association de deux distributions monodisperses a également été étudiée, afin de réaliser des mélanges bimodaux [130]. Ceci permet de se faire une idée quant à la direction à emprunter pour la réalisation de mélanges de charges minérales, les ATH précipitées présentant souvent des formes de pseudo-sphères, composées d'un assemblage de plaquettes hexagonales.

L'étude précise tout d'abord qu'il paraît difficile d'avoir une corrélation précise entre des résultats obtenus par simulation et des résultats expérimentaux. En effet, une simulation se base sur l'empilement d'objets pris individuellement, tandis que l'expérience (surtout dans le cas de particules de petite taille) considère les objets empilés collectivement. La valeur obtenue par simulation aura donc tendance à majorer la réalité, présentant toujours le « cas le plus idéal ». L'éloignement par rapport au maximum peut être plus ou moins important en fonction du système étudié.

Cette observation a été faite pour une population monodisperse et peut être représentée par l'exemple d'une formation d'une sorte de « voûte », comme illustré dans la Figure A-27.

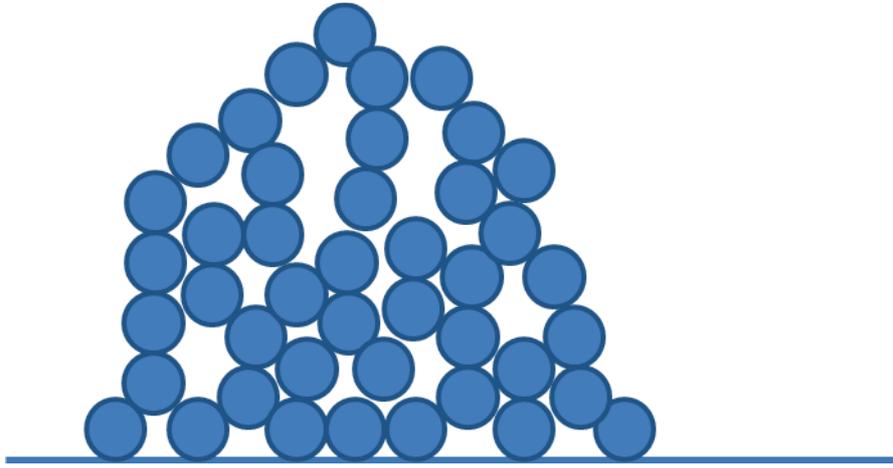


Figure A-27: Exemple de désordre et de formation d'une structure locale (observation bidimensionnelle)

Par la suite, lors de l'analyse d'un mélange bimodal, l'étude s'est principalement concentrée sur la coordination, mais également sur la porosité du système (donc l'inverse de la compacité). Il a été trouvé, dans les limites de l'étude, qu'il existe une valeur optimale de fraction volumique des objets du mélange pour laquelle la compacité est maximale. Il a été montré que pour un rapport de taille de 4 entre les deux populations de sphères, un minimum de porosité est obtenu pour une fraction volumique d'environ 20 % de la population la plus petite, atteignant ainsi une porosité d'environ 0,365 et donc une compacité de 0,635. La réalisation d'empilements types par simulation peut permettre de confirmer ou non cette observation (simulations réalisées par le biais du logiciel MacroPac, les résultats étant présentés dans la partie expérimentale) [131][132].

Un milieu de particules compactées entre elles n'atteint pas forcément la valeur maximale possible, une fois ces dernières placées dans l'espace considéré. Cet agencement peut être optimisé par le biais de vibrations, entraînant ainsi un réarrangement des objets, observable par des méthodes d'analyse d'image ou encore de micro-tomographie aux rayons X. Une étude réalisée par Richard et al. [133] a visé à mettre en évidence le réarrangement de particules sous l'effet de vibrations et également d'observer l'évolution de la porosité du système. L'expérience a été menée sur 2000 billes de verres de diamètres allant de 200 à 400  $\mu\text{m}$ , placées dans un cylindre de 8 mm de diamètre et de 80 mm de hauteur avant de subir un certain nombre d'oscillations dues à des vibrations. Le paramètre de compacité de départ se situait aux alentours de 0,57. Une coupe de l'espace de simulation est présentée sur la Figure A-28.

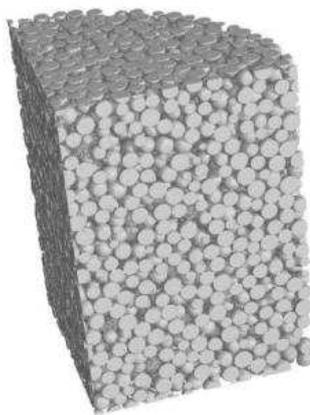


Figure A-28 : Coupe de la représentation du système de départ de l'étude de Richard et al. (Compacité=57%) [133]

Comme attendu, la compacité du système augmente avec le nombre de vibrations, jusqu'à une valeur de 0,62. De plus, l'utilisation de la micro-tomographie aux rayons X a permis de mettre en évidence le réarrangement des tailles de pores, devenant plus petits et également de volumes plus homogènes. La taille d'un pore est définie par le volume d'une sphère pouvant s'intercaler dans cette porosité sans modifier la disposition des objets alentours. Cette méthode permet donc d'obtenir la distribution des pores dans le milieu et ainsi prévoir quelle taille d'objet pourrait s'intercaler et ainsi améliorer la valeur de compacité. Deux problèmes peuvent s'envisager, tout d'abord l'accessibilité des pores, nécessitant une agitation plus forte afin de s'approcher de l'optimum d'organisation, mais également l'adaptation de la méthode présentée dans cet article à des objets de tailles bien plus petites.

Un autre domaine dans lequel la porosité d'un système possède une importance est le remplissage des colonnes chromatographiques, nécessitant une valeur précise afin d'apporter des performances précises à la séparation. Dans cette optique, Dias et al. ont étudié l'empilement de billes de verre de tailles définies, effectuant des mélanges dans des proportions variables, afin de montrer l'influence du rapport de taille entre deux populations d'un mélange bimodal [126]. Le but a été de pouvoir prévoir la disposition des billes en fonction du rapport de taille entre les populations d'un mélange bimodal, afin de définir le comportement d'un flux à travers le système poreux. Cette fois-ci, l'étude s'est basée sur un principe mathématique de l'agencement du fait de la géométrie des objets et a montré un minimum de porosité pour une fraction volumique de 75 % de grosses particules, en considérant un rapport de tailles de 5 entre les grandes sphères et les petites. La vérification de ce résultat peut aussi être effectuée à l'aide du logiciel MacroPac [134].

Cependant, on peut aisément s'attendre à ce que la corrélation entre la simulation et l'expérience ne soit pas atteinte. En effet, lors de la simulation, le logiciel prend en compte les volumes de formes pleines, mettant de côté le volume potentiel de porosité interne de chacune des particules. Une détermination du volume de porosité présent dans un échantillon peut permettre de mettre en place un facteur correctif utile à la vérification de la pertinence de la simulation. La simulation peut donc apporter une information pertinente mais qui peut être surestimée, du fait d'une partie de la porosité qui n'est pas prise en compte. Une mesure de la porosité interne des particules, en utilisant la méthode BET, peut être utile afin de pouvoir faire un lien avec la simulation et en vérifier la pertinence.

## 2. Compatibilité et dispersion

Afin d'apporter des performances optimales à la matrice polymère, une bonne dispersion des charges est nécessaire afin de répartir, de façon homogène, les propriétés. Dans le cas des thermoplastiques, et plus encore des élastomères, une dispersion homogène des charges introduites permet de limiter de façon non négligeable la perte de propriétés mécaniques, telles que l'allongement à la rupture. En effet, la présence d'agglomérats de charges dans un composite crée des points de fragilisation, le long desquels la propagation de la fissure est facilitée.

### 2.1 Dispersion des charges dans une matrice polymère

#### 2.2.1. Mécanismes de dispersion

La dispersion dans un milieu consiste en la diminution de la taille et du nombre des agglomérats présents jusqu'à obtenir, dans le cas idéal, uniquement des particules élémentaires. Il s'agit d'un aspect souvent mentionné, dans le sens où l'obtention d'une dispersion homogène permet également de maximiser le niveau des propriétés du composite, et notamment les propriétés mécaniques [135].

Il a été montré que la dispersion d'une charge dans un milieu dépend essentiellement d'une compétition entre deux types de forces. Tout d'abord, les forces cohésives assurent le maintien des agglomérats par le biais d'interactions telles que les liaisons de Van der Waals, les liaisons solides liées au frittage entre les particules ou encore une adhésion interfaciale assurée par la présence d'un liquide intergranulaire [136]. Le second type de force jouant sur l'état de dispersion est appliqué sur les charges immergées dans la matrice polymère. Cette force, appelée force hydrodynamique, doit être suffisamment importante pour provoquer la rupture des agglomérats [137][138]. Elle est en général fonction de la viscosité de la matrice polymère, de la taille des particules, mais également de paramètres liés à la technique de mise en œuvre du composite. Le rapport entre les forces cohésives et la force hydrodynamique influence le mode de dispersion des charges. Les mécanismes les plus fréquents sont l'érosion progressive des agglomérats et la rupture, du fait d'une force supérieure apportée par les mouvements de la matrice polymère [139].

Les mécanismes de dispersion étant liés au mode de mise en œuvre du composite, des paramètres tels que la rhéologie de la matrice, la température de process, la vitesse de cisaillement ou encore le temps de mélangeage ont une grande influence [140]. La dispersion est également plus difficile, du fait de l'augmentation de la viscosité et des contraintes associées. Il est souvent nécessaire d'utiliser des agents de couplage, afin d'améliorer l'interface entre la charge et la matrice en évitant la ré-agglomération des charges [141][142].

#### 2.2.2. Influence de la dispersion

Les performances d'un composite telles que la tenue mécanique ou la réaction au feu, dépendent grandement de l'état de dispersion des charges introduites dans la matrice. La présence d'agglomérats crée des zones de vides dans la matrice, au sein desquelles l'apparition et la propagation de défauts est favorisée ainsi que des processus de transfert de matière. Le taux de charge joue également un rôle sur l'état de dispersion, et donc sur les propriétés mécaniques. En fonction des paramètres physiques des charges, tels que la taille, le facteur de forme ou encore la densité apparente, il existe une fraction volumique maximale pouvant être incorporée dans la matrice. Cette fraction dépend également de la nature du couple charge-matrice. S'approcher de ces valeurs conduit à une détérioration progressive des propriétés mécaniques du composite, rendant le matériau plus cassant et diminuant de manière considérable la contrainte à la rupture [143]. Dans le cas d'un système LLDPE/MDH, Wang et al. [144] ont montré que la variation du taux de charge de 0 à 50 % fait passer la contrainte à la rupture de 20 à 9 MPa et l'allongement de 1500 à 20 %. Les diminutions de propriétés mécaniques, dans le cas de l'EVA, suivent une évolution semblable avec le taux de charge, mais contrairement au LLDPE, les propriétés subissent une altération moins importante, facilitant l'utilisation de composites à haut taux de charge. Pour un taux de 55 % en MDH d'un EVA à 18 % d'acétate de vinyle, l'allongement à la rupture présente des valeurs proches de 100-120 %, tandis que la contrainte est d'environ 12 MPa [122].

Pour un même taux de charge, ainsi qu'une même structure chimique de charge minérale, la dispersion peut également influencer sur les propriétés mécaniques. Ugel et al. [145] ont réalisé plusieurs formulations d'EVA (5 % en acétate de vinyle) chargées à 1,5% avec une argile organomodifiée, traitée avec différents dispersants. Des essais mécaniques réalisés sur des films ont permis de montrer que l'échantillon le mieux dispersé pouvait atteindre un allongement de 100 % supérieur à celui de l'échantillon le moins bien dispersé. À plus haut taux de charge, Zhang et al. [146] ont montré que l'amélioration de la dispersion de composites EVA/ATH avait également une influence non-négligeable. Des ATH, traitées ou non, de 100 à 120 nm ont été introduites à plusieurs taux de charges dans un EVA à 14 % en acétate de vinyle. Pour 60 % de charge, l'ATH seule, mal dispersée (Figure A-29, échantillon 4), fait passer l'allongement de 1600 à 25 % et la contrainte à la rupture de 16 à 4 MPa. Pour une ATH mieux dispersée dans la matrice EVA (échantillon 7), l'allongement à la rupture est dégradé jusqu'à 80 %, tandis que la contrainte passe à 8 MPa. Un troisième composite chargé à 60 % (échantillon 11), avec une amélioration accrue de la dispersion dans la matrice EVA, permet de conserver un allongement de 182% et une contrainte à la rupture de 11 MPa. La Figure A-29 présente la différence d'état de dispersion des trois échantillons cités précédemment.

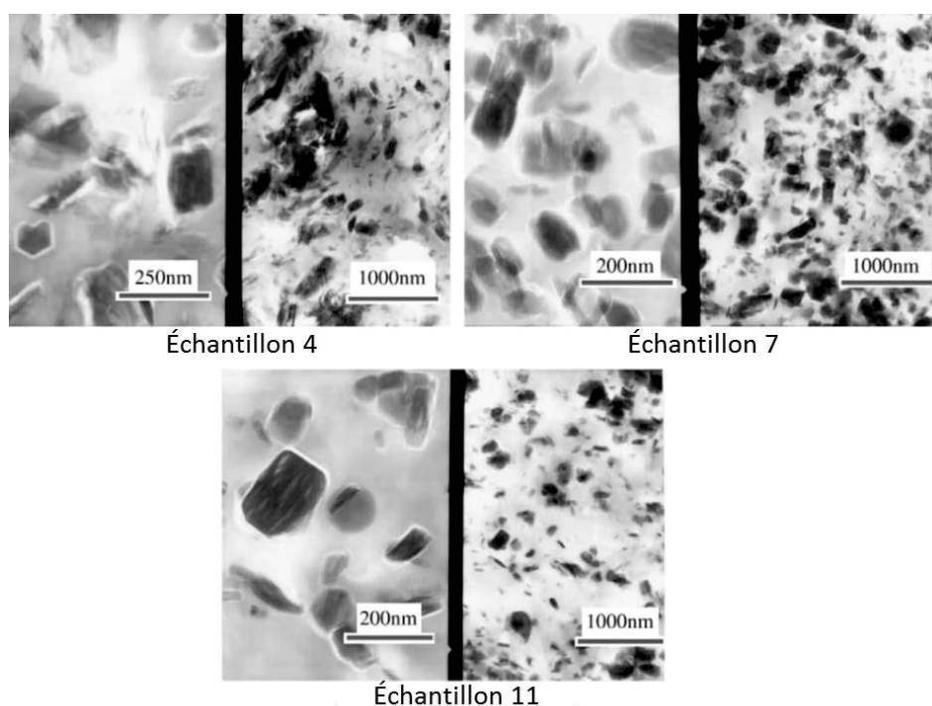


Figure A-29: Images MEB de différents états de dispersion d'un composite EVA/ATH chargé à 60% [146]

Ces échantillons ont également été testés en ce qui concerne leur stabilité thermique et leur réaction au feu. Pour ces échantillons, les résultats obtenus par le biais des essais LOI, UL-94 et ATG montrent bien une amélioration des propriétés avec la dispersion (Tableau A-7).

Tableau A-7: Résultats d'essais de caractérisation au feu et ATG [145] (Figure A-29)

Échantillon	LOI (%)	UL-94	Perte de masse ATG (%)
4	30,6	V-2	59,6
7	37,2	V-1	58,2
11	39,1	V-0	57,2

Il a été proposé qu'une meilleure dispersion des particules d'ATH dans la matrice EVA pouvait être à l'origine de l'amélioration des propriétés feu des composites. En effet, l'homogénéisation des distances interparticulaires, souvent associé à une amélioration de l'interface charge-matrice, permet d'augmenter la rigidité du composite. Cela entraîne une diminution de la vitesse de transfert des gaz issus de la dégradation thermique de la matrice polymère. Le ralentissement de l'émission des volatiles combustibles a pour effet de diminuer le débit calorifique à un moment donné (traduit par une diminution du pHRR au cône calorimètre), et donc d'étaler la combustion. L'état de dispersion des particules dans la matrice polymère semble également coïncider avec l'augmentation de la valeur de température de transition vitreuse ( $T_g$ ). L'état de dispersion étant lié à une plus forte interface, l'adhésion élevée des charges accentue la restriction de mobilité des chaînes polymère. Hu et al. [147] ont montré que cette augmentation de  $T_g$  semble être contrôlée par la longueur de la chaîne alkyle du dispersant, dans le cas de composites PMMA/silices hydrophobes.

Une étude réalisée par Gui and al. [148] sur des systèmes ternaires nano-MDH/latex butadiène acrylonitrile/EVA, a permis de montrer qu'une meilleure dispersion des charges dans le système permettait la diminution du HRR moyen mesuré lors d'essais au cône calorimètre. La différence reste légère, de l'ordre de 10 à 20 kW/m<sup>2</sup> en moyenne. Il semble que l'effet barrière soit le principal mécanisme conditionné par l'amélioration de la dispersion, la substitution d'une partie de la phase condensée par les charges, et la réaction endothermique de déshydratation, dépendant principalement de la quantité de matière. En effet, l'organisation plus homogène des particules entraîne la formation d'une croûte plus résistante lors de la dégradation thermique, limitant les fissures localisées et les points de fragilisation. D'autres travaux ont également mentionné cette hypothèse [44][70][122][57][119].

## 2.2 Modification de surface des hydroxydes métalliques

### 2.2.1. Traitements thermiques

Le processus de calcination peut entraîner des modifications à la surface des charges minérales. Comme précisé précédemment, les hydroxydes métalliques perdent de l'eau, sous forme de vapeur, avec la montée en température. Cette perte d'eau s'accompagne d'une modification de la structure cristallographique de la charge. Une partie de l'ATH se transforme d'abord en boehmite, puis forme une phase amorphe d'alumine. Dans le cas du MDH, c'est de la magnésie, également amorphe, qui est obtenue. Suite à ces changements cristallographiques, la chimie de surface des hydroxydes change également, de même que sa surface spécifique, qui augmente au fur et à mesure de la décomposition [60]. Il a été montré que la calcination d'hydroxydes métalliques apporte un caractère hydrophobe à la surface des charges, ce qui peut améliorer leur affinité avec certaines matrices polymères. De plus, Hornsby a proposé que la surface spécifique augmentée, lors de la dégradation thermique du MDH, puisse agir comme suppresseur de fumée par adsorption des produits de décomposition hydrocarbonés. Il est également possible que cette augmentation de surface spécifique puisse catalyser l'oxydation de ces molécules [149]. Cependant, la perte des molécules d'eau pour ces charges correspond logiquement à une diminution du pouvoir retardateur de flamme [50]. L'intérêt de la calcination de ce type de charge pour une application liée au feu semble donc discutable.

### 2.2.2. Greffage

Le greffage de molécules à la surface des hydroxydes métalliques est possible du fait de la présence de groupements hydroxyles. Ces groupements permettent les interactions avec des molécules, visant à modifier certaines propriétés de surface des charges minérales. Le greffage permet par exemple d'améliorer l'interface avec une matrice polymère, ou encore la mouillabilité de l'échantillon. Le potentiel de greffage d'un oxyde ou d'un hydroxyde métallique dépend de la concentration en groupements hydroxyles à sa surface, qui peut varier d'une charge à une autre, mais également en fonction de l'état cristallographique ou du mode de préparation.

Dans le cas de l'ATH, les groupements hydroxyles présents en surface proviennent de l'eau de structure de la charge minérale. Lors de la décomposition thermique, l'état de surface change et libère de la surface spécifique, apportant un caractère hygroscopique du fait de la présence de nano-pores [150]. En effet, lorsque de l'eau liquide pénètre dans un nano-pore, la tension de surface de l'eau augmente, du fait de forces liées à la capillarité. L'eau présente dans l'humidité de l'air peut donc être physisorbée et peut permettre de créer des couple d'ions  $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$  avec la surface de l'alumine. Ces couples sont alors considérés comme les sites réactifs de la charge, pouvant jouer le même rôle que les groupements hydroxyles dans le cas du greffage [60].

Les acides gras et leurs sels sont couramment utilisés pour traiter des surfaces comprenant des groupements hydroxyles par interaction physique. Ils sont constitués d'une fonction acide, servant de point d'accroche aux hydroxyles, et d'une chaîne hydrocarbonée contenant généralement 16 à 20 atomes de carbone. La chaîne carbonée permet une amélioration de l'affinité avec la matrice polymère et donc une amélioration de la dispersion dans la matrice polymère, et une facilité de mise en œuvre. L'adsorption d'eau se trouve également limitée. En ce qui concerne l'interface, la chaîne hydrocarbonée ne réagit pas chimiquement avec la matrice polymère, et n'est pas suffisamment longue pour permettre un enchevêtrement des chaînes [151]. Le traitement par des acides gras, permet donc de limiter les phénomènes d'agglomération des charges, et ainsi conserver de bonnes propriétés mécaniques. Un acide gras largement employé est l'acide stéarique ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ ) [122], mais des études concernant d'autres molécules comme des acides acryliques ont également été menées [152]. Le greffage d'une fonction acide sur un groupement hydroxyle s'effectue avec un rapport molaire 1/1 (Figure A-30).

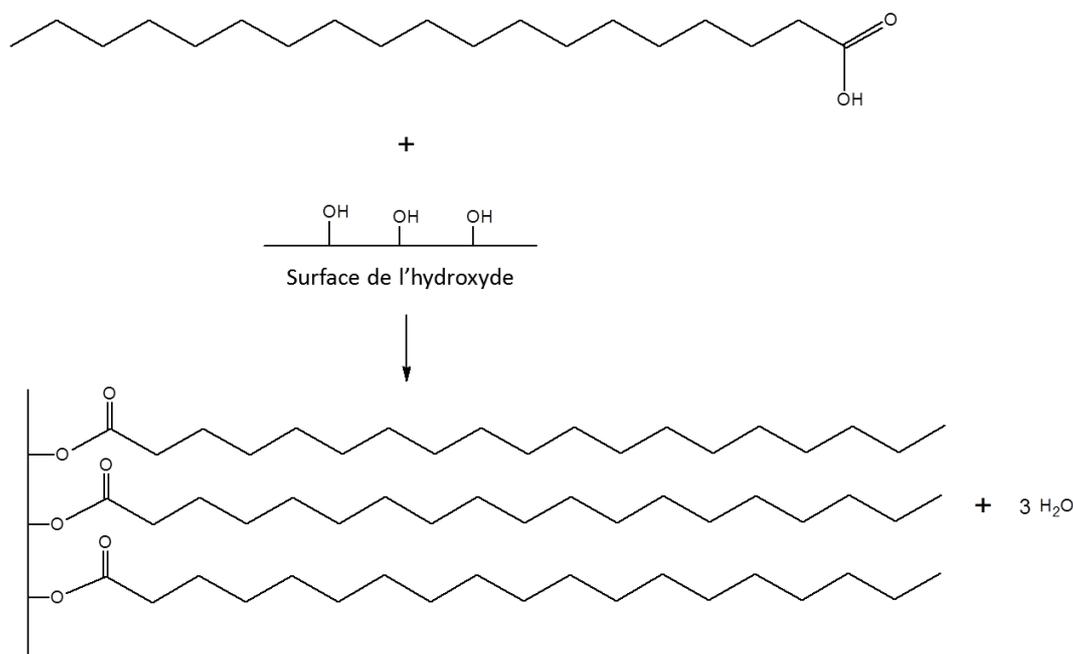


Figure A-30: Greffage de l'acide stéarique

Contrairement aux acides gras, les organosilanes permettent la création de liaisons chimiques plus stables entre le polymère et la charge. En effet, les liaisons formées entre la charge et l'acide gras peuvent posséder une faible stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse. La réaction entre la molécule et les charges s'effectue également par le biais des fonctions hydroxyles de surface. Ces molécules peuvent tout aussi bien réagir avec les hydroxydes métalliques, les silicates, les argiles ou encore les carbonates. La création d'une liaison covalente stable permet d'améliorer certaines propriétés du composite, comme la tenue aux chocs ou l'allongement à la rupture [75][70].

Suivant le même principe de réaction que les organosilanes, il est possible de fonctionnaliser des surfaces d'oxydes et d'hydroxydes par le biais de groupements phosphorés (acides organophosphorés et dérivés). Cette méthode reste cependant moins développée du point de vue industriel, mais permet d'ouvrir des voies de recherche intéressantes. L'intérêt principal est la grande réactivité entre ces molécules et les groupements hydroxyles liés à des métaux et métaux de transition. Ceci permet la formation d'une liaison stable P-O-M peu sensible à la présence d'eau. De plus, en présence d'eau, les fonctions alcoxysilanes des agents de greffage utilisés peuvent aisément s'hydrolyser et se condenser entre elles, ce qui n'est pas le cas des organophosphorés. En effet, la liaison P-O-P ne peut pas se former lors du traitement de surface, conduisant à la formation de monocouches (Figure A-31).

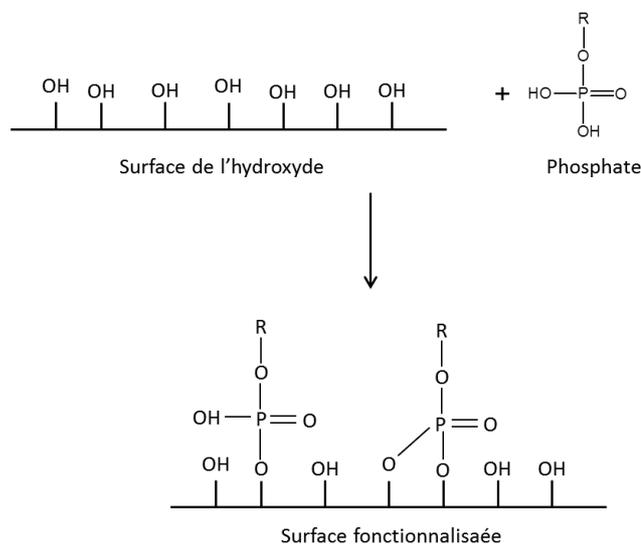


Figure A-31: Traitement de surface par des groupements phosphates

Dans le cas de l'ATH, le greffage des groupements phosphates à la surface se fait généralement avec une, voire deux liaisons. Il est possible d'atteindre un greffage à trois liaisons dans le cas de surface faisant intervenir d'autres métaux, comme le fer par exemple [60]. Des réactions parasites de dissolution et de condensation peuvent avoir lieu, en compétition avec la fonctionnalisation, et conduisant à la formation de phosphonates métalliques à la surface de la particule. Il est possible de favoriser le traitement de surface en utilisant des esters organophosphorés, diminuant cependant la densité de greffage [153]. Dans le cas de l'ATH, la formation de phosphonates d'aluminium ne permet pas un contrôle optimal du processus de traitement de surface. De plus, la création des liaisons entre l'aluminium et le phosphate entraîne une coupure de la liaison Al-O-Al de la structure de l'ATH (Figure A-32). Guerrero et al. [154] ont montré que la formation de phosphonates d'aluminium était défavorisée en effectuant le greffage de dérivés d'esters phénylphosphoniques dans un milieu aqueux, à pH=6. Le mécanisme de coupure de la liaison Al-O-Al proposé est illustré dans la Figure A-32.

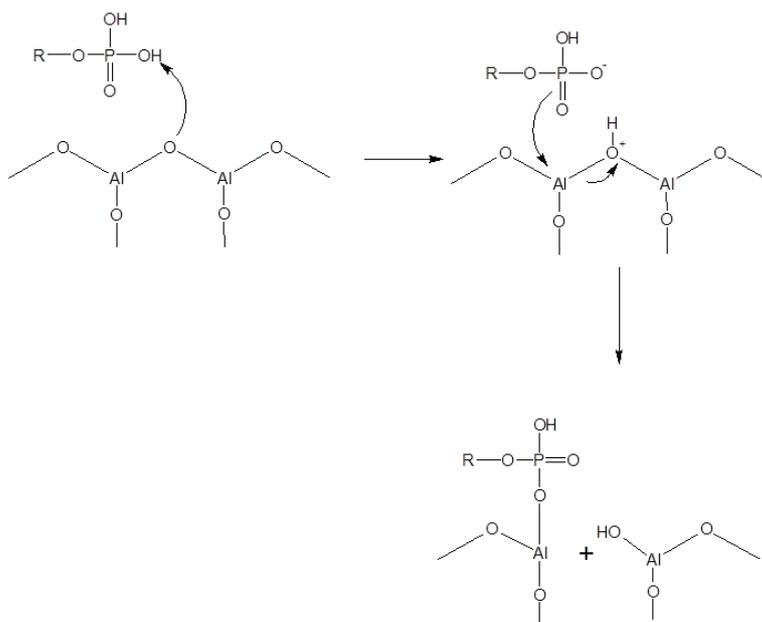


Figure A-32: Coupure de la liaison Al-O-Al

La structure chimique du groupement R peut être modifiée en fonction des propriétés souhaitées (amélioration des propriétés mécaniques, dispersion, interface charge-matrice...). Les essais réalisés au cours de la thèse sont essentiellement concentrés sur l'amélioration de la dispersion et de l'interface charge-matrice. L'apport de molécules phosphorées a également été testé, en vue d'une amélioration des propriétés de résistance au feu. Par exemple, la synthèse de copolymères à partir du diméthyl(méthacryloyloxy)-méthylphosphonate (MAPC1) a été réalisée par Ferry et al. [155], permettant d'améliorer les propriétés de résistance au feu d'un biocomposite polybutylène succinate/lignine. Dans ce cas, les groupements phosphorés présents dans la chaîne polymère ont permis de jouer le rôle de promoteurs de charbonnement, et pourraient être adaptés à l'EVA.

### 2.2.3. Greffage et comportement au feu

Il a été mentionné précédemment que l'amélioration de la dispersion d'une charge dans la matrice polymère peut apporter de meilleures propriétés retardatrices de flamme. Ceci semble provenir de l'amélioration de l'effet barrière par formation d'une couche plus homogène. Cependant, le greffage de certaines molécules pourrait permettre un apport au comportement au feu du point de vue de la réactivité. L'utilisation de copolymères préparés à partir de phosphonates permet de favoriser la formation d'un résidu, suivant des mécanismes ayant lieu en phase condensée. La libération d'acide phosphorique ou polyphosphorique catalyse la dégradation, favorisant la formation d'un résidu charbonné. La présence d'espèces radicalaires, produites par la dégradation des composés phosphorés, permet de favoriser les réactions de réticulation au sein des chaînes de polymères. Ces mécanismes ont déjà été évoqués dans la partie concernant les retardateurs de flamme phosphorés.

Des expérimentations ont été menées pour mettre en œuvre des copolymères possédant des groupements phosphonate ou acide phosphonique pendants. Il s'agit, dans le cas présent de modifier, les chaînes polymères constituant le composite, et non de greffer des particules. Par exemple, la copolymérisation de méthacrylate de méthyle (MMA) avec du di(2-phényléthyl)-vinylphosphonate (PEVP) ou du pyrocatecholvinylphosphonate (PCVP) conduit à des traitements de surface permettant d'augmenter les valeurs de LOI mesurées, ainsi que la quantité de masse résiduelle après combustion [156].

La masse résiduelle semble cependant diminuer lorsque le pourcentage massique en phosphore augmente. L'étude de copolymères d'éthylèneglycol méthacrylate phosphate (EGMAP) et de MMA réalisée par Lindsay et al. [157], a mis en évidence la présence de fonctions acides phosphoriques, carbonyles, anhydrides et de graphite microcristallin dans la couche de résidu carboné. Le copolymère permet donc d'empêcher la dépolymérisation totale de la partie PMMA, grâce à des mécanismes réactionnels favorisant la cyclisation. La présence de ce type de macromolécules en surface de charges dispersées pourrait permettre de créer des points d'initiation de charbonnement.

Le greffage de pyrophosphate sur de l'ATH, réalisé par Zhang et al., a mis en avant une action possible en phase gazeuse. La molécule greffée se décompose en ester de phosphate, susceptible de jouer un rôle retardateur de flamme par le biais de radicaux phosphorés [146]. Comme précisé dans la partie précédente, des traitements de surface réalisés à partir de MAPC1 ont permis d'améliorer le comportement au feu de biocomposites. Ceci a été largement montré par Dorez et al. [158][159] dans le cas de systèmes polybutadiène succinate/fibres de lin.

Les molécules greffées semblent jouer le rôle de promoteur de charbonnement, et permettent d'améliorer la cohésion du char, ainsi que l'effet barrière. En fonction de la nature de la chaîne pendante, l'amélioration de la dispersion et des propriétés mécaniques est également envisageable. L'intérêt de ces agents de greffage, à savoir un homopolymère  $p(\text{MAPC1}(\text{OH})_2)$  et un copolymère  $p(\text{MMA-co-MAPC1}(\text{OH})_2)$ , pour un système EVA/ATH peut être envisagé. En effet, le groupement MAPC1 hydrolysé peut permettre une fonctionnalisation des hydroxyles de surface des ATH, comme avec les hydroxyles des fibres de lin. La partie PMMA dans le cas du copolymère peut être envisagée pour améliorer la dispersion et l'interface avec la matrice EVA.

## IV. Conclusion

L'étude bibliographique de la dégradation thermique de thermoplastiques tels que l'EVA et l'EMA a permis de mettre en évidence différentes voies d'études relatives aux mécanismes retardateurs de flamme. Du fait de la mise en place de réglementations de plus en plus strictes, l'utilisation de retardateurs de flamme halogénés se voit interdite. L'incorporation d'hydroxydes métalliques permet d'obtenir des performances satisfaisantes et est largement employée dans le domaine de la câblerie, du fait d'une absence de toxicité, d'une facilité de mise en œuvre et d'un coût faible. Afin de respecter les normes de sécurité feu liées au domaine du bâtiment, il est nécessaire de travailler sur des stratégies qui permettent d'améliorer le comportement au feu du composite, comme par exemple par la mise en place d'une structure barrière plus cohésive.

Les effets retardateurs de flamme, qui se manifestent lors d'essais au feu, dépendent du polymère étudié, ainsi que des charges utilisées. Peu d'études se sont concentrées sur la différenciation des mécanismes, englobant les mécanismes en phase condensée et en phase gazeuse dans une interprétation générale de la courbe de débit calorifique. La première partie de ce manuscrit se concentre sur l'étude de l'effet barrière de composites EVA/ATH, et de son influence sur les propriétés retardatrices de flamme globales. Une méthode d'analyse, se basant sur la compression œdométrique, a été proposée afin d'estimer l'empilement granulaire des charges dans une éventuelle couche barrière. Cette méthode a mis en évidence une relation entre la résistance à la compression d'un échantillon de charges et la fissuration de la couche barrière.

Des composés à base de silice ont déjà été étudiés, et utilisés conjointement avec des hydroxydes métalliques. Leur présence a permis d'améliorer les effets retardateurs de flamme de systèmes intumescents, mais n'ont pas apporté d'effets significatifs introduits seuls avec les hydroxydes métalliques. Des études ont proposé que la surface spécifique des charges à base de silice ait une influence sur l'amélioration de l'effet barrière lors de l'intumescence. Un aspect de la thèse sera donc d'approfondir cette hypothèse en utilisant une charge à base de silice possédant une surface spécifique particulière. La diatomite a été choisie, étant un composé amorphe naturel fait de silice, et pouvant être facilement broyé afin d'atteindre des diamètres couramment utilisés dans le domaine de la câblerie (2-5  $\mu\text{m}$ ). Les effets de la surface spécifique sur les mécanismes retardateurs de flamme ont été étudiés dans des composites EVA/ATH, en comparant l'influence de la diatomite et de billes de silices, plus classiques.

Une autre façon d'améliorer la résistance de la couche barrière, formée lors d'un feu, est d'utiliser des charges pouvant vitrifier à haute température, jouant le rôle de ciment. Dans le cas de composite EVA/ATH, les borates ont été fortement étudiés dans cette voie. Les expérimentations de la thèse ont fait intervenir de la colémanite, ainsi que des fondants, afin d'agir sur les propriétés retardatrices de flamme. Cette particularité a été étudiée en vue d'améliorer la cohésion de la couche barrière, ainsi que le caractère cohésif du résidu de combustion. Dans le cas des fondants, ils ont été étudiés du fait de leur capacité à ramollir avec la température. Le but principal était pour ces fondants de pouvoir jouer un rôle de ciment, et d'assurer le caractère cohésif du résidu de combustion. Ainsi, les fondants et la colémanite ont été dispersés dans la masse de composites à base d'EVA, d'EMA, d'ATH et de MDH, mais également dans le cadre de la réalisation de systèmes cœur-peau.

Pour finir, la bibliographie a permis de mettre en avant plusieurs aspects liés à la fonctionnalisation des charges retardatrices de flamme. Dans le cas d'hydroxydes métalliques, le traitement de surface permet en général d'améliorer la dispersion des charges dans la matrice, et d'ainsi homogénéiser les propriétés de retard de flamme, tout comme les propriétés mécaniques. Il a été montré que l'optimisation de la dispersion des charges avait une influence sur les propriétés retardatrices de flamme, du point de vue de l'efficacité de l'effet barrière. L'utilisation de molécules de fonctionnalisation à base de phosphore a permis de mettre en avant une participation supplémentaire au retard de flamme, par le biais de la libération de composés réactifs. L'utilisation de ces molécules dans des composites EVA/ATH a donc été étudiée lors de la thèse, dans un but d'amélioration des propriétés retardatrices de flamme et de la dispersion.

---

# Chapitre B : Matériaux & méthodes

---



## B. Matériaux & méthodes

### I. Matériaux

#### 1. Charges minérales

##### 1.1 Retardateurs de flamme

Les principaux retardateurs de flamme utilisés lors des expérimentations ont été fournis par l'entreprise Alteo. Il s'agit d'ATH préparées par le biais d'une méthode de broyage au jet de vapeur, permettant d'obtenir des facteurs de forme variés, avec une perte de quantité d'eau limitée. Deux grades ont été réalisés (SH15 et SH30N) et seront comparés avec des charges réalisées par précipitation par Alteo (SH20 et SH100) et Martinswerk (OL-104 LEO). L'utilisation d'hydroxyde de magnésium (MDH) en tant que retardateur de flamme dans certaines formulations sera également étudiée, en particulier dans une matrice EMA. Le MDH utilisé est fourni par Martinswerk sous la référence Magnifin® H10. Les caractéristiques principales de ces charges, présentées dans le Tableau B-1, ont été mesurées au laboratoire.

Tableau B-1: Caractéristiques des hydroxydes métalliques utilisés

Charge	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) (granulométrie laser)	Surface BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) (pycnomètre hélium)	Quantité massique d'eau (mesure ATG en %)	Formule chimique	Fournisseur
SH15	1,7	15,3	2,48	34,2	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Alteo
SH30N	2,9	10,3	2,51	33,7	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Alteo
SH20	2,1	7,1	2,45	34,5	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Alteo
SH100	10,3	5,3	2,44	34,6	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Alteo
OL-104 LEO	1,9	4,2	2,51	28,9	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Martinswerk
H10	1,2	10,27	2,42	30,8	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Martinswerk

Ces charges diffèrent de par leurs tailles, mais aussi leurs formes. La comparaison d'images MEB permet de mettre en évidence la variation des paramètres géométriques (Figure B-1).

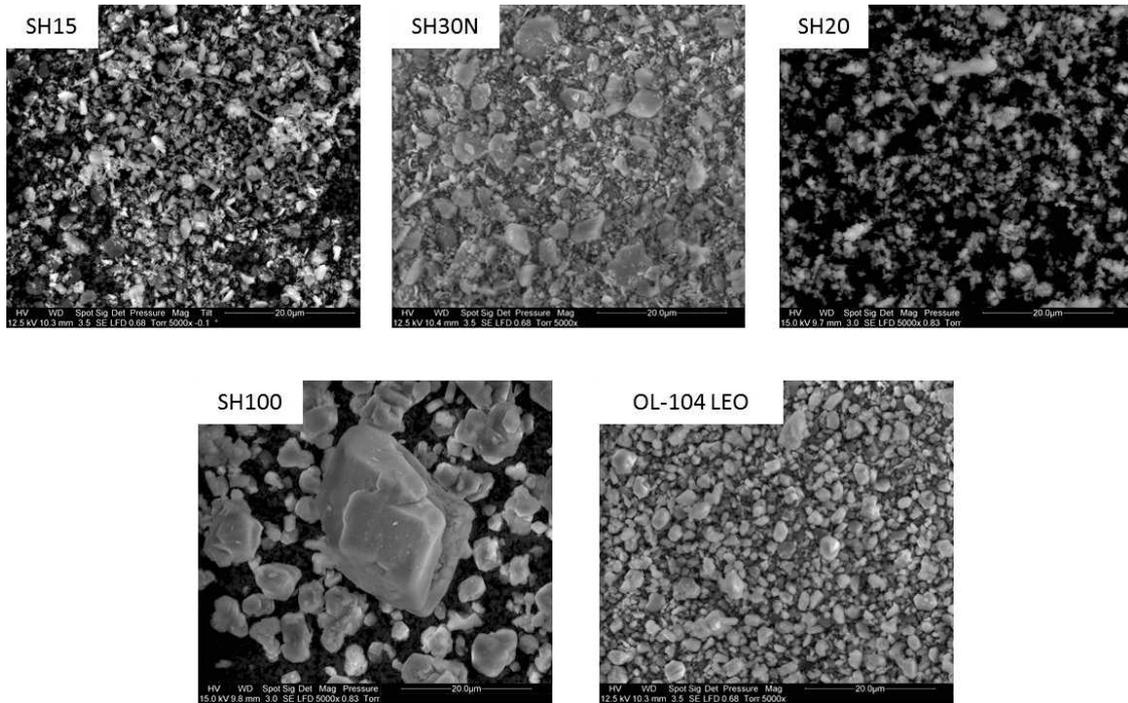


Figure B-1: Clichés MEB des ATH utilisées (x5000 – échelle 20 µm)

Pour ce qui est du MDH, l’aspect des plaquettes est mieux défini, correspondant à la forme de cristallisation de l’hydroxyde de magnésium. La distribution des tailles et des formes est plus homogène (Figure B-2).

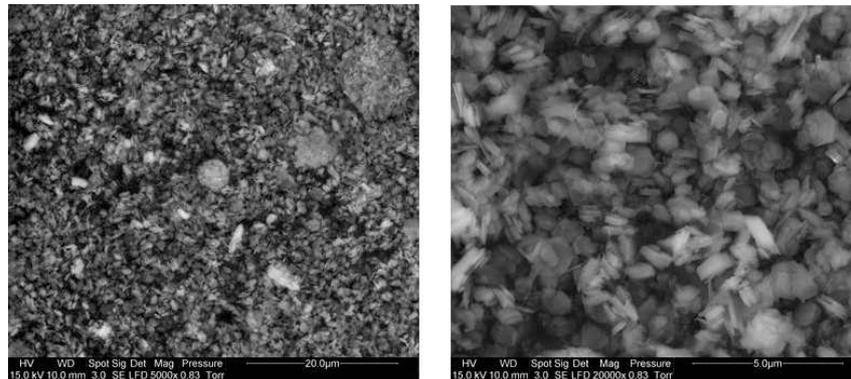


Figure B-2: Clichés MEB du MDH (Magnifin® H10) x5000 (échelle 20,0 µm) et x20000 (échelle 5,0 µm)

### 1.2 Charges à base de silice

Une synergie relative a pu être mise en évidence suite à l’incorporation de charges à base de silice dans des composites thermoplastiques. Afin de déterminer les paramètres pouvant influencer les effets retardateurs de flamme, une silice précipitée classique, présentant une faible porosité, a été utilisée. Il s’agit de la Sidistar® T-120 (Elkem), qui est une silice sphérique possédant un indice de polydispersité faible, centré sur un diamètre moyen de 0,2 µm. L’intérêt de cette charge est de présenter un facteur de forme bien défini, avec une taille de l’ordre de grandeur des autres charges utilisées dans des formulations pour la câblerie. En effet, les silices sont souvent étudiées sous la forme de nanoparticules, mettant en place plusieurs contraintes dans le cas de formulations à destination industrielle. Cette charge a été employée comme référence dans le cadre de l’utilisation de diatomite en tant qu’agent de synergie (Figure B-3).

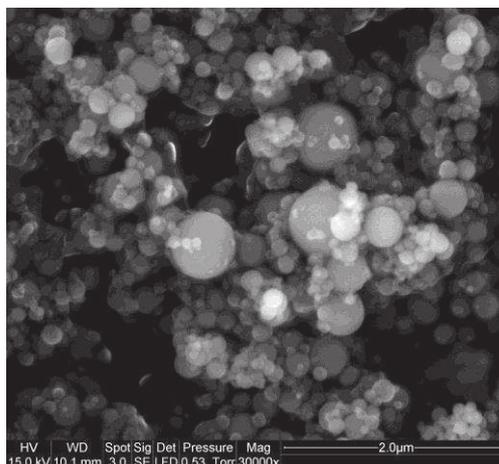


Figure B-3: Cliché MEB Sidistar® T-120 (x30000)

La diatomite utilisée a été extraite d'une carrière située en Ardèche. Il s'agit d'un sédiment marin constitué de l'empilement de squelettes siliceux d'algues unicellulaires, les diatomées, pouvant prendre des formes variées. Les diatomées sont principalement utilisées dans le domaine de la filtration (piscines, industrie du vin...) [160] ou encore en tant qu'indicateur de la qualité de l'eau dans la nature [161]. Les espèces formant l'échantillon utilisé sont représentatives d'un ancien environnement constitué d'eau douce. Il s'agit, en effet, essentiellement de diatomées pennales (opposé aux diatomées centriques) [162]. Ces dernières sont caractérisées par une structure allongée, formée par deux frustules assemblées (Figure B-4).

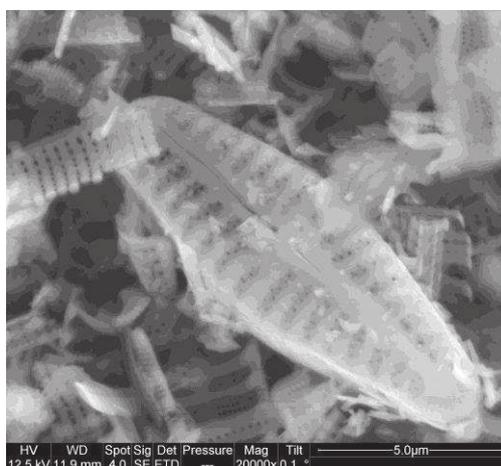


Figure B-4: Cliché MEB des diatomées (x20000)

Les diatomites sont naturelles, et en grande majorité composées de silice amorphe ( $\text{SiO}_2$ ), mais peuvent également contenir quelques impuretés comme de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de l'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ), du quartz ( $\text{SiO}_2$  cristallin) ou encore de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) [163]. La présence de silice cristalline (le quartz) peut poser un problème quant à l'utilisation de la charge dans le domaine du bâtiment, l'inhalation pouvant entraîner des bronchites chroniques ou encore la silicose [164]. La quantité de quartz généralement présente dans la diatomite naturelle est inférieure à 1 % [165]. Les tailles relativement importantes des particules, ainsi que la faible teneur en silice cristalline, limitent grandement les risques liés à la santé.

Bien que la teneur reste très faible sous cette forme, des méthodes d'extraction sont mises en œuvre afin de l'extraire, en vue d'utilisations dans le domaine médical [166]. L'échantillon étant très cassant, la diatomite a été broyée par un broyeur à anneaux, afin d'obtenir des tailles moyennes de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ . Les tailles des diatomées unitaires pouvant s'étendre entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , les éléments obtenus en fin de broyages correspondent essentiellement à des fragments des structures complexes. Afin d'obtenir un second échantillon de diatomite, une partie a été calcinée à 1000 °C, ce qui conduit à un frittage dans la structure interne, diminuant la surface spécifique [160][167]. La calcination conduit également à une cristallisation d'une partie de la silice amorphe, formant de la cristobalite vers 900 °C [168]. La teneur en silice cristalline augmente alors jusqu'à des teneurs situées entre 10 et 20 % [169]. Les principales caractéristiques des diatomites, ainsi que des billes de silice, sont regroupées dans le Tableau B-2.

Tableau B-2: Caractéristiques des charges à base de silice

Charge	Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) (pycnomètre hélium)	Surface BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) (granulométrie laser)	Formule chimique générale
Sidistar®T-120	2,24	9,22	0,2	$\text{SiO}_2$
Diatomite broyée (brute)	2,17	23,43	2-5	$\text{SiO}_2$
Diatomite broyée (calcinée)	2,37	13,71	2-5	$\text{SiO}_2$

### 1.3 Charges de vitrification

Un autre aspect mis en avant lors du projet SAFIRE a été l'utilisation d'émaux de vitrification en tant qu'agents de synergie dans des composites thermoplastiques. Deux stratégies ont été envisagées. Tout d'abord, l'incorporation d'une charge capable de former un verre lors de la montée en température lors d'un feu. Une colémanite a été choisie, celle-ci étant employée comme matière première par l'entreprise Emaux Soyer pour la réalisation de ses émaux. Il s'agit d'un borate de calcium hydraté ( $2\text{CaO}$ ;  $3\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $5\text{H}_2\text{O}$ ) extrait d'une carrière située en Turquie. L'échantillon a été broyé par Emaux Soyer, afin d'atteindre des tailles de particules proches de 10 $\mu\text{m}$ , en moyenne. La colémanite utilisée étant naturelle, sa teneur en eau peut varier au sein du même échantillon. Des mesures ATG permettent d'estimer la quantité d'eau entre 22 et 26 % en masse. Des analyses thermiques montrent qu'une réaction exothermique a lieu vers 650-700 °C, correspondant à la recristallisation du borate de calcium ( $\text{CaB}_2\text{O}_3$ ) [107].

Une deuxième stratégie a été choisie, se basant sur l'incorporation de verres possédant une basse température de ramollissement, et pouvant éventuellement jouer le rôle de ciment entre les particules. Le but est ici d'assurer la cohésion du résidu de combustion. Pour ce faire, plusieurs verres ont été réalisés par l'entreprise Emaux Soyer, par association de différents oxydes. Les mélanges sont chauffés à très haute température (1000-1200 °C), puis refroidis rapidement afin de conserver la structure amorphe acquise. Les verres obtenus ont ensuite été broyés jusqu'à une taille moyenne de 10  $\mu\text{m}$ . La réalisation de ces verres est présentée dans la Figure B-5 et la Figure B-6.



Figure B-5: Refroidissement rapide du verre fondu

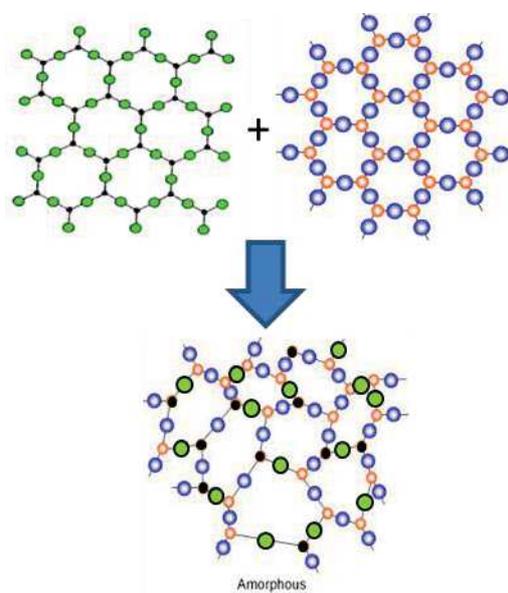


Figure B-6: Schéma d'assemblage de structures cristallines en un oxyde mixte amorphe

De tous les échantillons réalisés, seuls deux ont montré un intérêt en vue d'une amélioration du comportement au feu. Ces formulations ont été nommées sous les références FUI3 et FUI11, possédant des températures de ramollissement réciproques de 470 et 380 °C. Ces dernières se rapprochent des températures des étapes de décomposition de l'EVA, la déacétylation ayant lieu entre 300 et 350 °C, et la dégradation du résidu charbonné se déroulant entre 450 et 500 °C. Les compositions générales de ces deux fondants, ainsi que certaines caractéristiques, sont présentées dans le Tableau B-3. Les caractéristiques de la colémanite employée sont également regroupées. D'autres grades de colémanite ont été également testés, obtenus à différents stades de broyage, et seront présentés dans la partie relative à l'utilisation de colémanite en tant que retardateur de flamme. La grande différence de densité entre les deux fondants est due à la présence d'une quantité importante d'oxyde de bismuth dans le FUI11. D'autres fondants, identifiées en tant que FUI9 et FUI10 ont également été réalisés par l'entreprise Emaux Soyer. Il s'agit en réalité de mélanges de FUI3 et de colémanite, à différentes proportions. Leurs caractéristiques seront présentées dans la partie relative à l'utilisation de fondants en tant que retardateurs de flamme.

Tableau B-3: Caractéristiques des charges de vitrification

Charge	d <sub>50</sub> (µm) (granulométrie laser)	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Densité (g/cm <sup>3</sup> ) (pycnomètre hélium)	Quantité massique d'eau (mesure ATG en %)	Formule chimique	Fournisseur
Colémanite	10,9	23,43	2,42	22-26	2CaO; 3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 5H <sub>2</sub> O	Emaux Soyer
FUI3	4,23	6,32	3,16	/	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZnO, Na <sub>2</sub> O	Emaux Soyer
FUI11	18,3	3,48	6,33	/	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO	Emaux Soyer

## 2. Polymères

### 2.1 Poly(Ethylène vinyl-acétate) (EVA)

L'EVA est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle. Ses propriétés varient en fonction de la teneur en acétate de vinyle dans la chaîne polymère. Cette dernière peut varier entre 10 et 40 % massique. Il s'agit d'un thermoplastique élastomère, souvent employé dans le domaine de la câblerie. L'EVA utilisé lors des expérimentations est fourni par Repsol sous la référence Alcudia® PA-440, et possède un taux massique d'acétate de vinyle de 28 %. Les principales caractéristiques de cet EVA sont rappelées dans le Tableau B-4.

### 2.2 Poly(Ethylène méthyl-acrylate) (EMA)

L'EMA est un copolymère d'éthylène et d'acrylate de méthyle. Tout comme l'EVA, ses propriétés varient en fonction de la quantité d'acrylate de méthyle présent dans la chaîne polymère. Du fait de sa grande ressemblance avec l'EVA, l'EMA peut potentiellement être utilisé dans les mêmes domaines d'applications. Le polymère utilisé est produit par Arkema sous la référence Lotryl® 24-MA-005, avec un taux d'acrylate de méthyle de 24 % massique. Les caractéristiques de cet EMA sont présentées dans le Tableau B-4, en comparaison avec celles de l'EVA.

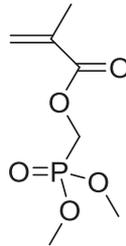
Tableau B-4: Données fournisseur d'un EVA et d'un EMA commerciaux pour un usage en câblerie

	Vinyle acétate/ Méthyle acrylate fraction (% wt)	MFI (190°C/2,16kg) (g/10min)	Densité à 23°C (g/cm <sup>3</sup> )	Température de fusion (°C)	Allongement à la rupture (%)	Force à la rupture (MPa)	Dureté Shore A
EVA: Alcudia® PA- 440	28	7	0,95	71	760	22	80
EMA: Lotryl® 24 MA 005	24	0,4-0,6	0,94	72	750	18	84

### 3. Molécules de traitement de surface

#### 3.1 Diméthyl(méthacryloyloxy)-méthylphosphonate

Le diméthyl(méthacryloyloxy)-méthylphosphonate, ou MAPC1, est un monomère phosphoré pouvant facilement réagir avec des fonctions acrylates afin de former des copolymères ou des homopolymères (Figure B-7). L'hydrolyse de la fonction phosphorée permet de créer une fonction d'accroche aux groupements hydroxyles des ATH.



(dimethoxyphosphoryl)methyl methacrylate  
(MAPC1)

Figure B-7: Structure chimique du MAPC1

#### 3.2 Monomères acrylates

Afin de réaliser des copolymères utilisant le MAPC1, deux monomères ont été utilisés. Il s'agit de l'acrylate de méthyle et du méthacrylate de méthyle, possédant des structures très proches (Figure B-8). Ces monomères constituent la partie majoritaire des copolymères, afin d'apporter une affinité avec les structures de l'EVA et de l'EMA.

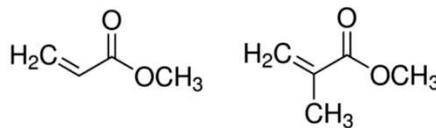


Figure B-8: Structures de l'acrylate de méthyle et du méthacrylate de méthyle

## II. Mise en œuvre et mise en forme des matériaux

### 1. Mise en œuvre

#### 1.1 Extrusion

L'extrusion est une technique permettant de travailler avec des polymères thermoplastiques à l'état fondu. Le rôle de l'extrudeuse est de mettre en œuvre les composites en incorporant les charges à la matrice fondue par le biais d'un système bi-vis. Le cisaillement induit par la rotation des vis, associé à une température de travail adaptée, permet la réalisation d'un composite homogène. L'élaboration des différents composites a été réalisée à l'aide d'une extrudeuse bi-vis d'une longueur de vis de 900 mm (Clextral BC21-Firminy-France). La Figure B-9 présente le profil de vis utilisé lors des mises en œuvre.

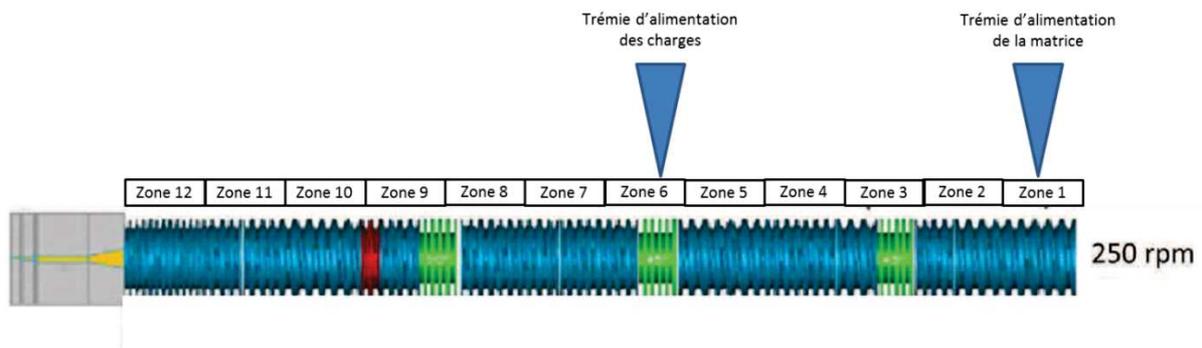


Figure B-9: Profil de vis de l'extrudeuse

Les températures associées à chaque zone de l'extrudeuse sont précisées dans le Tableau B-5. Ces températures sont adaptées à la fois à l'extrusion de l'EVA et de l'EMA.

Tableau B-5: Profil de température de l'extrudeuse bi-vis

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9	Zone 10	Zone 11	Zone 12
60°C	120°C	140°C	150°C	155°C	160°C	160°C	160°C	160°C	160°C	160°C	160°C

Les granules de polymère vierge sont introduits en zone 1, puis fondus progressivement. Les charges sont introduites en zone 6 afin d'être mélangées. En sortie d'extrudeuse, un jonc de composite est obtenu et traverse un bac d'eau froide dans le but de rigidifier l'ensemble avant l'entrée dans le granulater. Pour toutes les formulations, la vitesse de rotation des vis est fixée à 250 rpm, et le débit de l'extrudeuse à 4 kg/h. Pour une formulation chargée à 60 % massique, le débit de la matrice est donc de 1,6 kg/h, tandis que le débit de la charge est de 2,4 kg/h.

### 1.2 Micro-compounder

Le micro-compounder s'apparente à une extrudeuse à petite échelle. La matrice et la charge sont introduites au même point d'alimentation, et le système bi-vis permet le mélange et la mise en œuvre du composite (Figure B-10). La température est fixée à 170 °C dans l'ensemble de la chambre. Le micro-compounder utilisé permet de réaliser environ 15 cm<sup>3</sup> de matière par cycle, ce qui en fait une technique plus adaptée lorsque les quantités de matières disponibles sont limitées. Le dispositif utilisé est un Xplore MC15.

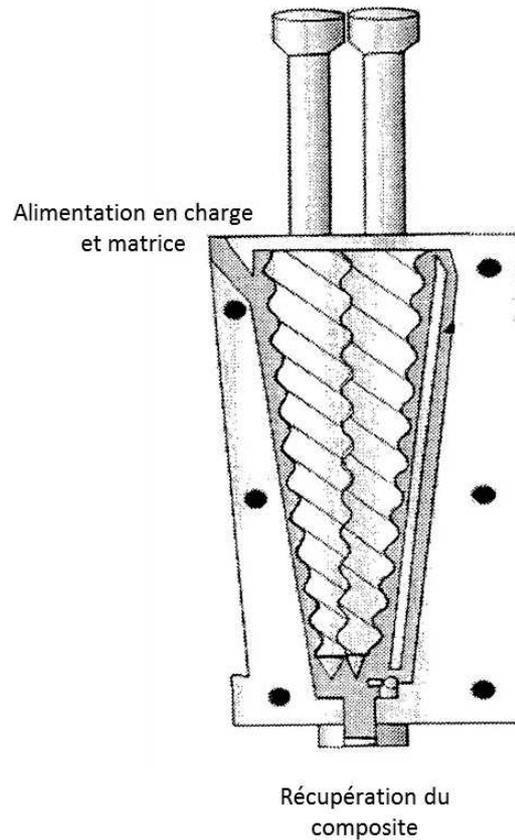


Figure B-10: Schéma du micro-compounder

## 2. Mise en forme

### 2.1 Presse à injecter

La presse à injecter permet de mettre en forme les échantillons sous formes d'éprouvettes normalisées (plaques, haltères...). Il s'agit d'une presse à injecter Krauss-Maffei, avec une force de fermeture de 50 tonnes. Les granulés de composite sont introduits dans la trémie d'alimentation, puis fondu afin de remplir une vis chauffée. Le mélange est ensuite injecté dans un moule, puis maintenu par la force de fermeture, jusqu'au durcissement de l'éprouvette. Le profil de température appliqué est présenté dans le Tableau B-6, il est le même pour l'EVA et l'EMA.

Tableau B-6: Profil de température de la presse à injecter

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Moule
40°C	130°C	140°C	150°C	150°C	30°C

Des éprouvettes en forme d'haltère ont été réalisées, selon la norme ISO 527-2 type A1, pour les essais mécaniques. Pour ce qui est des tests de caractérisation au feu, des plaques de 100x100x40 mm<sup>3</sup> ont été mises en forme. Cette taille est adaptée à l'essai au cône calorimètre.

## 2.2 Micro-presse à injecter

Selon le même principe que la presse à injecter, une micro-presse a été utilisée pour mettre en forme de petites quantités de matière. La force de fermeture permet de réaliser des éprouvettes de quelques grammes, sous forme de pastilles ou d'haltères à l'échelle ½. La température de la chambre d'injection est réglée à 170 °C, tandis que la température du moule est fixée à 80 °C. Le modèle utilisé est de la marque Zamak Mercator.

## 2.3 Thermo-compression

La thermo-compression est une technique de mise en forme faisant intervenir un système de presse hydraulique afin de réaliser des éprouvettes. Il s'agit d'une technique intermédiaire, nécessitant moins de matière que la presse à injecter. Le principe est de remplir des moules avec des granulés de composite, puis de les faire fondre afin d'occuper l'espace délimité, correspondant à des formes d'éprouvettes. Le montage est constitué d'une plaque en acier servant de moule, possédant quatre emplacements carrés de 100x100 mm<sup>2</sup>, disposée entre deux plaques en acier pleines. Des feuilles de téflon sont disposées entre chaque plaque, afin de permettre le démoulage des pièces. La presse de thermo-compression utilisée lors des essais est de la marque Darragon.

En ce qui concerne l'épaisseur des moules, plusieurs plaques ont été utilisées, séparément ou en superposition. Un moule de 4 mm permet de réaliser des plaques normalisées pour des essais au cône calorimètre, et une plaque de 1,5 mm a été utilisée pour réaliser des systèmes multicouches. Un schéma du dispositif de thermo-compression est présenté dans la Figure B-11.

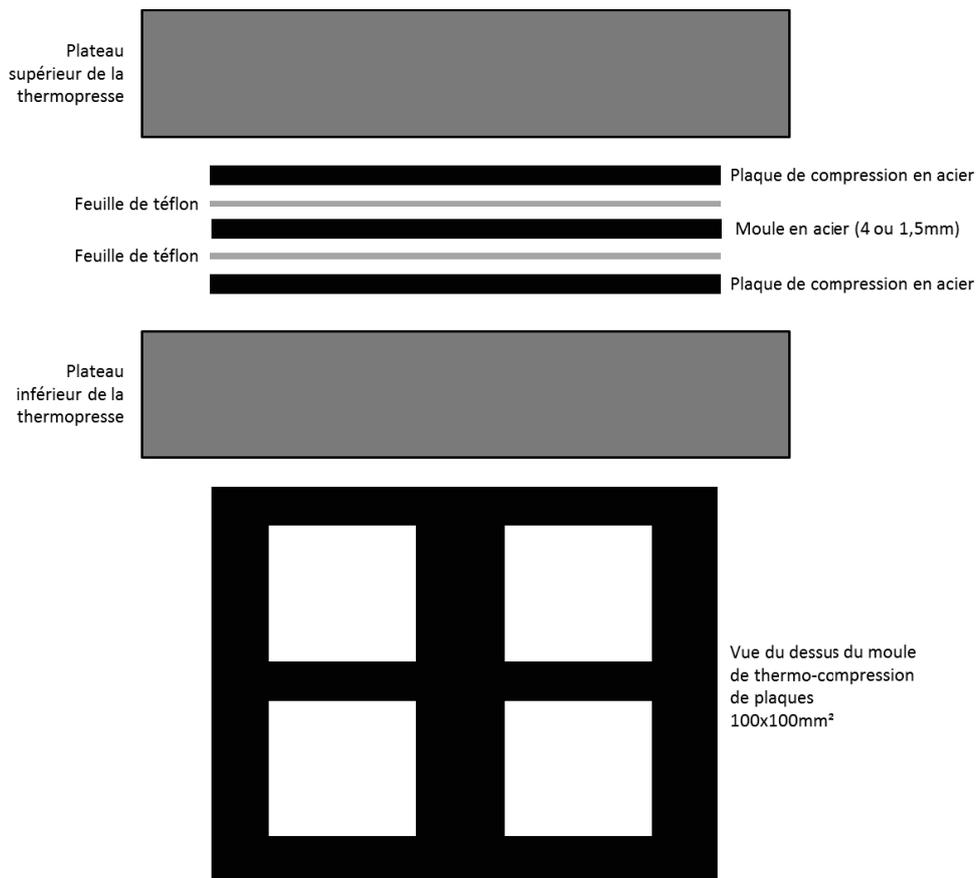


Figure B-11: Schéma du montage de thermo-compression

Pour l'ensemble des formulations réalisées, les plateaux de compression ont été chauffés à 170 °C. Pour chaque emplacement du moule, une masse de granulés de composite extrudé est placée, dépendant de l'épaisseur à atteindre. Les différentes masses nécessaires en fonction du taux de charge et de l'épaisseur du moule sont présentées dans le Tableau B-7.

Tableau B-7: Masses de composite pour la thermo-compression

Épaisseur	Polymère vierge (EVA/EMA)	Chargé à 60 %	Chargé à 30 %
4 mm	40 g	50 g	45 g
1,5 mm	15 g	20 g	18 g

Après remplissage des espaces afin de former les pièces, le montage est placé entre les plateaux de thermo-compression. La partie supérieure de la presse est ensuite approchée de l'empilement des plaques. Le plateau supérieur est laissé à une distance d'1 ou 2 mm pendant 3 minutes afin de faire fondre les granulés. Après ça, une pression d'environ 120 bars est appliquée sur le montage durant 5 min afin de remplir les espaces des moules et de réaliser les éprouvettes. L'empilement de plaques est ensuite retiré de la presse et laissé à refroidir avant de démouler les pièces.

Pour la réalisation de films, à partir des composite extrudés, 10 g de matière sont placés entre les plaques d'acier pleines, sans moule, et séparées par des feuilles de téflon. Le mode opératoire reste cependant le même et permet d'obtenir des films d'une épaisseur inférieure à 0,2 mm.

### III. Traitement de surface des ATH

La préparation des molécules nécessaires au traitement de surface des ATH a été réalisée en voie solvant, selon le même mode opératoire pour chaque polymère. Le solvant choisi est l'acétonitrile, qui doit tout d'abord être séché sur alumine, la présence d'eau ne permettant pas une polymérisation radicalaire. La synthèse s'effectue en deux étapes distinctes.

Tout d'abord, il s'agit d'effectuer la polymérisation à proprement parlé. Le dispositif expérimental est un montage ballon-réfrigérant, surmonté d'un robinet d'arrivée d'air et placé dans un bain d'huile. Le mélange réactionnel est composé de 100 équivalents de monomère (MAPC1, acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle ou mélanges) pour 1 équivalent d'AIBN, et est dilué dans l'acétonitrile. Le mélange réactionnel est chauffé à 80 °C à l'aide du bain d'huile. L'ensemble du montage et du milieu réactionnel est mis sous argon afin de chasser l'oxygène présent. Le tout est laissé à agiter pendant une nuit, puis le polymère formé est purifié par plusieurs cycles de précipitation-filtration à l'éther froid.

Afin de pouvoir réagir avec les hydroxyles en surface de l'ATH, les fonctions phosphorées des groupes MAPC1 présentes le long de la chaîne polymère doivent être hydrolysées. À l'aide d'un montage de type Dean-Stark (Figure B-12), le produit est tout d'abord séché par séparation azéotrope de l'eau, dans le dichlorométhane.

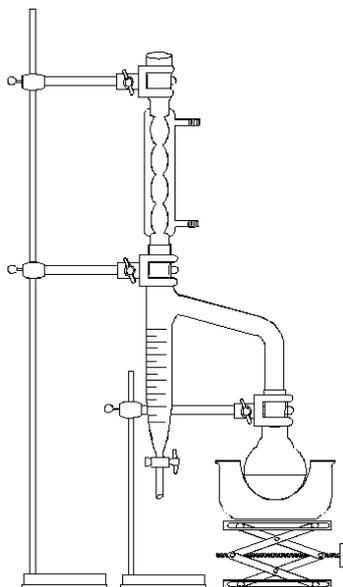
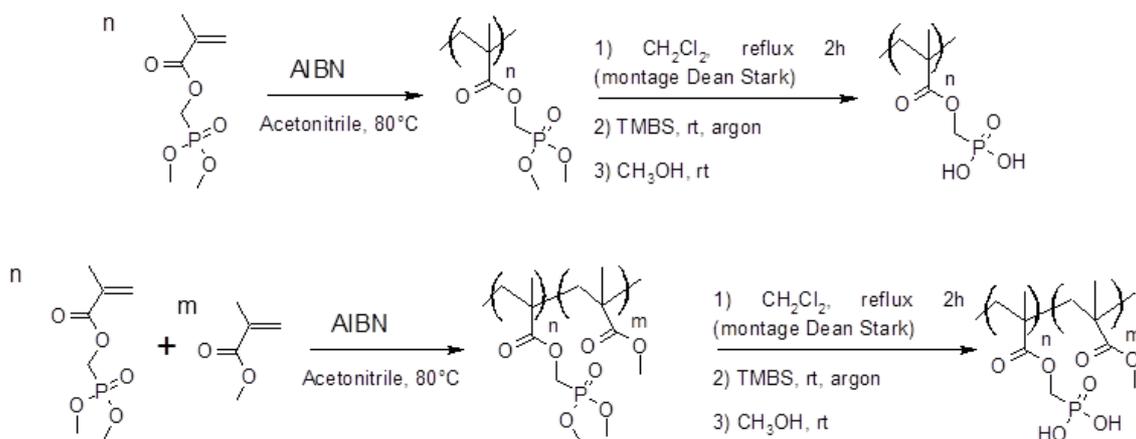


Figure B-12: Schéma d'un montage Dean-Stark

Le séchage se fait à reflux pendant 2 h à 80 °C, puis l'ensemble du montage est mis sous argon. Le bain d'huile est alors remplacé par un bain de glace pour l'étape de finalisation de l'hydrolyse. Ensuite, 2 équivalents de triméthylbromosilane (TMBS) sont ajoutés et l'agitation est maintenue pendant 15 h. Après élimination du dichlorométhane, un large excès de méthanol est ajouté pour compléter la réaction. Le polymère réalisé est récupéré après purification par précipitation à l'éther froid. Les réactions de synthèses de l'homopolymère p(MAPC1)(OH)<sub>2</sub> et du copolymère p(MMA-co-MAPC1)(OH)<sub>2</sub>, sont présentées dans la Figure B-13 [155].

Figure B-13: Réactions de synthèse de l'homopolymère p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) et du copolymère p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>)

L'étape de traitement de surface de l'ATH consiste à mettre sous agitation la molécule de fonctionnalisation et la charge dans le toluène. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux toute une nuit à 130 °C. Lors du traitement, 10 % en masse de molécules de fonctionnalisation ont été ajoutés par rapport à la quantité d'ATH, afin d'optimiser le taux de greffage à la surface des particules. Pour 10 g de charges traitées correspondent donc 1 g de molécules de fonctionnalisation.

## IV. Techniques de caractérisation et méthodes d'analyse

### 1. Analyse granulométrique

La granulométrie correspond à la fois à la taille moyenne des particules, à leur dispersion mais également à leur forme. Plusieurs méthodes d'analyse permettent d'évaluer ces données et d'en déduire des propriétés particulières.

Quelle que soit la forme générale des particules, il est plus simple d'exprimer leur taille à l'aide d'un diamètre sphérique équivalent, qui correspond au diamètre qu'aurait une sphère de même volume. Une connaissance de la géométrie générale est cependant nécessaire. Celle-ci peut être déterminée à l'aide d'instruments microscopiques.

La forme des particules exerce donc une influence sur certaines propriétés comme la fluidité des poudres, leur compactage, leur interaction avec les fluides, l'idéal étant le modèle du sphéroïde. Concernant la forme des particules, deux caractéristiques distinctes doivent être précisées, la morphologie et les proportions. La morphologie caractérise la relation entre une particule et une forme donnée, tandis que les dimensions distinguent les solides de même morphologie. En considérant les particules à l'échelle macroscopique, la forme de ces dernières peut être exprimée à l'aide de coefficients de forme et de facteurs de forme. De nombreux types de diamètres permettent également de caractériser la taille et la forme des particules.

Une analyse granulométrique, effectuée par microscopie, par méthode électrique ou photométrie, permet de déterminer la répartition des populations de particules, en fonction de leur taille. En général, un histogramme est obtenu, ou un pic, dont la position permet de déterminer la taille moyenne des particules et dont la largeur permet de se faire une idée sur la distribution des tailles et leur hétérogénéité.

La technique de granulométrie laser est souvent employée en laboratoire pour l'étude d'échantillons de particules de petites tailles. Un tel appareil mesure la taille de particules en se basant sur le principe de la diffraction d'un faisceau monochromatique par l'objet étudié, dont la variation de l'angle et de l'intensité de diffraction permettent de remonter au diamètre équivalent.

L'ensemble de l'appareillage, relié à un système d'acquisition informatique, est constitué de plusieurs parties dont un système de dispersion des poudres (mise en place d'un milieu d'analyse homogène), un système de mise en circulation des poudres (diffusion vers la zone d'analyse), un banc optique (assure la mise en forme du laser et contient les dispositifs de détection de la lumière diffractée) et un ensemble électronique permettant l'amplification des signaux de mesure.

Dans la grande majorité des cas, la dispersion des particules se fait par le biais d'un liquide dans lequel est introduit l'élément à analyser. Le but est ici d'obtenir l'échantillon le plus homogène possible, en éliminant la possible présence d'agrégats. L'incorporation dans le liquide peut suffire à la dispersion (souvent de l'eau ou des liquides organiques, dans le cas de poudres plus hydrophiles) mais l'utilisation d'un agent dispersant ou d'ultrasons peut être nécessaire à l'élimination des agglomérats. Si l'on se retrouve dans le cas où aucun liquide compatible n'a été trouvé pour l'échantillon considéré, la dispersion peut être effectuée en voie sèche. Dans ce cas, la dispersion est due à l'action de l'énergie de détente d'une veine d'air comprimé, la séparation étant cependant moins efficace que dans le cas des ultrasons. Typiquement, ce sont des particules microniques telles les pigments ou les poudres alimentaires qui nécessitent l'utilisation de la dispersion en voie sèche.

La mise en circulation des poudres permet de diffuser l'échantillon vers la zone d'analyse, en face du laser. La technique de circulation dépend de la méthode de dispersion, se basant sur une circulation en boucle fermée dans le cas de la voie liquide, ou sur la continuité de la veine d'air dans le cas de la voie sèche. La principale différence est qu'en voie sèche, l'échantillon ne passera qu'une seule fois dans la zone d'analyse. La quantité de poudre analysée peut donc être plus importante qu'en voie humide.

En plus d'assurer la mise en forme et le transport du faisceau laser, le banc optique contient la cellule de passage de l'échantillon, à travers laquelle passe le laser (Figure B-14). Des dispositifs optiques permettent également de moduler le diamètre du faisceau et de filtrer spatialement. Lors de la traversée de la cellule de mesure, le faisceau laser rencontre les éléments constitutifs de l'échantillon de poudres et sera diffracté dans plusieurs directions, en fonction de la taille et de la forme des particules. Un photodétecteur permet de mesurer l'énergie d'un faisceau en fonction de son angle de diffraction pour ainsi remonter à la taille de la particule (Figure B-15). Une lentille convergente est également employée afin de focaliser l'image de diffraction au niveau du détecteur.

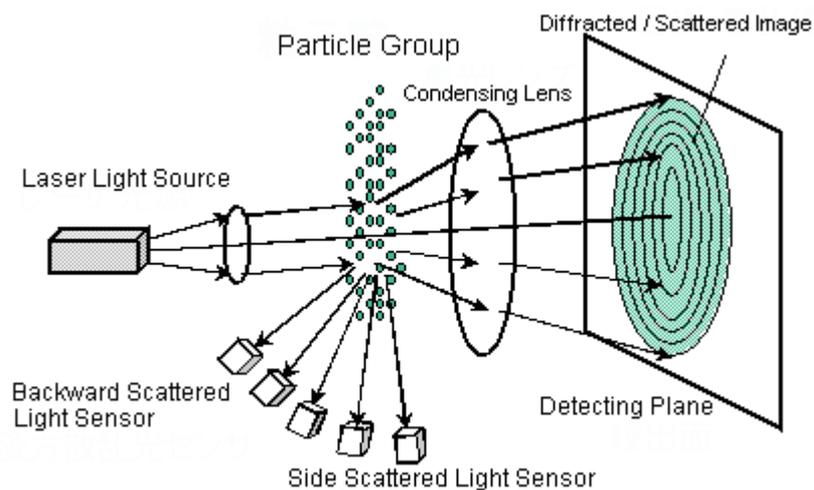


Figure B-14 : Schéma de principe d'un banc optique

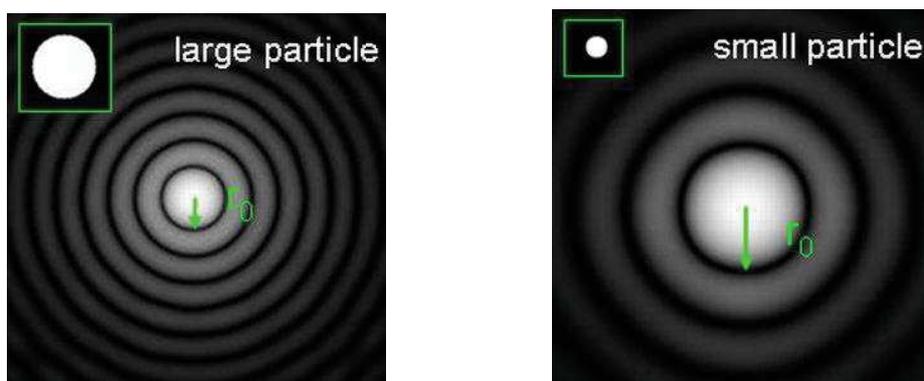


Figure B-15 : Différence de figures de diffraction entre un échantillon de grosses et de petites particules

Un système d'amplification des signaux, situé entre le capteur et le ordinateur, permet d'analyser les signaux qui seraient trop faibles pour être numérisés, et permet également de limiter le bruit d'amplification, néfaste à la précision des calculs.

L'analyse par granulométrie laser nous permet d'obtenir une répartition de la population des particules en fonction de leur diamètre équivalent, c'est-à-dire le diamètre qu'aurait une sphère de même volume que la particule considérée. La répartition peut être faite en fonction du volume occupé, de la surface ou encore du nombre de particules présentes dans une population de taille donnée. Les résultats sont fournis de façon numérique et graphique, ces derniers pouvant être présentés sous la forme d'un histogramme, ou lissé afin d'être étudié sous l'aspect d'une courbe (Figure B-16) [170].

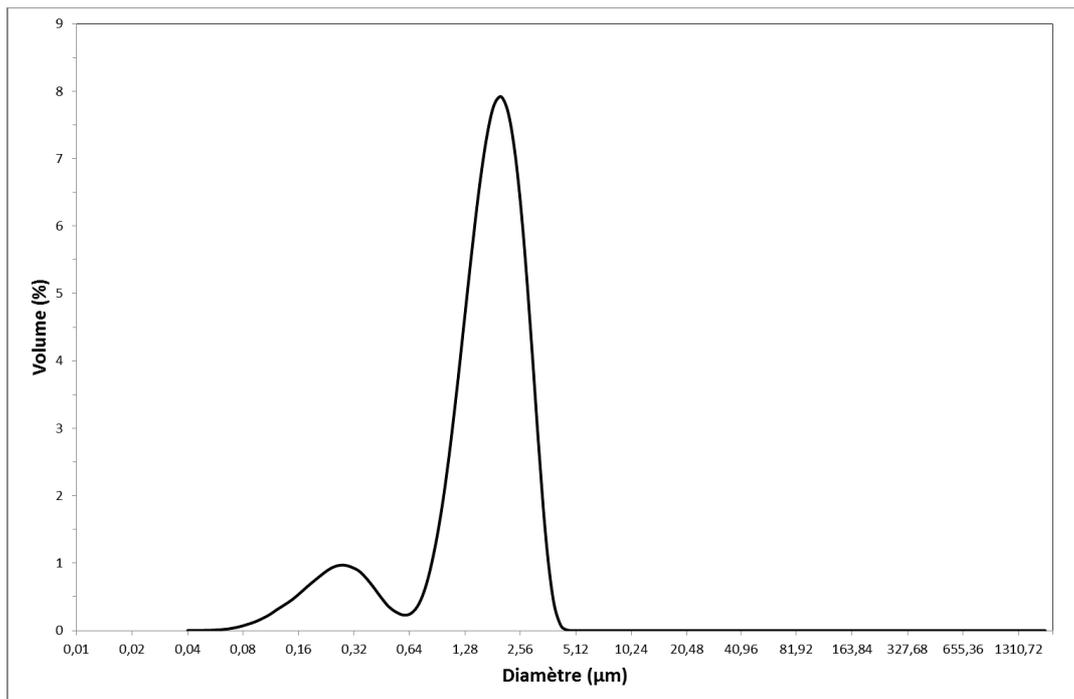


Figure B-16 : Exemple d'un résultat d'analyse par granulométrie laser

Dans le cadre de la thèse, les diamètres de particules ont été mesurés à l'aide d'un granulomètre laser LS 13320 (Beckman-Coulter). Une sonde à ultrasons a été utilisée afin de désagglomérer les particules en suspension, les mesures étant effectuées dans l'eau.

## 2. Caractérisation structurale

Une observation de la surface des particules, des composites et des résidus de combustion peut donner des indices quant aux phénomènes ayant eu lieu lors de la combustion, ou encore sur l'influence de la présence de tel ou tel composé, et ce d'un point de vue structural. Une des méthodes permettant d'obtenir une image d'une bonne qualité, bien résolue et avec un grandissement assez important est la technique de microscopie électronique à balayage.

### 2.1 Principe de microscopie électronique à balayage (MEB)

Un faisceau focalisé d'électrons, monocinétique, balais la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur. Ce capteur contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique, dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

Les électrons sont émis par un canon (émission par effet de champ ou filament de tungstène avec pointe LaB<sub>6</sub>). Un wehnelt est placé juste après la cathode, afin de régler l'intensité du faisceau d'électrons. Différentes bobines, ou lentilles électromagnétiques, placées le long du trajet du faisceau permettent le balayage de la surface de l'échantillon en influant sur le trajet du faisceau.

-un condenseur est situé en sortie du canon à électrons, il s'agit en fait d'une bobine permettant de contrôler la densité du faisceau en jouant sur sa divergence. Le condenseur permet d'obtenir le faisceau le plus fin possible, en vue d'atteindre la surface de l'échantillon de la manière la plus ponctuelle envisageable. On parle également de lentille magnétique.

-des bobines de déflexion permettent de faire dévier le faisceau de son axe principal pour permettre le balayage complet de la surface étudiée.

-Suite à ces bobines se trouve une autre lentille magnétique, qui a pour but de focaliser le faisceau d'électrons précisément sur la surface de l'échantillon, cherchant l'impact le plus ponctuel possible et donc la meilleure résolution.

-Il est également possible d'ajouter une bobine hexa- ou octopolaire afin de corriger le phénomène d'astigmatisme, une interférence pouvant pénaliser l'image finale.

Afin d'être analysé, l'échantillon doit également répondre à certains critères ou subir une préparation particulière en vue de pouvoir être examiné. Le support de l'échantillon est une platine micrométrique eucentrique (éventuellement motorisée) permettant des déplacements en x, y et z.

Dans le cadre de l'analyse par le biais de microscope plus conventionnels, les échantillons hydratés, huileux ou isolants ne peuvent pas être étudiés, il est donc nécessaire de les sécher ou de les rendre conducteurs, le cas échéant.

Le principe d'action du MEB, se base sur une interaction électron-matière, ce qui conduit forcément à des accumulations de charges à la surface de l'échantillon. Un matériau conducteur peut évacuer ces charges vers la masse et l'observation est donc possible, mais dans le cas d'un isolant, l'accumulation des charges n'est pas évitée, ce qui déforme le faisceau d'électrons et modifie son énergie effective. Pour l'analyse de matériaux isolants, il est donc nécessaire de déposer une couche-mince de métallisation à la surface (or, or-palladium, carbone). La métallisation se fait par migration ionique entre une cathode, composée du matériau à déposer, et l'échantillon situé à l'anode.

Il est cependant possible d'observer des échantillons isolants sans les métalliser en travaillant à très basse tension (maximum 3 kV), mais dans ce cas, la résolution est relativement médiocre et la gamme de grossissement est limitée [171][172]. La Figure B-17 présente le schéma de principe d'un MEB. Le modèle utilisé est un Quanta FEG 200 (FEI).

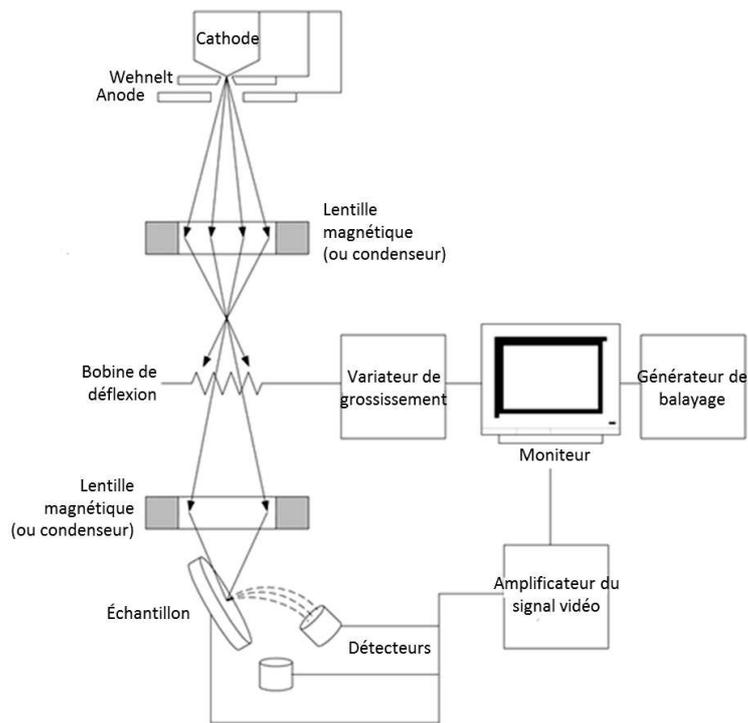


Figure B-17 : Schéma de principe du MEB

## 2.2 Principe des interactions électron-matière

Il s'agit du principe fondamental permettant l'analyse d'un échantillon solide par la méthode du MEB, et correspond aux réactions produites par la surface du composé suite à l'impact du faisceau d'électrons. Ces réactions sont principalement des émissions qui peuvent être d'électrons (plusieurs natures), de fluorescence X ou encore de RX, en fonction de la profondeur de pénétration du faisceau d'électrons incident (principe de la poire d'interactions). La taille de la poire correspond à la limite de pénétration des électrons et possède, habituellement, une profondeur d'environ  $5\ \mu\text{m}$  à partir de la surface (valeur pour une tension d'accélération de 20 kV). La Figure B-18 présente les différentes interactions électron-matière.

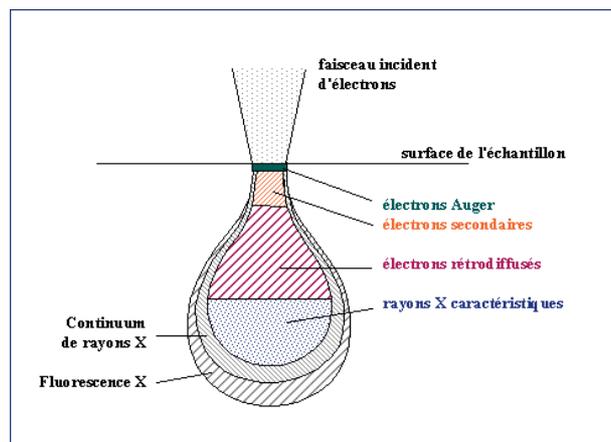


Figure B-18 : Les différentes interactions électron-matière

D'après le schéma précédent, il existe cinq interactions principales électron-matière :

- les électrons rétrodiffusés
- les électrons secondaires
- les électrons Auger
- les photons X
- les photons visibles

Ces dernières proviennent d'interactions de natures variées et conduisent à l'obtention d'images démontrant des propriétés différentes.

L'interaction la plus étudiée dans une étude MEB est celle correspondant à l'émission d'électrons secondaires (SEI : secondary electron image). Les électrons secondaires (d'énergie d'environ quelques dizaines d'eV) émis en chaque point sous l'impact du faisceau sont collectés sur un scintillateur produisant un signal de photons caractéristique de l'électron secondaire.

Le rendement d'émission des électrons secondaires (produits sur une profondeur inférieure à 5 nm) est faiblement fonction du numéro atomique des atomes constitutifs de l'échantillon, mais dépend surtout de l'angle entre le faisceau incident et la surface analysée (et donc de l'angle de l'électron émis). Au final, l'image obtenue en SEI est représentative de la topographie de l'échantillon et permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de quelques nm.

Un autre type d'image peut être obtenue par analyse MEB, en prenant en compte les électrons rétrodiffusés (BEI : backscattered electron image). Ce que l'on observe en SEI est en fait une série de changements de pente au niveau de l'échantillon, et il est donc difficile dans ces conditions de différencier un relief ou un creux. Cependant, l'échantillon émet aussi des électrons rétrodiffusés, dont l'énergie est du même ordre de grandeur que celle des électrons incidents.

Ces deux types d'images sont les plus employés. Le SEI donne principalement des informations topographiques tandis que le BEI permet d'obtenir des images topographiques (de qualité moindre) mais avec quelques informations chimiques. La deuxième méthode est cependant moins utilisée.

Les appareillages récents peuvent palier le côté restreint par rapport à la nature des échantillons analysés (secs, métallisés...) par la méthode de microscopie environnementale.

L'intérêt de cet appareil est qu'il permet de travailler à des pressions suffisamment hautes pour pouvoir maintenir les échantillons hydratés dans la chambre d'observation, soit jusqu'à une pression de l'ordre de 13 mbars (1300 Pa). Ceci permet donc d'observer les échantillons sans préparation préalable, et permettrait même d'effectuer des observations lors de changements dynamiques du produit étudié.

L'appareil disponible au laboratoire (Quanta FEG 200) dispose également de plusieurs modules, dont une platine chauffante, permettant d'observer des échantillons jusqu'à des températures proches de 1000 °C. Ceci sera utile, entre autre, pour étudier le comportement des charges de vitrification [171][172].

### 2.3 Microscopie optique

Un microscope optique est un système composé de deux groupes de lentilles, l'objectif et l'oculaire et permettant d'obtenir des images d'échantillons, à des grossissements de l'ordre de la centaine de fois. Il s'agit d'une technique simple, qui a été utilisée afin d'observer des structures formées lors de la mise en place de l'effet barrière ou encore de la répartition des charges de vitrification après des essais au feu.

Les observations ont été réalisées grâce à un microscope Leica WILD M 10, associé à une caméra Leica DFC 420, permettant d'observer les images par le biais de l'écran d'ordinateur. Les différentes structures ont été principalement observées à un grossissement x10.

## 3. Caractérisations physico-chimiques

### 3.1 Analyse BET

Dans le cas d'éléments présentant une certaine porosité, la mesure de la surface spécifique peut donner plusieurs informations et caractériser les propriétés poreuses d'un matériau [173].

Un matériau poreux est constitué d'un ensemble de cavités et de canaux, conduisant à l'augmentation, parfois de manière spectaculaire, de sa surface spécifique. Il existe plusieurs sortes de pores, de formes et de tailles variées :

- des irrégularités de surface, caractérisant la rugosité du matériau
- des pores ouverts, débouchant à la surface des grains
- des pores fermés, inaccessibles aux fluides
- des pores borgnes, ouverts à une unique extrémité
- des pores en intercommunication, pouvant être reliés entre eux et formant des canaux

La présence de pores, tels que ceux décrits précédemment, met en place la notion de surface interne du matériau qui est en opposition avec la surface externe correspondant, par définition, à l'enveloppe du matériau. L'adsorption d'une substance par un solide poreux rend compte uniquement de la porosité ouverte, définissant ensuite un volume poreux pour le solide. Les études d'adsorption permettent de quantifier l'aire poreuse mais également la distribution de la taille des pores, qui peuvent être des macropores (diamètre > 50 nm), des mésopores (2 nm < diamètre < 50 nm) ou des micropores (diamètre < 2 nm).

Il existe différentes techniques de mesure de surfaces spécifiques. Celle employée dans le laboratoire se base sur la théorie BET, du nom des personnes ayant mis au point la théorie (Brunauer, Emmett et Teller). Le principe de la mesure se base sur l'exploitation d'isothermes d'adsorption physique d'azote à une température de 77 K (-196 °C). Cette théorie se base sur celle de Langmuir pour tenter de décrire quantitativement les isothermes d'adsorptions physiques considérées. Il a été considéré que la surface totale de l'adsorbant (notée  $V_m$ ) est en fait représentée par un ensemble de surfaces sur lesquelles est adsorbée une quantité croissante de molécules. Le paramètre  $V_m$  correspond donc à la formation d'une monocouche adsorbée à la surface du solide et assurant un pavage compact de cette dernière.

La transformée BET mise en place permet, par la suite, de déterminer par un modèle la valeur de  $V_m$ , pour en déduire ensuite la valeur de la surface spécifique du solide, en  $m^2/g$ . L'échantillon dégazé sous vide est placé dans l'appareil de mesure et est soumis à l'envoi d'un volume de gaz, dont la température et la pression sont mesurées. Le gaz est envoyé jusqu'à vérifier un critère de variation de pression, mis en place par la théorie BET, et fournit à la fin un isotherme d'adsorption ainsi que la mesure de la surface spécifique du matériau.

La réalisation d'un isotherme d'adsorption-désorption permet également de mesurer d'autres propriétés de texture des échantillons, comme le volume poreux et la distribution des pores. Pour ce qui est du volume mésoporeux, la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda), se base sur la condensation capillaire au sein même des pores. Elle s'applique principalement aux isothermes présentant une boucle d'hystérésis caractéristique des mésopores, en considérant que tous les pores présents sont rigides et de forme bien définie. Le principe de la méthode se base sur une analyse du cycle de désorption, en partant de la valeur maximale de pression relative, considérant tous les pores comme étant remplis. Les mécanismes de désorption des gaz sur des intervalles définis de pressions relatives permettent par la suite de remonter à la distribution des mésopores de l'échantillon [174]. En ce qui concerne la microporosité, l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) a été utilisée pour décrire les volumes microporeux de charbons actifs et de zéolithes [175][176]. Cette dernière se base sur l'adsorption de gaz dans les micropores, correspondant donc à de très basses pressions relatives (inférieures à 0,1).

Les surfaces spécifiques des échantillons, ainsi que les volumes poreux, ont été mesurés à l'aide d'un appareil de type BET SA 3100 (Beckman-Coulter). Cet appareil permet l'analyse en parallèle de trois échantillons. Avant mesure, les échantillons doivent être séchés sous vide à 80 °C durant une nuit, afin d'éliminer les traces d'eau pouvant bloquer l'accès à la porosité. La mesure consiste tout d'abord en une adsorption jusqu'à une pression relative de 1 (mesure de la surface spécifique), puis à une désorption (mesure du volume mésoporeux). La mesure du volume microporeux a été réalisée séparément, durant un cycle d'adsorption-désorption jusqu'à une pression relative de 0,1. En effet, la stabilisation des pressions relatives étant plus longue pour des valeurs basses, il est nécessaire de faire la mesure à part afin de garantir des conditions optimales (par rapport à l'évaporation de l'azote liquide, entre autre).

### 3.2 Détermination de la densité/masse volumique des poudres

Afin de réaliser des mélanges de poudres selon des quantités et des fractions volumiques précises, la connaissance de la masse volumique est nécessaire. La densité aérée n'est pas pertinente dans le cadre de la réalisation de ce type de mélange, où il s'agit principalement d'étudier l'influence des particules en elles-mêmes, donc de leur volume de solide. La répartition des particules dans le milieu de mélange, en fonction de leur taille et de leur poids, n'entre en accord avec les simulations informatiques que si la part volumique est bien contrôlée. La réalisation de mélanges, en se basant sur les densités aérées des échantillons, ne donne pas les résultats prévus lors du calcul des masses et donne des quantités volumiques beaucoup plus importantes pour les petites particules.

La mesure de la densité vraie des échantillons peut donc sembler utile, et peut être réalisée par le biais d'un pycnomètre à gaz. Cette méthode permet de mesurer aussi bien les masses volumiques de poudres, de fibres que celles de corps massifs.

Le principe de mesure est basé sur la loi des gaz parfaits, et permet la caractérisation des échantillons par différence de pression entre une cellule de référence vide et celle contenant l'échantillon. La technique consiste à remplir le volume de référence de gaz (souvent l'hélium) jusqu'à une certaine pression  $P_1$ , le gaz étant ensuite pressurisé dans la chambre de l'échantillon jusqu'à une pression appelée  $P_2$ .

De ce fait, l'équation peut s'écrire sous la forme suivante, où les volumes particuliers correspondent à ceux de la cellule de l'échantillon ( $V_c$ ) et de la cellule de référence ( $V_r$ ) :

$$P_2(V_c - V + V_r) = (P_1 - P_2)V_r$$

Il est donc possible de déterminer le volume de l'échantillon introduit ( $V$ ), se concentrant spécialement sur la matière solide en elle-même :

$$V = V_c - V_r \left[ \left( \frac{P_1}{P_2} \right) - 1 \right]$$

Connaissant la masse d'échantillon introduite dans le pycnomètre, il est donc possible de remonter à la densité/masse volumique vraie. Cependant, des incertitudes peuvent survenir dans le cas de l'étude d'un échantillon présentant une porosité fermée, on parle alors de densité/masse volumique effective.

Schématiquement, un pycnomètre à gaz peut être représenté comme dans la Figure B-19.

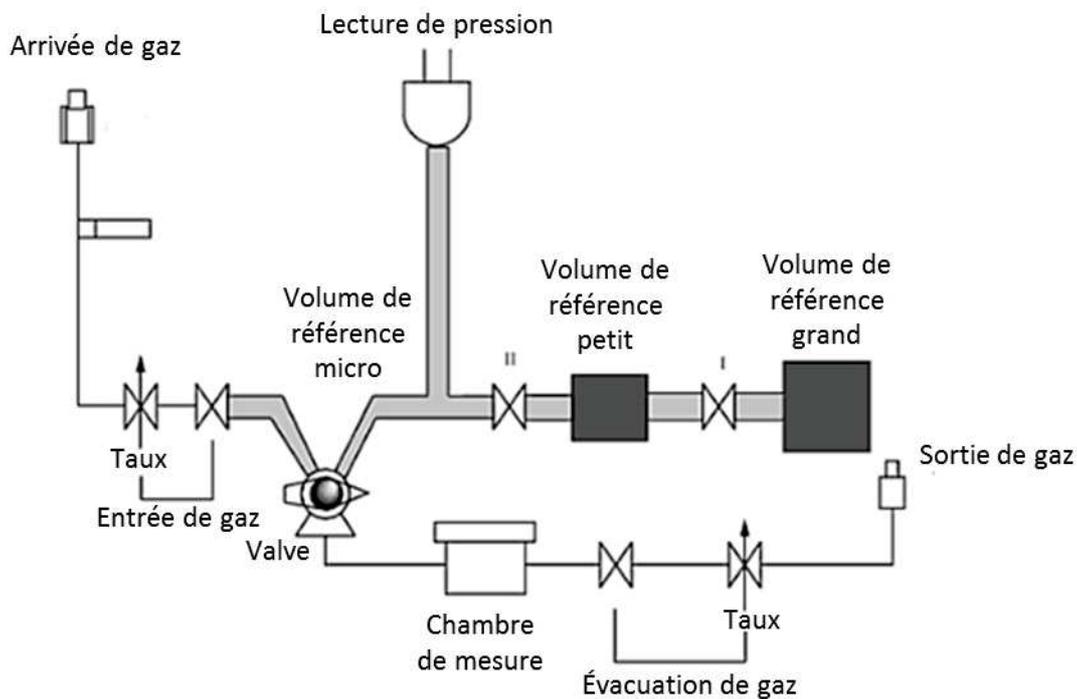


Figure B-19 : Schéma de principe d'un pycnomètre à gaz

Cette technique est très sensible aux conditions ambiantes (température, humidité...) ainsi qu'aux conditions de manipulation (étalonnage, homogénéité de la pression...), cependant, la précision de la mesure reste de l'ordre de 0,1 à 1,0 %. D'un point de vue technique, on utilise de l'hélium afin de procéder à l'analyse, du fait de ses petites dimensions atomiques (lui permettant de pénétrer dans la quasi-totalité des porosités externes des objets étudiés) ainsi que de sa stabilité chimique vis-à-vis des espèces analysées (pas de réactions parasites entre le gaz et l'échantillon) [177].

L'appareil utilisé afin de caractériser les échantillons est un pycnomètre à gaz AccuPyc 1330 (Micromeritics). Les mesures ont été réalisées sur 3 à 5 g d'échantillons, séchés en étuve à 60 °C au préalable, puis soumis à trois cycles d'analyse afin d'en tirer une valeur moyenne.

### 3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique expérimentale permettant de visualiser l'évolution de la masse d'un composé face à un régime de température. Cette méthode permet de rendre compte du comportement thermique de l'échantillon, de ses processus de dégradation, de stabilité, mais permet également de mettre en valeur les cinétiques de ces processus physico-chimiques. L'étude se fait à l'échelle macroscopique est fait intervenir quatre parties distinctes que sont l'échantillon, la masse, le temps et l'environnement [178].

L'échantillon est placé dans une balance en alumine afin de quantifier les pertes de masse (sensibilité à 0,1 µg) lors du régime de température (le four pouvant atteindre des valeurs proches de 1000 °C).

Le thermogramme obtenu nous renseigne à quelle températures ont lieux les étapes de décomposition thermique du matériau et en quelles proportions, du fait de la masse perdue (Figure B-20). Une mise en commun d'une analyse DSC et d'une analyse ATG permet même de faire la lumière sur la nature des espèces issues de la décomposition de l'échantillon ou encore sur la structure de ce dernier.

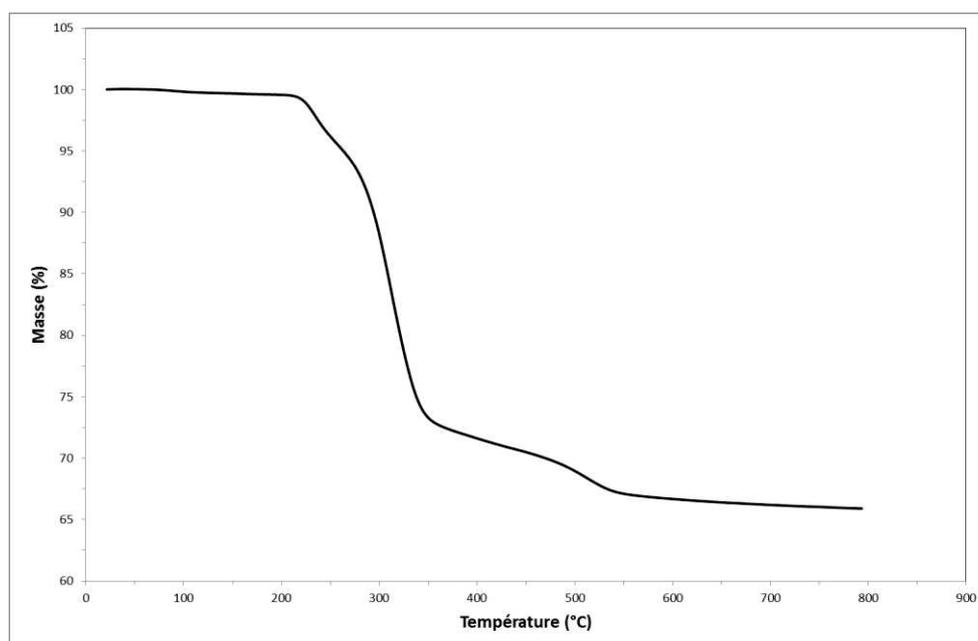


Figure B-20 : Exemple d'un thermogramme ATG

Deux appareils de mesures ATG ont été utilisés, en fonction de l'échantillon à analyser. Pour les charges seules, un modèle STA 409 de chez Netzsch permet une meilleure représentabilité d'un échantillon de poudre, souvent hétérogène. La taille des creusets permet, en effet, de contenir jusqu'à 100 mg d'échantillon en moyenne. Dans le cas de la décomposition thermique de composites, un modèle TGA Pyris-1 (Perkin-Elmer) a été utilisé, nécessitant entre 3 et 10 mg d'échantillon.

Dans les deux cas, les mêmes conditions expérimentales ont été retenues. Les essais ont été réalisés sous air, entre 20 et 900 °C, avec une montée en température de 10 °C/min. Pour les analyses effectuées avec l'appareil Netzsch, un artefact de mesure est visible entre 20 et 80 °C, à cause d'un délai de stabilisation du profil de montée en température. Une mesure à blanc, dans les mêmes conditions expérimentales, est nécessaire afin d'être soustraite aux courbes des échantillons, supprimant l'artefact.

### 3.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline d'un échantillon, ainsi que l'espacement des différents atomes dans la maille. La mesure se base sur la loi de Bragg, décrivant la diffraction d'une onde par les éléments constituant le réseau cristallin :

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

Dans l'équation précédente,  $d$  correspond à la distance interréticulaire séparant deux plans de la même famille, selon les indices de Miller,  $\theta$  correspond au demi-angle de déviation de l'onde incidente, et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X. Le principe de la mesure est présenté sur la Figure B-21.

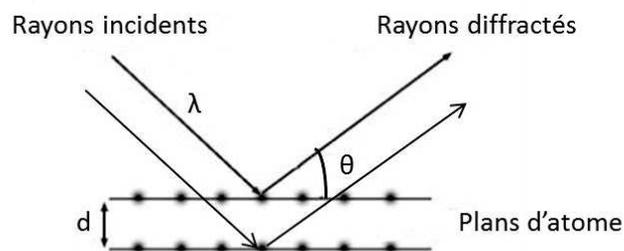


Figure B-21: Schéma de la diffraction des rayons X

L'analyse DRX permet de déterminer la nature des cristaux présents dans un échantillon, mais également de mettre en avant la présence de phases amorphes. La caractérisation de polymères semi-cristallins est également possible.

Le diffractomètre utilisé est un modèle AXS D8 Advance de la marque Bruker. Un four peut également être installé autour de porte-échantillon afin d'effectuer des mesures en température.

### 3.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'échantillon analysé est ici soumis à un rayonnement infrarouge de 2,5 à 50  $\mu\text{m}$ , conduisant à l'excitation des liaisons moléculaires. Cette plage correspond au moyen infrarouge et sera traduite par une plage de fréquences de 200 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les absorptions dans cette gamme permettent d'obtenir des informations sur la structure des composés. Lorsque la fréquence d'excitation est égale à la fréquence mécanique de vibration des atomes, une partie de l'énergie de la radiation émise sera transmise à la liaison. Le spectre IRFT est composé de bandes d'absorption, caractéristiques des vibrations d'élongation et des vibrations de déformation angulaire (rotation, balancement, torsion et cisaillement).

Dans le cas d'un dispositif à transformée de Fourier (IRTF), le faisceau infrarouge émis est dirigé vers un interféromètre de Michelson afin de moduler l'intensité de ce dernier par le biais d'un déphasage de longueurs d'onde. L'interférogramme obtenu est converti par transformée de Fourier afin de former un spectre exploitable.

Un appareillage IRTF de modèle Nicolet iS10 (Thermo Scientific) a été utilisé, en couplage avec un microcalorimètre de combustion (PCFC), selon une méthode décrite par Sonnier et al. [179]. Les gaz issus de l'oxydation des produits de dégradation thermique d'un échantillon au PCFC sont acheminés jusqu'à l'analyseur IRTF. Cette méthode permet de déterminer les espèces relarguées en fonction de la température de décomposition, permettant ainsi de décrire le profil de dégradation thermique du matériau.

Un autre appareillage a également été utilisé, afin d'analyser des échantillons solides. Il s'agit d'un modèle IFS 66 (Bruker), utilisant une technique de réflexion totale atténuée (ATR), adaptée aux matériaux opaques et aux films minces. L'ATR agit en mono-réflexion à la surface de l'échantillon, jusqu'à une profondeur de pénétration de 1 à 2  $\mu\text{m}$ .

### 3.6 Pyrolyse-GC/MS

L'appellation Pyrolyse-GC/MS, correspond à un couplage de plusieurs techniques expérimentales. Un système de pyrolyse est couplé à une chromatographie gaz, puis à un spectromètre de masse. Ainsi, l'échantillon est d'abord décomposé par pyrolyse, puis les différentes molécules émises sont séparées par chromatographie en phase gazeuse. L'analyse des espèces formées est ensuite réalisée par le spectromètre de masse, et permet de recomposer l'échantillon initial. Ceci peut être utilisé, par exemple, afin d'identifier la structure de traitements à la surface de charges minérales. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir analyser de faibles quantités de produit (<1 mg) et de pouvoir identifier des espèces présentes à très faible taux.

### 3.7 Mesure du potentiel Zeta

En milieux dilués, les particules présentent une charge de surface, pouvant varier en fonction du pH, d'ions ou d'autres espèces adsorbées. La connaissance de la charge de surface est approchée par la mesure du potentiel Zeta, qui correspond au potentiel de glissement entre la surface de la particule et la double-couche ionique. Plus le potentiel Zeta est élevé, plus les particules ont tendance à se repousser mutuellement, ce qui favorise la stabilisation de la dispersion.

Du point de vue expérimental, la mesure du potentiel Zeta se base sur l'électrophorèse, c'est-à-dire le mouvement de particules chargées, en suspension dans un liquide, sous l'effet d'un champ électrique. Ce champ électrique est créé par deux électrodes (+) et (-). Les particules vont alors migrer dans une direction ou dans l'autre à une certaine vitesse, en fonction de leur charge de surface. Le potentiel Zeta est exprimé en mS/cm, et est généralement noté  $\zeta$ . Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareillage Zetasizer Nano-ZS (malvern). Les échantillons ont été analysés dispersés dans de l'eau à une concentration de 0,01 % en masse.

### 3.8 Essais de sédimentation

La caractérisation de la stabilité d'une suspension peut être effectuée par le biais d'essais de sédimentation. L'analyse a été menée à l'aide d'un Turbiscan MA 2000 (Formulaction). La dispersion à analyser est placée dans un tube de section circulaire. Une LED émettant dans le proche infrarouge (850 nm) éclaire le tube et deux-photodétecteurs captent les flux transmis et rétrodiffusés par la dispersion. La tête de lecteur est mobile et effectue un balayage vertical de la cellule de mesure. Ce dispositif permet ainsi de détecter les phénomènes de migration des particules dans le milieu, et en particulier la sédimentation. Les essais ont été réalisés en dispersant les charges à analyser dans l'eau, à une concentration de 0,1 % en masse, et sur une durée de 30 min avec une mesure toutes les 2 min. Des mesures ponctuelles ont ensuite été effectuées à 12, 24 et 48 h. Lors d'une analyse de la sédimentation d'un échantillon, les données intéressantes à étudier sont l'épaisseur du dépôt de particules, et également la transmission tout au long du tube d'analyse.

## 4. Essais mécaniques

### 4.1 Tests de traction

Ces essais sont des tests normalisés permettant de mesurer l'allongement d'un échantillon jusqu'à la rupture. Pour ce faire, des éprouvettes en forme d'haltères (ISO 527-2 Type A1) ont été réalisées à l'aide de la presse à injecter. Le principe est ici de placer les deux extrémités de l'éprouvette entre les mors et d'effectuer la traction jusqu'à rupture du matériau. L'appareil mesure alors la déformation de l'éprouvette, ainsi que la contrainte, tout au long de l'essai.

Deux vitesses d'allongement ont été appliquées. Pour la première partie de la mesure, une vitesse de 1 mm/min permet la mesure du module d'Young, tandis qu'une vitesse de 50 mm/min est appliquée jusqu'au seuil de rupture. Le dispositif utilisé est une presse Zwick Z010, et tous les essais ont été réalisés selon la norme ISO 527, afin de faire la moyenne des mesures de cinq éprouvettes.

### 4.2 Rhéologie

La mesure des propriétés viscoélastiques linéaires a été réalisée sous cisaillement oscillatoire dynamique en utilisant la méthode des plateaux parallèles (mode plan-plan). Cette technique se base sur l'oscillation de plateaux, entre lesquels est placé l'échantillon, à différentes fréquences et à une amplitude donnée. Le choix de l'amplitude doit être fait afin de se trouver dans la partie linéaire du régime viscoélastique pour tous les échantillons. Dans le cas de l'EVA, une calibration a été effectuée afin de déterminer la valeur maximale de l'amplitude limitant le régime linéaire. Cette valeur est de 5 %.

La contrainte de cisaillement dépend de l'amplitude de déformation, et est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(t) \sin(\omega t) + G''(t) \cos(\omega t)]$$

$\sigma(t)$  correspond à la contrainte de cisaillement,  $\gamma_0$  à l'amplitude de déformation,  $G'$  le module élastique et  $G''$  le module de perte. La valeur de ces modules varie avec la fréquence appliquée.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un équipement rhéologique ARES Rheometric Scientific. Pour ce qui est des conditions de mesures, la variation de la fréquence s'effectue entre 0,1 et 100 Hz, et la chambre d'essai a été chauffée à une température adaptée à l'analyse de composites à matrice EVA, c'est-à-dire 160 °C.

### 5. Caractérisation du comportement au feu

Les essais de comportement au feu sont des tests normalisés permettant d'évaluer l'ensemble des phénomènes ayant lieu dans le cas d'une combustion d'un matériau. L'étude permet ensuite de classer un matériau, en fonction de sa dangerosité par rapport au feu, dans une des classes m (normes françaises) ou les euroclasses. L'étude du comportement au feu d'un matériau donné permet également d'évaluer les performances dans le cadre d'un souci d'amélioration et de recherche.

Pour ce qui est du comportement au feu, il est utile de séparer deux notions, la réaction au feu et la résistance au feu. La première correspondant à l'alimentation et le développement de la combustion, tandis que l'autre est liée à la durée pendant laquelle le produit résiste avant l'incendie.

La plupart des essais au feu utilisés sont décrits dans les documents des techniques de l'ingénieur [180].

#### 5.1 Essais de validation

L'une des caractéristiques à déterminer est l'inflammabilité du composé, décrivant la capacité du matériau à s'enflammer sous l'effet d'une source de chaleur, comme une flamme par exemple. L'un des tests le plus employé en laboratoire est l'essai UL 94 (du nom des laboratoires inventeurs de la méthode : Underwriters Laboratories), qui est à la base d'un système de qualification des matières plastiques aux USA, permettant de classer le matériau. Des méthodes équivalentes ont ensuite été mises en place et normalisées pour l'Europe, comme la norme NF EN 60695-11-20. Ce test se base sur un principe simple, une éprouvette, de dimensions 125 mm x 13 mm x 13 mm est soumise à l'action d'un bec bunsen et les observations sont ensuite effectuées. L'éprouvette est d'abord placée horizontalement, puis verticalement dans le cas où elle ne brûle pas lors de la première partie.

En mode horizontal (Figure B-22), la flamme du bruleur, incliné à 45°, est appliquée à l'extrémité de l'éprouvette et l'on mesure le temps mis par la flamme pour parcourir une distance de 75 mm entre deux traits. L'éprouvette est classée en fonction de cette vitesse (HB 40 pour vitesse < 40 mm/min et HB 75 pour vitesse < 75 mm/min).

Dans le cas où l'échantillon ne brûle pas suite à cet essai, on procède au test vertical (Figure B-23), comprenant en plus un carré de ouate de cellulose, situé à 300 mm de distance de l'éprouvette. La flamme est ici appliquée deux fois pendant 10 s et le temps d'inflammation de l'échantillon est relevé, ainsi que l'inflammation éventuelle de la ouate, due à la chute de gouttes de polymère incandescentes. Les classements V0, V1 et V2 dépendent du temps de combustion de l'échantillon après chaque application de la flamme, mais également de l'inflammation ou non de la ouate de cellulose.

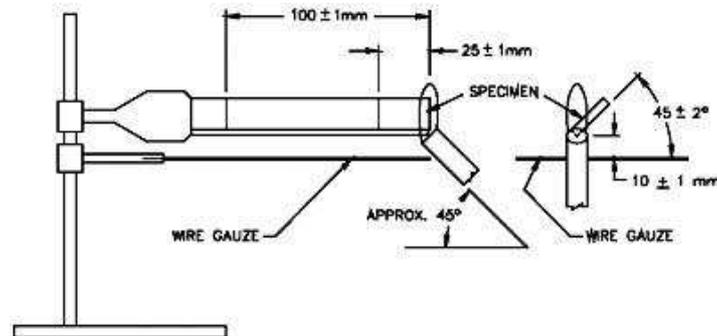


Figure B-22 : Schéma du test UL94 (mode horizontal)

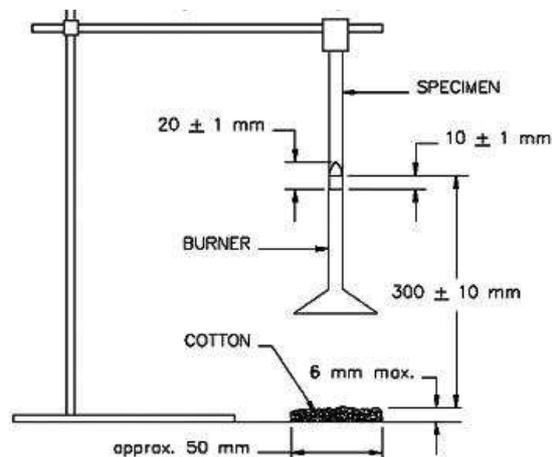


Figure B-23 : Schéma du test UL94 (mode vertical)

Une autre méthode d'évaluation de l'inflammabilité, dite du « fil chauffant », permet de caractériser ce paramètre. Pour cela, l'extrémité d'un fil chauffant est fixée à une température donnée et placée sur une éprouvette de  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ , maintenue sur un charriot porte-éprouvette, avec une force donnée, pendant 30 s. Le test est effectué sur plusieurs températures et l'on caractérise le produit par la température pour laquelle l'éprouvette s'éteint d'elle-même en moins de 30 s après le retrait du fil chauffant.

La méthode de mesure de l'indice d'oxygène est également très employée pour caractériser le comportement au feu d'un matériau polymère. Le but de ce test est de déterminer la concentration minimale d'oxygène, dans un mélange azote-oxygène, permettant de maintenir une combustion stable d'un matériau sur un temps donné ou sur une longueur donnée. Le mélange de gaz est injecté à environ  $4 \text{ cm/s}$  le long d'une colonne en verre contenant l'échantillon. L'extrémité de l'éprouvette est ensuite enflammée par le biais d'un dispositif normalisé et cette procédure est ensuite effectuée pour différentes compositions du mélange gazeux.

Deux cas sont à considérer :

-l'échantillon brûle pendant 3 min ou sur une distance supérieure à 50 mm, ce qui montre que la concentration en oxygène est trop élevée et doit être diminuée.

-l'échantillon brûle moins de 3 min ou sur une distance inférieure à 50 mm, la concentration en oxygène doit donc être augmentée.

L'indice d'oxygène est la teneur en  $O_2$  dans le mélange permettant d'avoir une combustion stable durant 3 min ou sur une distance de 50 mm (une valeur LOI de 21 % correspond à un matériau possédant une combustion stable dans les conditions atmosphériques normales). La valeur, en pourcentage, est calculée à partir des débits des deux gaz et des dimensions de la colonne de verre. L'indice limite d'oxygène est calculé sur une moyenne, résultant d'une dizaine d'essais, réalisés dans les mêmes conditions.

Un polymère possédant une valeur de LOI inférieure à 21 % est considéré comme combustible, tandis qu'un matériau ayant une valeur de LOI supérieure à 21 % tend vers un caractère autoextinguible.

Il est cependant utile de noter que la valeur de l'indice limite d'oxygène, mesurée avec cette méthode, a tendance à diminuer lors de la montée en température, pouvant entraîner la mise en place d'une flamme stable lors d'un incendie en développement.

Il s'agit d'une méthode répandue et très employée du fait de sa bonne répétabilité et de sa reproductibilité. Comme tout test caractéristique étudiant les paramètres des matériaux, la mesure de l'indice limite d'oxygène obéit à une norme (NF EN ISO-4589-2) (Figure B-24).

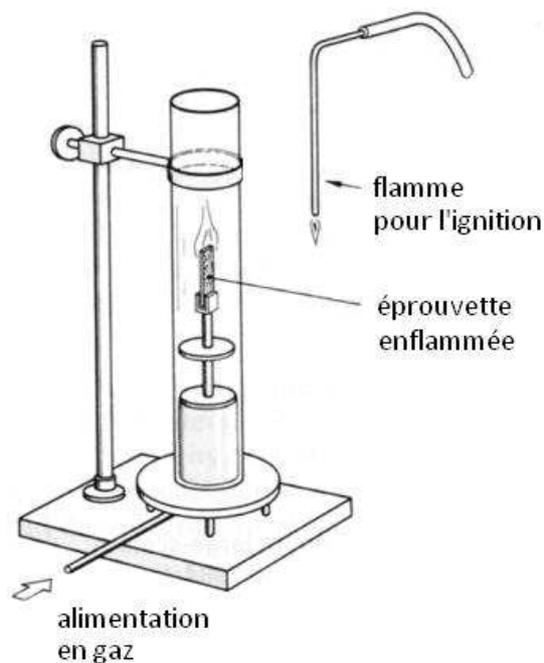


Figure B-24 : Schéma du test LOI

Ces différentes méthodes étant des techniques de validation, elles ne permettent pas d'obtenir des informations exploitables sur le comportement au feu d'un échantillon, dans le cadre d'une stratégie de recherche. Ces essais ont, cependant, été réalisés par l'entreprise Acome (câblé) afin de tester dans des formulations types de câblerie, certaines charges retardatrices de flamme étudiées au cours de la thèse.

### 5.2 Cône calorimètre

L'une des techniques de mesure les plus employées, dans le cadre de l'étude du comportement au feu, est la mesure du débit calorifique, qui permet par exemple d'évaluer l'efficacité d'additifs retardateurs de flamme par rapport au matériau « vierge ». La mesure du débit calorifique est essentielle afin de se rapprocher des phénomènes thermiques réels, dynamiques, plus pertinents par rapport aux conséquences dans le milieu applicatif.

Pour avoir lieu et se maintenir, une combustion consomme de l'énergie ainsi que de l'oxygène afin d'entraîner les phénomènes d'oxydation de la matière. L'utilisation du cône calorimètre permet donc de quantifier le débit calorifique associé à un processus de combustion. Dans cet appareil, la dégradation calorifique est assurée par un cône radiant, envoyant une densité de flux thermique sur l'échantillon. Cette irradiance est contrôlée et peut varier entre 10 et 100 kW/m<sup>2</sup>. Généralement, une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup> correspond à la situation d'un feu développé, tandis qu'une valeur de 25-35 kW/m<sup>2</sup> correspondrait à un début d'incendie [180].

Les éprouvettes, en forme de plaque de 100x100x40 mm<sup>3</sup>, sont tout d'abord chauffées afin d'amorcer la décomposition thermique de la matière, et la formation d'une atmosphère inflammable. L'inflammation du nuage de gaz est générée par une étincelle, puis l'échantillon se met à brûler dans des conditions d'air ambiant. Le débit calorifique est mesuré par proportionnalité avec la consommation d'oxygène, 1 g d'oxygène nécessitant une énergie de 13,1 kJ (selon la relation de Huggett [181]). Ce paramètre permet alors d'estimer l'importance du feu, la vitesse de son développement ou encore le temps nécessaire à son extinction, autant de composantes visant à mettre en place un profil de combustion pour le matériau étudié.

Le débit calorifique mesuré est nommé sous l'appellation HRR (Heat Release Rate). Certains appareillages de cône calorimètre peuvent comporter un dispositif laser au niveau de l'évacuation de fumée, permettant d'en mesurer l'opacité. Ces fumées peuvent également être analysées par le biais d'un spectromètre infra-rouge. L'expérimentation au cône calorifique peut également donner des informations sur la perte de masse au cours de la combustion, à l'aide d'une balance, sur la chaleur totale dégagée ou encore sur la quantité de fumée libérée.

L'ensemble des données intéressantes pouvant être tirées des essais au cône calorimètre sont présentées dans le Tableau B-8.

Tableau B-8: Paramètres mesurés lors d'un essai au cône calorimètre

Paramètre	Unité	Signification	
TTI	s	Temps d'ignition	Time To Ignition
TTF	s	Durée de l'inflammation	Time To Flameout
pHRR	kW/m <sup>2</sup>	Pic de débit calorifique	Peak of Heat Release Rate
THR	MJ/m <sup>2</sup> ou kJ/g	Chaleur totale dégagée	Total Heat Release
CO/CO <sub>2</sub>	/	Rapport des dégagements de CO et CO <sub>2</sub>	
MLR	g/s	Débit de perte de masse	Mass Loss Rate
EHC	kJ/g	Chaleur effective de combustion	Effective Heat of Combustion
Residu	%	Taux de résidu	
RSR	(m <sup>2</sup> /s)/m <sup>2</sup>	Production de fumées	Rate of Smoke Release
TSR	m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>	Quantité de fumées dégagée	Total Smoke Release
ARHE	kW/m <sup>2</sup>	Taux moyen d'émission de chaleur	Average Rate of Heat Emission
mARHE	kW/m <sup>2</sup>	Maximum du taux moyen d'émission de chaleur	Maximum Average Rate of Heat Emission
FPI	/	Indice de performance au feu	Fire Performance Index

Le paramètre ARHE correspond en fait à la chaleur dégagée par l'échantillon au cours de l'essai, en fonction de la quantité de matière décomposée. Il permet de comparer entre eux le comportement au feu d'échantillons bien différents. La valeur de mARHE correspond au maximum atteint par l'ARHE, et est donc également utilisée afin de comparer des échantillons, et d'estimer l'efficacité du retard de flamme.

En ce qui concerne le FPI, il s'agit en fait du rapport entre le TTI et le pHRR, qui permet d'estimer l'efficacité d'un système vis-à-vis du cône calorimètre. Cependant, comme le FPI ne se concentre que sur le pHRR, cette valeur ne prend pas en compte le reste du comportement de l'échantillon, comme une protection due à un fort effet barrière par exemple [44].

Comme tous les autres essais, celui-ci est normalisé (ISO 5660-1). Le cône calorimètre disponible au laboratoire est de la marque Fire Testing Technology (FTT) (Figure B-25 et Figure B-26).

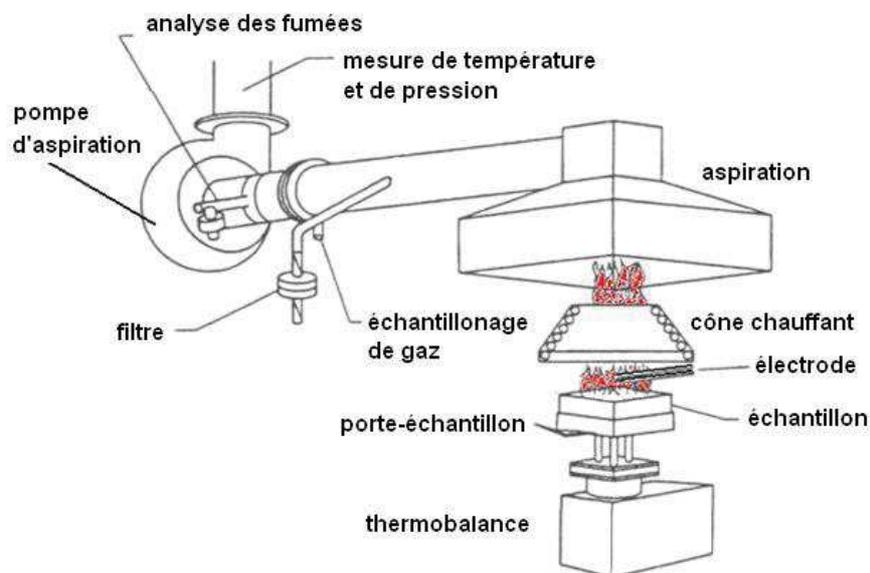


Figure B-25 : Schéma d'un cône calorimètre



Figure B-26: Cône calorimètre

### 5.3 Épiradiateur instrumenté

Cet essai est défini par la norme française NF P92-505 sous la dénomination d'essai de goutte. Ce test permet de mesurer le temps d'ignition, l'autoextinguibilité ainsi que le caractère fusible d'un matériau [180]. Pour le test normé, une plaque d'échantillon de dimensions 70x70x4 mm<sup>3</sup> est placée à 30 mm d'un rayonnement, dont la puissance calorifique est mesurée à 500 W (soit environ 30 kW/m<sup>2</sup>).

Ce rayonnement est produit par un radiateur mobile par le biais d'un axe instrumenté permettant sa mise en place et son retrait de façon informatique. L'échantillon est donc placé sur une grille et un morceau de ouate de cellulose est placé au niveau inférieur du dispositif, afin de récupérer les possibles gouttes de polymère fondu.

La représentation du dispositif peut être illustrée comme indiqué sur la Figure B-27.

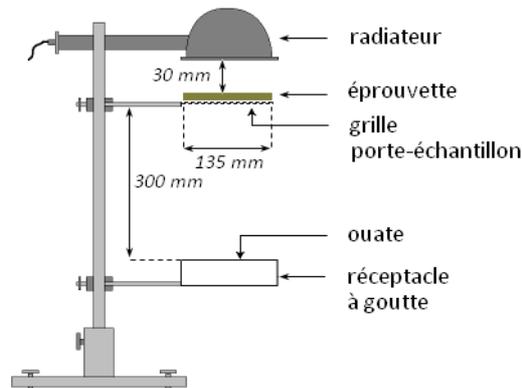


Figure B-27 : Schéma du dispositif normé du test par épiradiateur instrumenté

Le principe de ce test consiste à mettre en place le radiateur chauffé au-dessus de l'échantillon jusqu'à son inflammation puis de le retirer afin de mesurer le temps nécessaire à la flamme pour s'éteindre. Cette manipulation est répétée durant toute la durée du test, fixée à 5 minutes. Il est ainsi possible de mesurer le temps nécessaire pour que l'inflammation se mette en place, la durée moyenne des dites inflammations et également le nombre d'inflammations observées durant toute la durée de l'essai. De plus, il est possible de mettre en évidence le caractère fusible d'un matériau en observant son comportement au cours de l'essai, comme la chute de gouttes enflammées par exemple.

L'utilisation de ce test sera surtout utile pour des polymères formulés, mais le dispositif peut également être employé pour observer d'autres phénomènes, comme l'échauffement d'un matériau ou encore sa capacité à conduire ou non la chaleur. L'ajout d'un pyromètre ou d'une caméra thermique dans le dispositif permet d'étendre les tests possibles. Par exemple, l'usage de pyromètres peut permettre de mesurer la différence de température entre les deux faces d'un échantillon compact de charge minérale, afin d'évaluer l'effet barrière, la caméra thermique peut permettre d'évaluer la progression du flux thermique.

Un deuxième pyromètre peut être placé de manière à mesurer la température de la face supérieure de l'échantillon, évaluant ainsi le  $\Delta T$  en fonction de paramètres caractéristiques. Cette voie d'étude peut s'adapter à la mise en évidence de l'influence de la compacité des charges sur l'effet barrière lors d'une combustion, la notion de compacité des charges étant présentée dans la partie suivante. La Figure B-28 présente le dispositif expérimental de l'épiradiateur instrumenté, ainsi que le pyromètre laser et la caméra thermique.



Figure B-28: Montage d'un essai à l'épiradiateur instrumenté

L'épiradiateur peut également être utilisé afin d'observer la dégradation thermique de petites quantités d'échantillons, la formation d'une structure résiduelle particulière ou encore l'écoulement d'un polymère sous l'effet de la chaleur.

### 5.4 Microcalorimètre de combustion (PCFC)

Le microcalorimètre de combustion ou PCFC (Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry), est un dispositif mis au point par Lyon et Walters [182], qui permet de mesurer les énergies libérées lors de la combustion des gaz issus de la pyrolyse des échantillons. L'étape de pyrolyse décompose le composite analysé en gaz, qui sont ensuite oxydés par un mélange azote/oxygène (80/20). Il est également possible de réaliser l'essai en milieu anaérobie. L'oxydation a lieu à haute température dans la chambre de combustion, et l'énergie fournie est mesurée par la consommation en oxygène, comme lors d'un essai au cône calorimètre. Du fait de la rapide montée en température et du principe de mesure, le débit calorifique est exprimé en fonction de la température, permettant de repérer les étapes de décomposition de l'échantillon.

Dans le cadre de notre étude, une masse d'1 à 3 mg d'échantillon est introduite dans le PCFC, puis pyrolysée à 750 °C, avec une montée en température de 1 °C/s. Un flux d'azote entraîne ensuite les gaz de décomposition dans la chambre de combustion, dans laquelle ils sont oxydés à 900 °C.

L'oxydation complète est, par la suite, assurée par un excès d'oxygène. Les produits de combustion sont séparés du flux de gaz principal par les épurateurs. Le débit calorifique émis (HRR) peut donc être déterminé à partir de la consommation en oxygène durant l'étape d'oxydation. Cette méthode permet d'obtenir des paramètres tels que le débit calorifique (W/g), la chaleur de combustion (J/g), ou encore le THR (kJ/g).

L'appareil disponible au laboratoire est commercialisé par Fire Testing Technology (FTT) (Figure B-29), et sera essentiellement utilisé pour la caractérisation de traitements de surface des charges, ou encore des effets provenant de ces traitements. Le principe de mesure est schématisé dans la Figure B-30.



Figure B-29: PCFC commercialisé par Fire Testing Technology

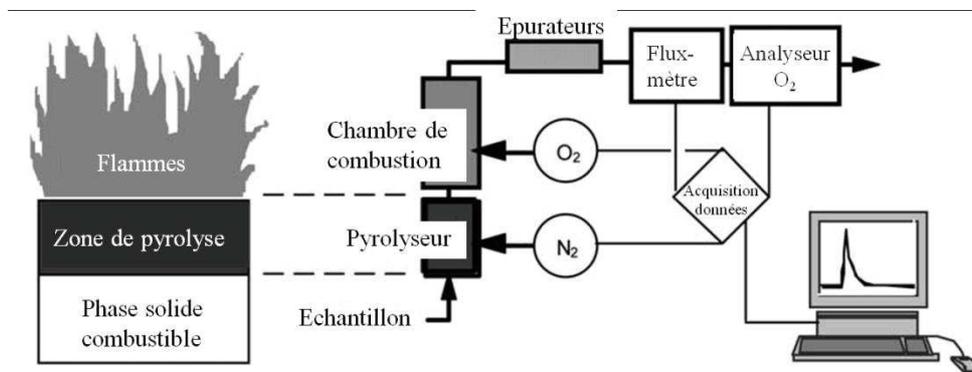


Figure B-30: Schéma de principe du PCFC

Un autre aspect peut être étudié, concernant l'efficacité de l'effet barrière. En effet, une étude réalisée par Sonnier et al. [183] a permis de montrer qu'une comparaison entre le pHRR d'un essai au PCFC et le pHRR d'un essai au cône calorimètre permet d'estimer la participation de l'effet barrière au phénomène retardateur de flamme global. En effet, du fait de l'étape de pyrolyse du PCFC, l'analyse du débit calorifique ne prend pas en compte les effets retardateurs de flamme physiques, contrairement au cône calorimètre.

## 6. Etude de la compacité des échantillons de charges minérales

### 6.1 Simulation de l'empilement (logiciel MacroPac)

MacroPac (v. 7.1) est un logiciel fourni par l'entreprise Intelligensys permettant de simuler des empilements d'objets dans un espace et ainsi de prévoir leur agencement, dans le cas de l'utilisation de plusieurs types d'objets et de remonter à la compacité d'un échantillon. Les différentes méthodes de calculs employées permettent de simuler l'empilement d'un échantillon de particules seul, ou encore dans un milieu. L'utilisation des fonctions disponibles du logiciel, ainsi que la comparaison des méthodes de calcul sur un même échantillon test, a été menée afin de pouvoir plus facilement définir les paramètres pertinents à utiliser dans telle ou telle situation, et en fonction du résultat recherché.

Les simulations menées à l'aide de ce logiciel peuvent également permettre de vérifier les résultats trouvés dans diverses publications présentées dans le paragraphe consacré à la compacité [21][22]. Des exemples d'empilement granulaires sont présentés dans la Figure B-31.

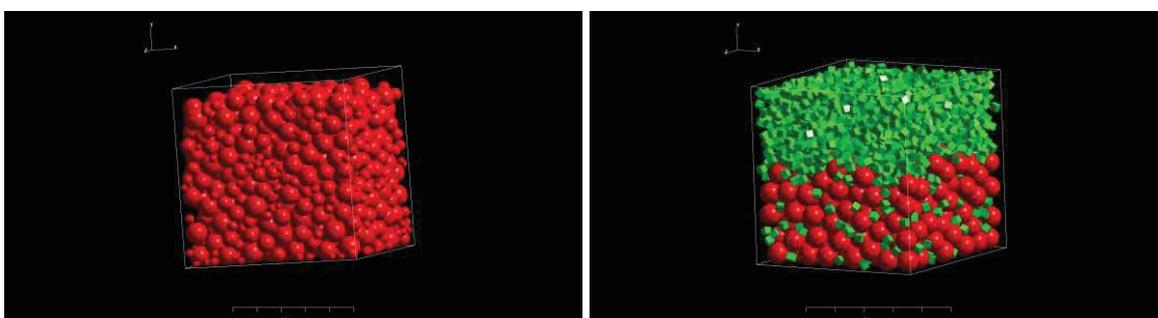


Figure B-31 : Exemples d'empilements réalisables avec le logiciel MacroPac

### 6.2 Mesure de la compacité réelle d'un échantillon (adaptation de l'œdométrie)

On appelle œdomètres des appareils permettant de réaliser des essais de compressibilité sur des éprouvettes placées dans une enceinte cylindrique considérée comme étant indéformable, l'échantillon étant en contact direct avec la paroi interne de l'œdomètre. Il s'agit d'un essai généralement adapté à des éprouvettes de sol.

Dans ce cas-ci, l'éprouvette est chargée verticalement, permettant les mesures des paramètres. Le mode de chargement a évolué au cours du temps, passant d'un système de poids à celui de l'utilisation de dispositifs pneumatiques ou hydrauliques. Cette avancée a permis la mise au point de nouvelles méthodes d'essai, ainsi qu'à des possibilités d'automatisation de l'ensemble.

Sur le principe de base (Figure B-32), l'échantillon est donc placé dans l'enceinte rigide et on exerce sur elle une pression variable à l'aide d'un piston, en mesurant les affaissements observés après stabilisation. Il est ainsi possible de mettre en évidence la relation entre les contraintes effectives et la déformation verticale de l'éprouvette.

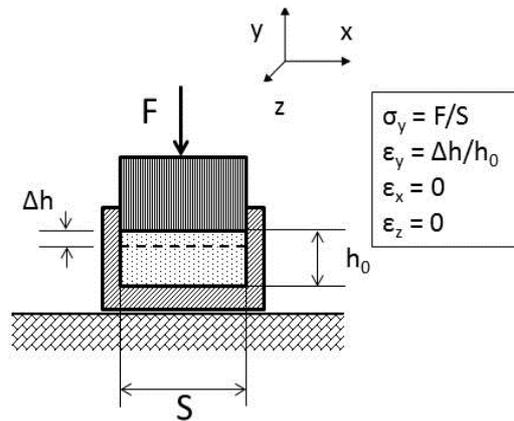


Figure B-32: Schéma de principe de l'essai œdométrique

Avec : - F la valeur de la force exercée par le piston

- S la surface sur laquelle s'exerce la pression

-  $h_0$  la hauteur initiale de l'échantillon, avant tassement

-  $\Delta h$  la valeur de la hauteur du tassement

-  $\epsilon_y$ ,  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_z$ , les valeurs de déformation selon chacun des axes (seule la déformation verticale est effective dans le cas présenté)

-  $\sigma_y$  la valeur de la contrainte effective selon l'axe y

L'objectif principal est donc de pouvoir adapter de façon efficace et pertinente la méthode de caractérisation œdométrique, mise au point à la base pour l'analyse d'échantillons de sols dans le domaine du génie civil, à des systèmes de charges minérales utilisées en tant que retardateurs de flamme dans les polymères.

Un des buts recherchés est de pouvoir mesurer de façon précise la compacité d'un échantillon de poudres par le biais de la compression, en utilisant principalement la première partie de la courbe de compressibilité. En effet, lors de la compression effectuée dans cette partie de la courbe, les particules constitutives de l'échantillon vont, en théorie, s'agencer de façon optimale en chassant l'air interstitiel et éliminant certaines structures responsables de défauts d'homogénéité de l'échantillon (voûte, agrégats localisés...).

Lors de la rupture de la pente, censée également être présente dans ce cas, la force nécessaire à la compression devient plus importante, conduisant même à un certain broyage de la poudre analysée, allant au-delà même de l'idée de la compacité recherchée. On suppose donc que l'endroit où se situera la rupture de pente correspond au point de compacité maximum de l'échantillon, devant a priori différer d'un type de particule à un autre, de par la taille et la forme des éléments.

La compacité se calculera simplement en récupérant les données de masse de l'échantillon, de volume obtenu au maximum de compression et de densité de poudre :

$$C = \frac{(m/\rho)}{V}$$

Avec : - m la masse de l'échantillon de poudre récupéré après compression (g)

- V le volume de l'échantillon de poudre après compression (cm<sup>3</sup>)

- ρ la densité/masse volumique de la poudre, mesurée par pycnomètre à hélium (g/cm<sup>3</sup>)

Cette comparaison de volume de solide correspondant à la masse de poudre avec le volume réel occupé permettra de remonter au volume de vide, et donc au concept de porosité/compacité. Ceci pourra par exemple, permettre de vérifier les données obtenues lors des simulations MacroPac et de disposer d'un large panel de compacités différentes, utilisables ensuite pour la suite de l'étude dans la partie relative au comportement au feu.

La maîtrise de l'essai de compression, adapté de l'œdométrie, est un bon moyen permettant de réaliser des échantillons de poudres sous forme de « pastilles » plus ou moins cohésives, dans le but d'être testées par épipradiateur, cône calorimètre ou encore observées au MEB pour en déduire des paramètres d'empilement géométrique [23][24]. La force de compression sera appliquée à l'aide de la presse Zwick Z010, équipée d'un capteur de 10 kN.

### 6.3 Mise en place de la méthode

#### 6.3.1 *Protocole expérimental*

Afin de respecter le principe de l'essai œdométrique, la compression a été réalisée à l'aide d'une presse de type Zwick, et une cellule de compression à deux pistons a été réalisée, selon les dimensions présentées sur la Figure B-33. L'intérêt du second piston, qui constituera la partie inférieure du dispositif et restera fixe durant les essais, est de faciliter l'évacuation des échantillons et le nettoyage de la cellule. En ce qui concerne la presse Zwick, un capteur de 10 kN a été utilisé afin de mesurer la résistance à la compression, exercée par le grand piston sur l'échantillon.

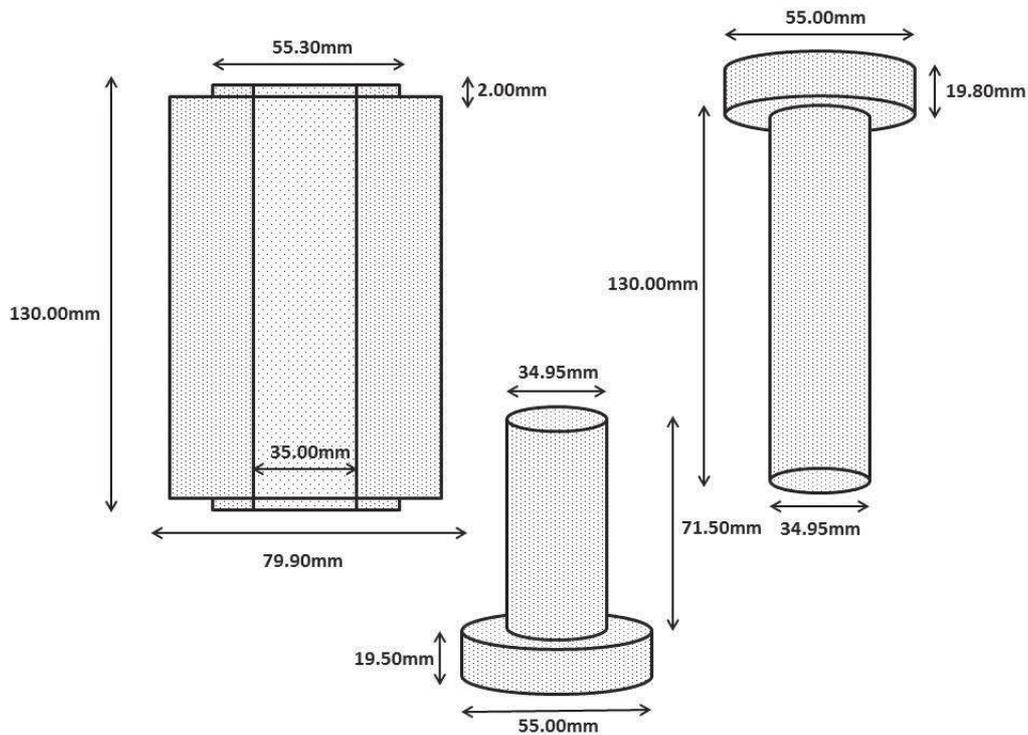


Figure B-33: Cellule de compression à double-pistons

Plusieurs tests ont tout d'abord été effectués afin de mettre en place la méthode de manipulation, sur des échantillons tels que de l'alumine, de l'hydroxyde de magnésium ou de l'ATH. Un mode opératoire a donc pu être proposé :

- Mettre en place un socle surélevé sous la presse Zwick et y placer le montage de départ, correspondant au cylindre principal, emboîté sur le plus petit piston.
- Découper un morceau de papier-filtre de la taille de la cellule et le placer au fond, sur le piston emboîté. L'intérêt est d'empêcher la dispersion des poudres entre les parois et le piston et de faciliter le démoulage.
- Introduire, à l'aide d'un entonnoir, l'échantillon dans la cellule. La masse dépend de ce que recherche l'utilisateur, mais il semble pertinent de remplir le volume au-dessus de la moitié, afin d'avoir une compression exploitable. Répartir à peu près uniformément la poudre en surface à l'aide d'une spatule.
- Placer par-dessus la couche de poudre un second papier-filtre, pour la même raison que précédemment, mais également pour avoir une compression uniforme lors de l'enfoncement du piston supérieur.
- Placer délicatement et lentement le grand piston au niveau de l'échantillon protégé par le papier. Ne surtout pas le lâcher directement, ce qui aurait pour effet de créer des flux d'air conduisant à la perte de produit entraîné par le souffle. Il est donc nécessaire d'accompagner lentement la descente du piston jusqu'à ce qu'il soit stoppé par l'échantillon. Ceci correspond à la position de départ de l'essai, où l'échantillon de poudre subit uniquement l'empilement dû à la masse du piston, soit une force de 1,3 N.

- Centrer le dispositif et procéder à la compression. La courbe présentant la force exercée (en daN) en fonction de l'enfoncement du piston par rapport à sa position de départ (en mm), considérée comme le point zéro, est tracée. Il est possible d'exprimer l'enfoncement du piston en fonction du pourcentage de compression de l'échantillon de poudre. Afin de s'approcher de l'empilement maximal de l'échantillon, la force appliquée par la presse se poursuit jusqu'au seuil maximum de détection du dispositif, à savoir 10 kN. La vitesse de descente du grand piston a été fixée à 10 mm/min.
- Une fois l'essai terminé, l'échantillon de poudre tassée peut être récupéré. Pour ce faire, retourner le dispositif, plaçant ainsi le grand piston sur le socle inférieur. Retirer le petit piston et placer le  $\frac{3}{4}$  d'anneau fourni avec le cylindre au niveau de l'ouverture de ce dernier. Poser ensuite une plaque métallique au-dessus, sur laquelle la presse Zwick pourra s'appuyer.
- Appliquer le mouvement descendant de la presse pour faire coulisser le cylindre le long du piston et récupérer l'échantillon par le haut.
  - Faire très attention lors de la descente du cylindre si celui-ci reste accroché du fait des frottements et de la compacité de la poudre. En effet, il est impératif de stopper le mouvement avant que les parties métalliques du cylindre se rencontrent pour ne pas abîmer la presse Zwick et le capteur de 10 kN.
  - Dans le cas d'un échantillon peu compact, il est possible que le cylindre tombe tout seul le long du piston au bout d'un moment. Accompagner la descente du cylindre par mesure de sécurité.
- L'échantillon peut ensuite être récupéré délicatement afin d'en mesurer l'épaisseur, à l'aide d'un manomètre, ainsi que la masse. La pastille obtenue peut être conservée pour des expérimentations ultérieures.
- Bien nettoyer la cellule de compression et les pistons avant de procéder à un nouvel essai, afin d'écartier les risques de mauvais coulissage.

### 6.3.2 *Exploitation des courbes de compression*

L'essai œdométrique permet de mesurer la résistance d'un échantillon à une force appliquée de façon verticale. Cette résistance se traduit par une contrainte ( $\sigma_v$ ), dépendant grandement de l'état d'empilement des particules constituant l'échantillon. Afin de comparer les échantillons entre eux, il a été choisi d'exprimer la progression du piston dans la cellule en pourcentage de compression, par rapport à l'épaisseur initiale de l'échantillon. La force appliquée par la presse Zwick est exprimée en daN. La Figure B-34 présente une courbe typique de compression exploitable, présentant deux domaines distincts.

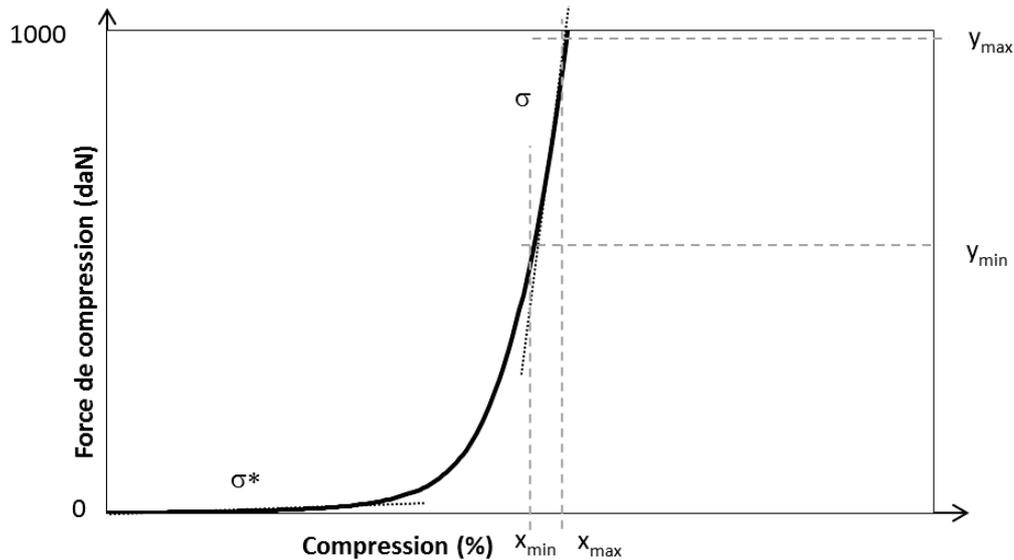


Figure B-34: Courbe de compression type et paramètres associés

Les deux domaines correspondent à deux valeurs de pentes bien définies, correspondant à deux étapes de la compression d'un échantillon de poudres. Durant la première étape, les particules s'organisent de façon grossière, libérant l'air présent entre les éléments de l'échantillon. La compression conduit progressivement à un échantillon plus compact, bien que peu de résistance soit apportée par l'échantillon, représenté sur la courbe par une très faible pente.

La seconde étape de la compression est représentée par un changement brutal de pente, représentant une plus forte résistance à la compression. Durant cette étape, l'organisation des particules est forcée afin d'approcher leur agencement optimal. L'intensité de cette pente traduit la résistance à la compression de l'échantillon. Cette partie de la courbe de compression est dite courbe « vierge » de l'échantillon.

La pente de la première partie de la compression ( $\sigma^*$ ) est globalement la même d'un échantillon à l'autre, contrairement à la pente de la seconde partie ( $\sigma$ ). Cette dernière est calculée à partir des coordonnées de la partie linéaire de la courbe, selon l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{y_{\max} - y_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}}$$

Cette pente est également appelée « indice de compression », et est donc déterminée à partir des bornes de la partie linéaire de la courbe « vierge », la plage de détermination peut donc varier d'un échantillon à l'autre. D'après le principe de la mesure œdométrique, la contrainte selon l'axe  $y$ , opposée à la force de compression, est proportionnelle à la pente de la courbe de compression [128]. Cette contrainte correspond en fait à la résistance de l'échantillon de poudre face à la compression verticale. En effet, les autres paramètres entrant en compte dans le calcul de la contrainte dépendent de la géométrie de la cellule de compression, ainsi que de la force appliquée sur l'échantillon. La cellule et le mode opératoire étant les mêmes d'un échantillon à l'autre, il est possible de représenter la résistance à la compression par la pente de la seconde partie de la courbe, exprimée en daN.



---

# Chapitre C : Cohésion et résistance de la couche barrière lors d'essais au feu

---



## C. Cohésion et résistance de la couche barrière lors d'essais au feu

Plusieurs mécanismes relatifs à la réaction au feu entrent en jeu lors de la combustion d'un polymère chargé. Dans le cas de systèmes EVA/ATH, la décomposition endothermique des charges permet de refroidir le matériau et de diluer la phase gazeuse, du fait de la libération d'eau. L'ablation progressive du polymère conduit à l'accumulation d'espèces résiduelles agissant comme une barrière protectrice sur le matériau sous-jacent. Nous étudions dans ce chapitre l'influence de certains paramètres des charges, tels que la taille et le facteur de forme, sur la cohésion et la résistance de la couche barrière. Par la suite, une méthode de prédiction de l'effet barrière sera présentée, permettant d'en estimer la participation dans les mécanismes retardateurs de flamme.

### I. Morphologie des charges et empilement granulaire

#### 1. Représentation d'échantillons par simulation (Logiciel MacroPac)

##### 1.1 Détermination des paramètres de simulation

Afin de réaliser des simulations pertinentes avec le logiciel MacroPac, il est nécessaire de déterminer les paramètres de simulation permettant d'obtenir des résultats proches d'un cas réel d'empilement de poudre. En effet, l'étude portant sur des particules de petite taille, il est impératif de trouver un moyen de simuler un échantillon représentatif de la population, non limité par l'espace de la zone de simulation.

Ainsi, les différentes possibilités offertes par le logiciel, en ce qui concerne les méthodes de simulation, ont été testées. Il a été choisi de prendre un mélange bimodal comme système de référence, dont la compacité peut être déterminée par calcul géométrique. Une population monomodale de sphères est considérée en tant que population 1, tandis que la population 2 est relative à des sphères dont le diamètre correspond à l'espace interstitiel entre les sphères de la population 1 (Figure C-1). Le calcul s'effectue sur un plan 2D, afin de faciliter la représentation globale du système.

La Figure C-1 représente 4 éléments de la population 1 (en vert) et 9 éléments de la population 2 (en rouge). Pour la population 2, seule la partie des objets située à l'intérieur du carré est prise en compte pour le calcul. De ce fait, les 9 éléments rouges ne comptent que pour 4 dans l'espace délimité (1 entier + 4 moitiés + 4 quarts). En ce qui concerne les paramètres de simulation, une proportion de 50/50 en nombre des deux populations a donc été choisie afin de se rapprocher du système modèle. Pour ce qui est du rapport de tailles, sachant que la diagonale du carré équivaut à :  $\text{côté}\sqrt{2}$ , et qu'un côté correspond à deux diamètres du système 1, on obtient l'équation suivante :

$$\text{côté}\sqrt{2} = 2\text{diamètre1} + 2\text{diamètre2} = 2\text{diamètre1}\sqrt{2}$$

$$2\text{diamètre2} = 2\text{diamètre1}(\sqrt{2} - 1)$$

$$\text{diamètre2} \approx 0,414 \text{ diamètre1}$$

Ce calcul permet de déterminer, par rapport au cas illustré, que le rapport de tailles entre une grande sphère et une petite est d'environ 2,5. Les paramètres de taille et de proportion déterminée géométriquement ont donc été utilisés pour l'ensemble des tests de méthodes de simulation.

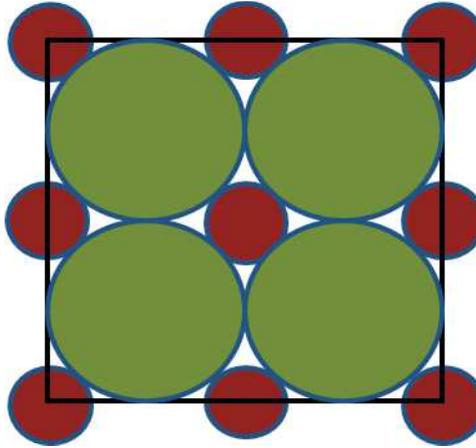


Figure C-1: Représentation du remplissage 2D idéal à partir d'un mélange bimodal de sphères

Afin de comparer les résultats des simulations, il est tout d'abord nécessaire de calculer la compacité du système de référence. (i.e. la part de solide par rapport à la part de vide). Cette compacité a été estimée en considérant le système comme étant en 3D. Le calcul a été fait en prenant comme particule unitaire les sphères vertes (de diamètre 2,5). Le diamètre des objets de la population 2 est alors estimé comme étant égal à 1. Pour le calcul de la compacité, les sphères de la population 1 sont disposées dans une boîte 3D, de façon parfaitement périodique.

En théorie, les sphères de la population 2 devraient combler les interstices avec un nombre de particules égales à celles du système 1 déjà en place. Dans un cube de 25x25x25 (sans unité), il est techniquement possible d'introduire 1000 sphères vertes, ce qui correspond donc à l'intercalation de 1000 sphères rouges, afin de respecter les considérations précédentes. Le calcul suivant est exprimé sans unité,  $R_1$  et  $R_2$  représentant les rayons des deux populations de sphères :

$$\text{Espace occupé par les solides} = \left(1000 \times \frac{4}{3}\pi R_1^3\right) + \left(1000 \times \frac{4}{3}\pi R_2^3\right)$$

$$\text{Espace occupé par les solides} = (1000 \times 8,177) + (1000 \times 0,523) = 8700$$

$$\text{Volume total du cube} = 25 \times 25 \times 25 = 15625$$

$$\text{Compacité estimée} = \left(\frac{8700}{15625}\right) \times 100 \approx 56,77 \%$$

En prenant en considération le modèle selon en remplissage 3D, les sphères correspondant à la population 2 peuvent être plus grandes, car elle ne se trouve pas dans le même plan que celles de la population 1. Pour des sphères de diamètre 2,5 pour la population 1, celles de la population 2 auraient un diamètre d'environ 1,8. Dans ce cas, la compacité théorique du système atteint une valeur d'environ 74 %. Cependant, afin de faciliter les observations ultérieures, il a été choisi de conserver les dimensions 2,5 et 1 pour les deux populations et de conserver le nombre de 1000 éléments.

Cette valeur de compacité servira de base afin de comparer les différentes méthodes de simulation d'empilement proposées par le logiciel MacroPac.

### 1.2 Comparaison des méthodes de simulation d'empilement

Les paramètres géométriques des populations à simuler ont été déterminés précédemment, tout comme la proportion de chaque élément dans le mélange bimodal (50/50 en nombre). Cependant, afin de procéder aux calculs, les informations concernant la méthode d'empilement et les paramètres de la « boîte » de simulation doivent aussi être renseignés. Les différentes combinaisons de méthodes de calcul et de paramètres de « boîte » ont été testées, afin de déterminer quelle association correspond le mieux au mélange idéal présenté précédemment. Les paramètres choisis serviront par la suite à représenter un échantillon réel de poudre minérale.

Les paramètres de la « boîte » à modifier correspondent essentiellement aux propriétés des parois, la forme et la taille de la « boîte » étant fixes et définies dans la partie précédente (un cube de 25 de côté). Les résultats, obtenus suite aux diverses simulations, sont présentés dans le Tableau C-1. Le Tableau C-2 présente des descriptions des différentes méthodes de calcul.

Tableau C-1: Compacités atteintes en fonction des paramètres de simulation

Méthode de calcul	Paramètre des parois de la « boîte »		
	Hard	Soft	Périodique
Méthode Static	18,52 %	24,77 %	20,40 %
Méthode Static (Max)	36,23 %	43,44 %	38,39 %
Méthode M-C (Random)	19,07 %	26,34 %	19,85 %
Méthode M-C (Random - Max)	36,62 %	44,94 %	38,43 %
Méthode M-C (Yaxis)	56,50 %	70,18 %	58,93 %
Méthode M-C (Yaxis - Max)	59,79 %	71,73 %	61,57 %
Méthode Dynamic	55,56 %	69,71 %	57,44 %
Méthode Dynamic (Max)	58,78 %	70,96 %	60,75 %

Tableau C-2: Descriptif des méthodes de calcul utilisées par le logiciel MacroPac

Méthode de calcul	Description
Static	Ce mode d'empilement place aléatoirement les objets dans la « boîte » de simulation, et ne permet pas à ces derniers de bouger une fois mis en place.
M-C (Random)	Cette méthode de simulation permet à un objet, une fois placé dans la boîte, de se déplacer selon un algorithme de Monte-Carlo. Ceci permet de simuler les effets de certains paramètres externes, comme la gravité par exemple. L'option « Random » simule des effets selon une direction aléatoire, laissant des degrés de liberté aux objets.
M-C (Yaxis)	Le principe est le même que le précédent, sauf que les effets simulés sont orientés selon un axe en particulier. Ceci peut représenter, par exemple, un empilement sous l'effet de la gravité ou d'une force de compression. Dans les deux cas, la méthode de Monte-Carlo permet aux objets de s'orienter du mieux possible les uns par rapport aux autres, par des phénomènes de rotation.
Dynamic	Il s'agit ici de simuler la chute d'un objet selon un axe défini jusqu'à ce que ce dernier entre en contact avec un autre objet ou les limites de la « boîte » de simulation. Les objets non-sphériques ne pivotent pas dans ce cas-ci et se placent de manière brute par rapport aux autres éléments.

Tableau C-3: Descriptif des propriétés des parois de l'espace de simulation

Propriétés des parois	Description
Hard	La paroi ne peut pas être traversée par les objets. Ces derniers sont strictement contenus dans l'espace délimité par la forme de la boîte
Soft	La paroi peut être traversée par les objets. Le volume entier des objets, même dépassant les limites de l'espace de simulation, est pris en compte dans le calcul de l'empilement.
Periodic	La paroi peut être traversée par les objets. Toute partie sortant des limites de l'espace de simulation n'est pas prise en compte dans le calcul de l'empilement.

Dans le Tableau C-1, la partie de gauche correspond aux différentes méthodes de calcul étudiées, tandis que les indications « Hard », « Soft » et « Periodic » correspondent aux propriétés des parois de la « boîte » de simulation. Le Tableau C- décrit les différentes méthodes de calcul, tandis que le Tableau C-3 présente les propriétés des parois de la « boîte » de simulation. L'indication « Max » signifie que l'option « Maximum Packing » a été sélectionnée. Cette option force la simulation à compléter au maximum l'espace disponible une fois l'ensemble des objets définis par la simulation introduits dans la « boîte ». Les initiales « M-C » signifient que la méthode utilisée se base sur un algorithme de calcul de type Monte-Carlo, théoriquement adapté à des simulations de natures aléatoires.

Dans tous les cas étudiés lors de ces essais, l'option « Maximum Packing » est éliminée car cette dernière entraîne automatiquement une modification des proportions des populations (en volume et en nombre), éloignant la simulation du système théorique souhaité. Ce changement est visible sur la Figure C-2, faisant intervenir une quantité plus importante de sphères du système 2.

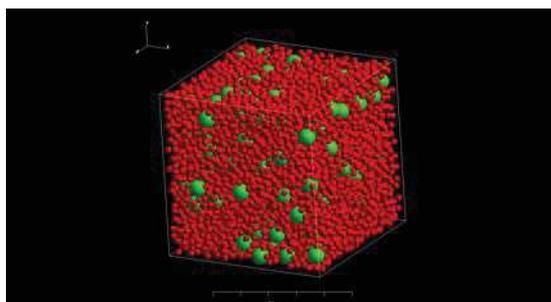


Figure C-2 : Exemple d'influence de l'option "Maximum Packing"

Concernant le choix des paramètres des parois, l'option « Soft », surestime grandement le volume occupé par les objets par rapport au volume total. En effet, ce mode permet aux objets de sortir des limites de la « Boîte » mais prend tout de même en compte le volume total des sphères, même si celui-ci se trouve à l'extérieur. Cette option est donc également à éliminer du choix des paramètres de simulation.

D'après les résultats, les méthodes « Static » et « M-C : Random » sont peu adaptées à la représentation d'un système réel. En effet, il reste des degrés de liberté importants entre les objets qui ne forment donc pas un empilement de particules. Cependant, ce type de simulation peut être intéressant dans le but de représenter une dispersion dans un milieu, et pourra être utilisé par la suite pour représenter la dispersion des charges dans une matrice. Les résultats sont similaires avec les deux méthodes. Un exemple est représenté dans la Figure C-3.

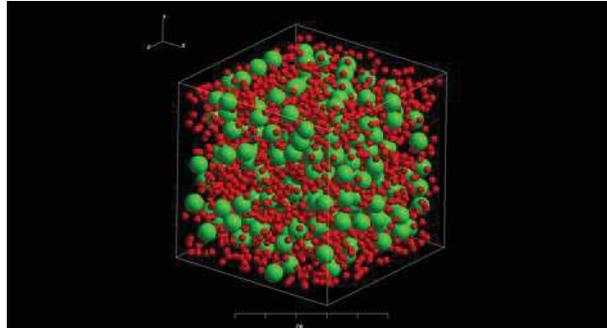


Figure C-3 : Représentation de l'empilement obtenu avec les méthodes "Static" et "M-C : Random"

Finalement, les méthodes « M-C : Yaxis » et « Dynamic » permettent d'obtenir des résultats très proches les uns des autres, mais également proches de la compacité théorique calculée d'après le système modèle. Le mode « M-C : Yaxis » sera tout de même préféré, car celui-ci permet de procéder à des simulations bien plus rapides. Concernant les paramètres des parois, l'option « Hard » donne la compacité la plus proche de celle calculée. L'usage de l'option « Periodic » semble plus pertinent pour représenter des échantillons réels de poudre minérale. En effet, une paroi paramétrée selon ce mode permet aux objets de sortir de l'espace délimité par la « boîte », mais seul le volume contenu à l'intérieur est pris en compte pour le calcul. La différence entre les modes « Hard » et « Periodic » est représentée dans la Figure C-4 et la Figure C-5.

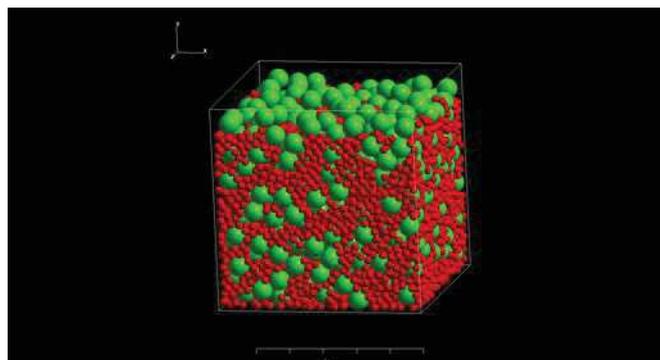


Figure C-4 : Simulation avec le mode "M-C : Yaxis" et le paramètre "Hard" pour les parois

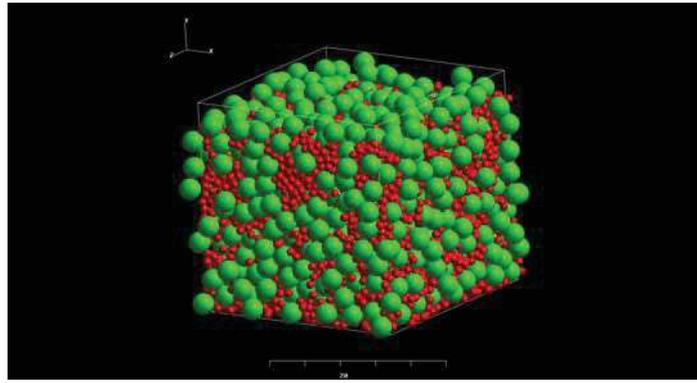


Figure C-5 : Simulation avec le mode "M-C : Yaxis" et le paramètre "Periodic" pour les parois

En conclusion de cette série d'essais, il a été choisi d'adopter les mêmes paramètres pour chaque simulation. L'objectif est de représenter un échantillon réel de poudre, et de déterminer la compacité maximale pouvant être atteinte, en fonction de la taille et de la forme des particules. Les paramètres choisis sont regroupés dans le Tableau C-4.

Tableau C-4: Paramètres sélectionnés pour la simulation de systèmes réels

Paramètres des parois de la « boîte »	« Periodic » (ou « Hard »)
Méthode de calcul de simulation	Monte-Carlo : Yaxis
Utilisation de l'option « Maximum Packing »	Non

### 1.3 Simulation d'un échantillon de poudre minérale

Après avoir spécifié la méthode de calcul employée, ainsi que les paramètres de l'espace de simulation, il est nécessaire de renseigner les informations relatives aux objets à empiler. Pour se rapprocher d'un échantillon réel à étudier, il est utile de caractériser les poudres dans un premier temps, du point de vue de la distribution granulométrique et de la forme globale des particules. La caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par granulométrie laser est donc nécessaire.

L'échantillon choisi comme exemple possède des propriétés de taille et de granulométrie correspondant à un usage dans le domaine de la câblerie. Ce grade est fourni par l'entreprise Alteo et est nommé sous l'appellation SH20 ( $d_{50}=2 \mu\text{m}$ ). Il est important de préciser que seul cet exemple sera détaillé ci-après, mais que l'ensemble de la procédure a été réalisée pour plusieurs échantillons d'ATH disponibles. L'observation MEB (Figure C-6) fait ressortir une forme générale pour cet échantillon.

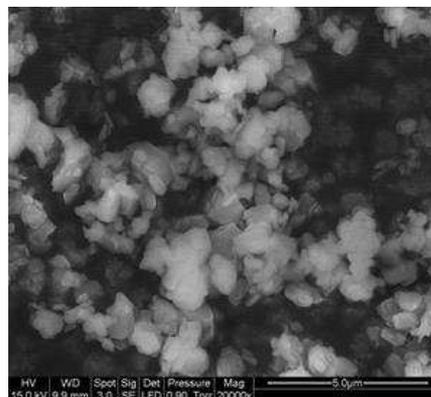


Figure C-6 : Image MEB de l'échantillon SH20 (grossissement x20000)

### C. Cohésion et résistance de la couche barrière lors d'essais au feu

Les formes sont plutôt irrégulières, du fait de la petite taille des ATH, mais peuvent tout de même s'apparenter à des pseudo-sphères. Le facteur de projection de forme donne des résultats proches de 1, tout comme le facteur d'élongation (Tableau C-5). Il semble donc pertinent de représenter ces objets par des sphères modèles.

Tableau C-5: Facteurs de forme de l'échantillon SH20, calculés à partir d'une analyse d'image sur des clichés MEB

Produit	Facteur de circularité	Facteur de projection de forme	Facteur d'élongation
SH20 (1)	1,018	0,982	1,248
SH20 (2)	1,100	0,909	1,020
SH20 (3)	1,089	0,918	1,067
SH20 (4)	1,042	0,960	1,052
SH20 (5)	1,086	0,921	1,089
SH20 (6)	1,170	0,855	0,926
SH20 (7)	1,080	0,926	1,139
SH20 (8)	1,036	0,965	1,086
SH20 (9)	1,104	0,906	1,154
SH20 (10)	1,188	0,842	1,044

L'analyse granulométrique permet d'obtenir la courbe représentant le % en volume en fonction du diamètre équivalent mesuré par l'appareil (Figure C-7).

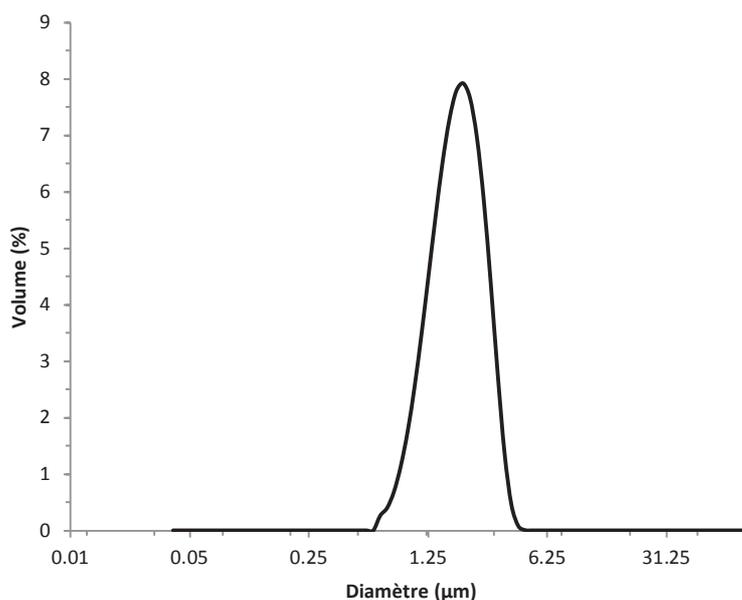


Figure C-7 : Analyse granulométrique de l'échantillon SH20 en voie humide (eau)

Comme indiqué dans les données fournisseur, la population des particules est centrée autour d'une valeur de diamètre proche de 2 µm, suivant un pic assez fin. Afin de représenter le SH20, il est nécessaire de simuler l'empilement d'une population polydisperse, centrée sur une valeur de diamètre moyen de 2,01 µm.

MacroPac permet, en théorie, de représenter ce type de distribution en utilisant la fonction « Normal » dans la fenêtre de renseignement des paramètres des objets. Une distribution normale est en fait une courbe gaussienne centrée en un point. Deux paramètres doivent être spécifiés, la moyenne (valeur sur laquelle est centrée la courbe) et la déviation standard (définissant l'étendue de part et d'autre de la moyenne). Il est important de noter que la quasi-intégralité de la zone de distribution (99,73 %) s'étend entre +3 « Std. Dev. » et -3 « Std. Dev. », dans le cas d'une gaussienne régulière. La valeur de la déviation standard correspond, approximativement, à un sixième de la différence entre le maximum et le minimum de la courbe gaussienne expérimentale. Après calculs, les données à entrer sont récapitulées dans le Tableau C-6. Les chiffres sont donnés sans unité, mais il est tout de même nécessaire de considérer toutes les dimensions (particules et « boîte ») à la même échelle.

Tableau C-6: Données de simulation d'une distribution normale du SH20

Proportion volumique			
Simulation SH20	100%	Moyenne	2,01
		Déviatiion standard	0,68

Une fois la simulation achevée, il est possible de visualiser la courbe granulométrique théorique qu'aurait l'échantillon représenté. Le résultat de la simulation est représenté dans la Figure C-8, C représentant la compacité simulée.

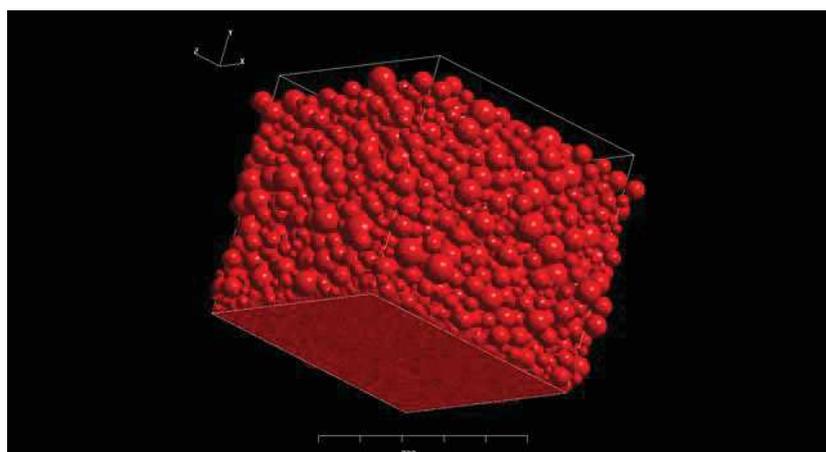


Figure C-8 : Simulation d'empilement du SH20 avec le mode distribution "Normal" : C=58,52 %

Les principaux problèmes liés à la simulation d'un échantillon avec une distribution gaussienne sont la lenteur des calculs, mais également le fait qu'une courbe expérimentale ne respecte pas toujours les formes d'une gaussienne parfaite. Lors du paramétrage des dimensions de la « boîte » de simulation, il est important de choisir des tailles assez importantes (au moins dix fois le diamètre moyen des objets) afin de respecter la distribution stipulée dans les paramètres, et ne pas favoriser l'influence de grosses particules. L'espace de simulation a été défini par un cube de 25x25x25, et le calcul s'effectue jusqu'au remplissage maximum, selon les paramètres de simulation spécifiés. La superposition de l'analyse par granulométrie laser et la simulation du SH20 fait ressortir une concordance (Figure C-9). La compacité simulée est de 58,52 %.

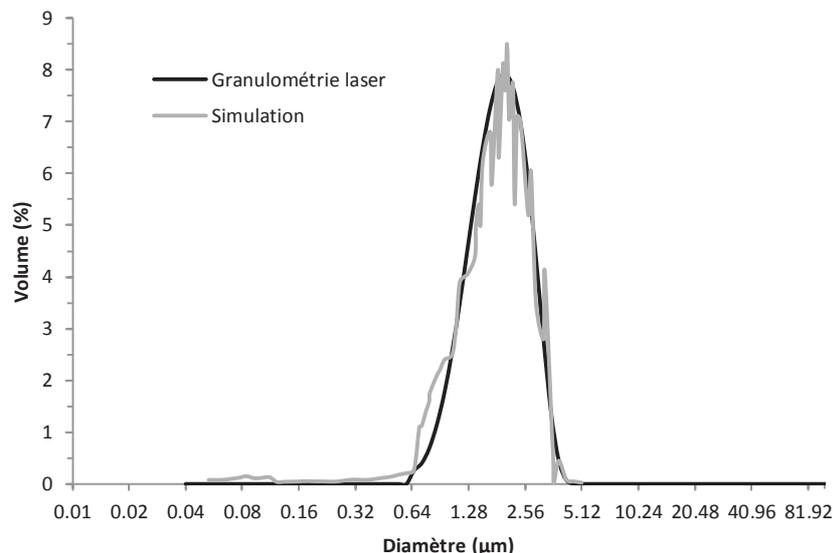


Figure C-9 : Superposition de la distribution granulométrique expérimentale et de celle obtenue par simulation du SH20

Afin de diminuer le temps de simulation, tout en respectant le plus possible la courbe granulométrique, il est possible de représenter l'échantillon comme une association de plusieurs populations monodisperses. Dans ce cas, seules les proportions volumiques seraient à calculer. Concrètement, plusieurs points de la courbe expérimentale de granulométrie laser sont sélectionnés, afin de balayer un ensemble représentatif. Puis, les proportions volumiques sont issues des données de la courbe granulométrique, puis ramenées à une valeur de 100 % par normalisation.

L'exemple est présenté dans le Tableau C-7, faisant intervenir 11 populations monodisperses de sphères. La simulation de ces populations est représentée dans la Figure C-10. La compacité simulée est de 56,61 %.

Tableau C-7: Données de simulation du système SH20 (association de populations monodisperses)

Diamètre (µm)	Proportion volumique analysée (%)	Proportion volumique à simuler (%)
0,721	0,4	1,0
0,791	0,69	1,6
0,953	1,77	4,1
1,149	3,5	8,2
1,385	5,55	13,1
1,668	7,27	17,1
2,011	7,92	18,6
2,423	6,96	16,3
2,92	4,38	10,3
3,205	2,79	6,5
3,519	1,37	3,2

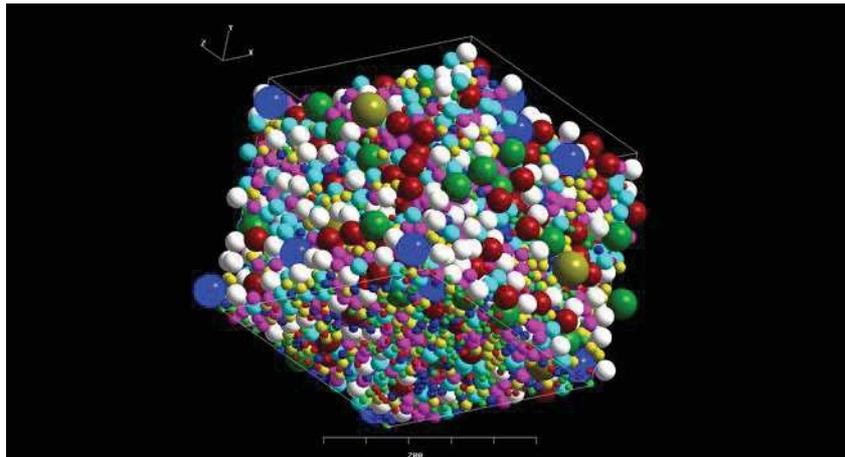


Figure C-10 : Simulation d'empilement du SH20, représenté comme une association de populations monodisperses : C=56,61 %

En superposant la courbe granulométrique expérimentale et le résultat de simulation, une certaine correspondance est obtenue (Figure C-11). Il est cependant nécessaire de recalculer les proportions volumiques afin de retrouver celles mesurées sur la courbe expérimentale, ici en appliquant un rapport de 2,35, par exemple. Cette méthode permet donc de représenter schématiquement la distribution d'un échantillon à partir de sa courbe granulométrique expérimentale, tout en conservant une durée de simulation raisonnable.

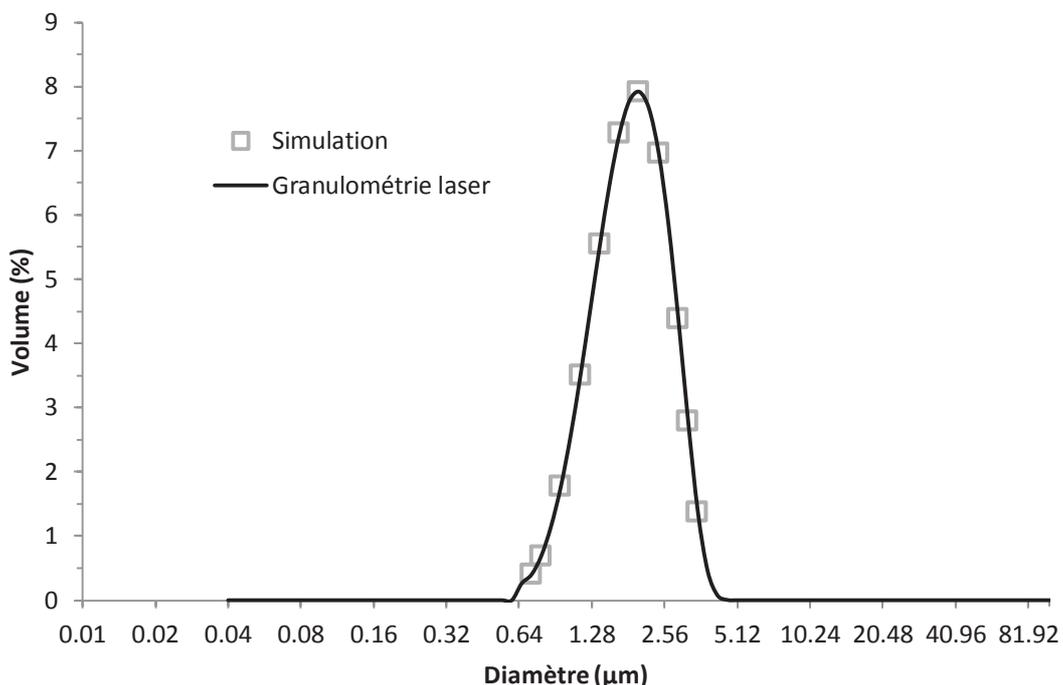


Figure C-11 : Superposition de la distribution granulométrique expérimentale et de celle obtenue par simulation du SH20

Les points simulés se superposent parfaitement aux points de la courbe expérimentale sélectionnés comme références pour la simulation. Le logiciel permet donc de respecter les proportions volumiques afin de représenter un échantillon réel de poudre.

L'utilisation de populations monodisperses permet de réduire la durée de la simulation, dans le cas de l'utilisation d'un matériel informatique de bureau de base. En effet, la simulation effectuée à partir de la distribution gaussienne sur une unique population a duré environ 2 h, tandis que l'association de populations monodisperses dure moins d'1 min, ce qui est un gain de temps non négligeable. Les valeurs de compacité simulée restent relativement proches. Une plus grande précision peut être apportée en sélectionnant plus de points de la courbe expérimentale, afin de représenter le maximum de particules.

### 1.4 Simulation d'un mélange bimodal

Afin d'étudier l'effet de la compacité d'une couche de charge minérale sur la diffusivité thermique à travers cette même couche, il est nécessaire de réaliser des échantillons pouvant balayer une gamme assez large de tailles, rapports de tailles et fractions volumiques respectives. Dias et al. ont étudié l'influence du rapport de taille entre les deux populations d'un mélange binaire de particules sur la compacité de l'empilement [126]. Cet article indique que le fait de varier le rapport de taille entre les deux populations, tout comme la proportion de chacune des populations, permet d'atteindre des valeurs de compacité variées. Cette idée est également appuyée par Aste et al. [129], montrant que dans le cas d'une population monodisperse de sphères, pour des valeurs de compacités supérieures à 0,6, la probabilité de mouvement d'une sphère parmi les autres dans un but d'arrangement optimal diminue grandement. En effet, à partir d'une certaine compacité de la structure obtenue, les réarrangements ne peuvent se faire que par déplacement d'un groupe entier d'objets, ne modifiant alors que peu la valeur d'empilement.

Ceci met en avant une difficulté à atteindre des valeurs de compacité très élevées à partir d'une population d'objets monodisperses, et confirme donc l'intérêt d'utiliser des populations de tailles et de formes différentes.

Il a donc été proposé de simuler les empilements par le logiciel MacroPac en représentant des mélanges de deux populations monodisperses de particules. La démarche consiste à faire varier la taille d'une des deux populations, ainsi que les proportions volumiques relatives des deux espèces, afin de choisir les paramètres de taille et de proportion en vue de préparer des échantillons pouvant être comparés du point de vue de leurs différences de compacité.

Pour les simulations, les dimensions de l'espace restent fixes, tout comme la taille d'une des populations (choisie égale à 1). La taille de la deuxième population sera augmentée petit à petit, afin de balayer des rapports de taille entre 1 et 10. Cette deuxième population est considérée comme la population de « grosses » particules.

La Figure C-12 présente les résultats de simulations menées selon le principe décrit précédemment. Les proportions volumiques (en pourcentage) correspondent à celles fixées pour la population de « grosses » particules sur l'ensemble des particules. Chaque courbe correspond à une fraction volumique particulière en « grosses » particules, tandis que l'ordonnée représente la compacité atteinte en fonction du rapport de taille entre les deux populations.

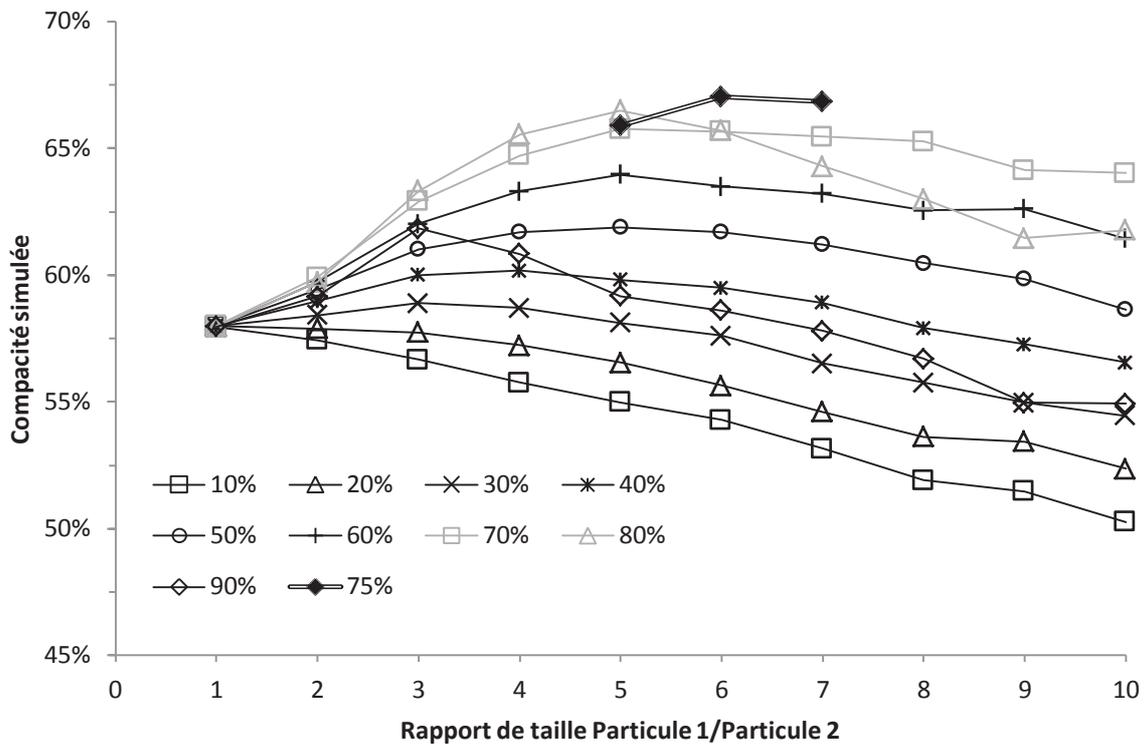


Figure C-12 : Résultats des simulations de compacité de mélanges bimodaux

Les valeurs de compacité ne sont cependant pas à prendre comme des valeurs fixes, sachant que cette dernière dépend grandement de la taille de la « boîte » de simulation par rapport à celle des particules. Cependant, il est ici possible de faire ressortir des mélanges binaires à réaliser, à partir des échantillons de charges disponibles au laboratoire, qui auraient des compacités relatives comparables entre le cas expérimental et le cas simulé.

L'article mentionné précédemment [126] démontre que, dans le cas d'un mélange binaire, le minimum de porosité est atteint pour un rapport de taille de 6 et une proportion volumique des « grosses » particules de 75 %. La paire de paramètres expérimentaux offrant la porosité la plus faible est assez voisine avec un rapport de taille de 5 pour un pourcentage volumique de 80 %. Une vérification par la simulation est tout de même intéressante, et est présentée dans le Tableau C-8. Les points simulés pour une fraction volumique de 75 % en « grosses » particules ont été placés sur la Figure C-12.

Tableau C-8: Simulation de compacités à partir des données de l'étude de Dias et al. [1]

Fraction Volume (%)	Rapport taille		
	5	6	7
70	65,75 %	65,66 %	65,45 %
75	65,90 %	67,05 %	66,85 %
80	66,50 %	65,71 %	64,29 %

Bien que les résultats soient tous relativement proches dans cet intervalle de paramètres (certains points étant même confondus), le couple fourni par Dias et al. [126] donne, en effet, la plus haute valeur de compacité, et donc la porosité minimale.

Les ATH disponibles ne permettent cependant pas de réaliser des mélanges avec un rapport de taille de 6, il sera donc nécessaire de choisir un couple d'échantillons s'approchant le plus possible du maximum de compacité simulée. Les ATH disponibles permettent la réalisation de mélanges avec un rapport de taille de 5.

La réalisation de mélanges réels, à partir des données obtenues par la simulation, est possible en utilisant des particules pouvant être représentées par des sphères, et dont les valeurs de diamètre moyen permettent de réaliser les mélanges avec les rapports de taille souhaités. Parmi les échantillons de poudre disponibles, fournis par Alteo, les grades SH100 ( $d_{50}=10\ \mu\text{m}$ ) et SH20 ( $d_{50}=2\ \mu\text{m}$ ) permettent de réaliser des mélanges avec un rapport de diamètres de 5, pouvant balayer des compacités entre 55 et 66 %, d'après les simulations. Cependant, on peut s'attendre à ce que les compacités expérimentales dévient des valeurs trouvées, les simulations ne prenant en compte que des formes pleines sphériques et ne considérant donc pas la porosité pouvant exister au sein des particules.

La réalisation de mélanges binaires, ainsi que le calcul de compacités expérimentales seront présentés dans la partie consacrée à la mise en place d'une méthode de compression et à la vérification de l'accord entre l'expérience et la simulation.

## 2. Texture des charges minérales

### 2.1 Surface spécifique et volume poreux

Comme précisé précédemment, les limites de la simulation peuvent être atteintes dans le cas de l'analyse de matériaux développant une texture poreuse. En effet, la simulation ne fait intervenir que des formes pleines. La compacité obtenue ne fait donc pas intervenir une possible porosité des particules. L'analyse par la méthode BET-BJH de plusieurs ATH permet de mettre en évidence la variation des paramètres de texture en lien avec certaines caractéristiques de l'échantillon (taille, forme...). Les ATH étudiées ont été fournies par Alteo (SH15, SH20, SH30N et SH100) et Martinswerk (OL-104 LEO).

Ces charges peuvent également être différenciées par leur méthode de préparation, à savoir les charges précipitées (OL-104 LEO, SH20 et SH100) et les charges préparées par broyage au jet de vapeur (SH15 et SH30N). Les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux de ces échantillons sont présentées Figure C-13.

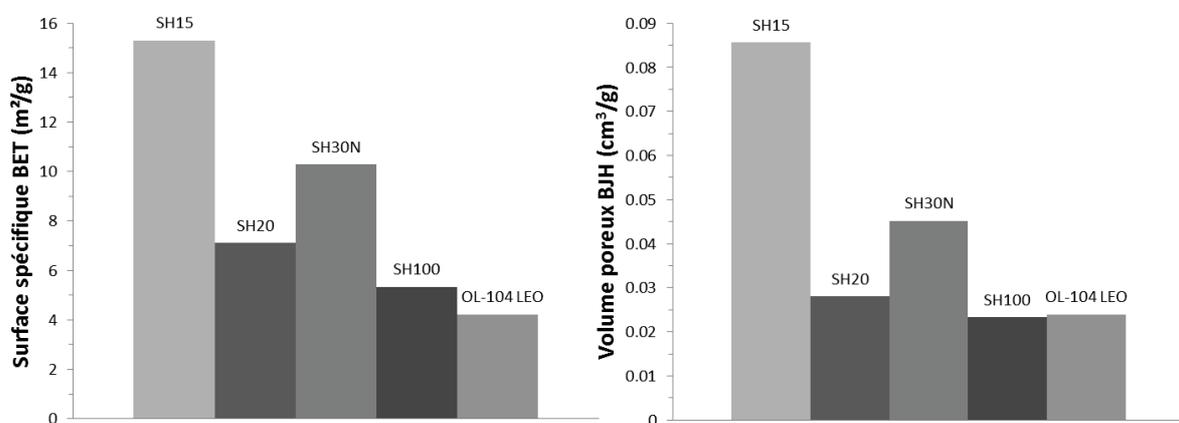


Figure C-13: Surface spécifique et volume poreux BET de différentes ATH

Les charges précipitées, possédant une forme mieux définie (pseudo-sphérique), développent une surface spécifique plus faible que les charges précipitées, de géométrie plus aléatoire. Un contrôle des tailles plus efficace dans le cadre de charges précipitées peut être une explication de la plus faible surface spécifique. Le broyage entraîne la formation de fragments de tailles variés et étend la granulométrie vers de plus petites tailles. La Figure C-14 présente les analyses de granulométrie laser des différentes ATH. Les charges précipitées de petite taille (SH20 et OL-104 LEO) présentent un unique pic, centré sur un diamètre moyen. La charge SH100 est décalée vers les plus hauts diamètres, probablement du fait de la présence d'agglomérats lors de l'analyse. Un pic situé au-delà de 500  $\mu\text{m}$  pourrait confirmer ceci, des particules de cette taille n'étant pas observées lors de l'analyse MEB de l'échantillon. Pour ce qui est des échantillons obtenus par broyage (SH15 et SH30N), un pic principal est observé, centré sur le diamètre moyen, ainsi qu'un second pic, apparaissant aux plus petits diamètres ( $<0,5 \mu\text{m}$ ). Ces pics sont absents des ATH préparées par précipitation et pourraient correspondre à des particules subbroyées.

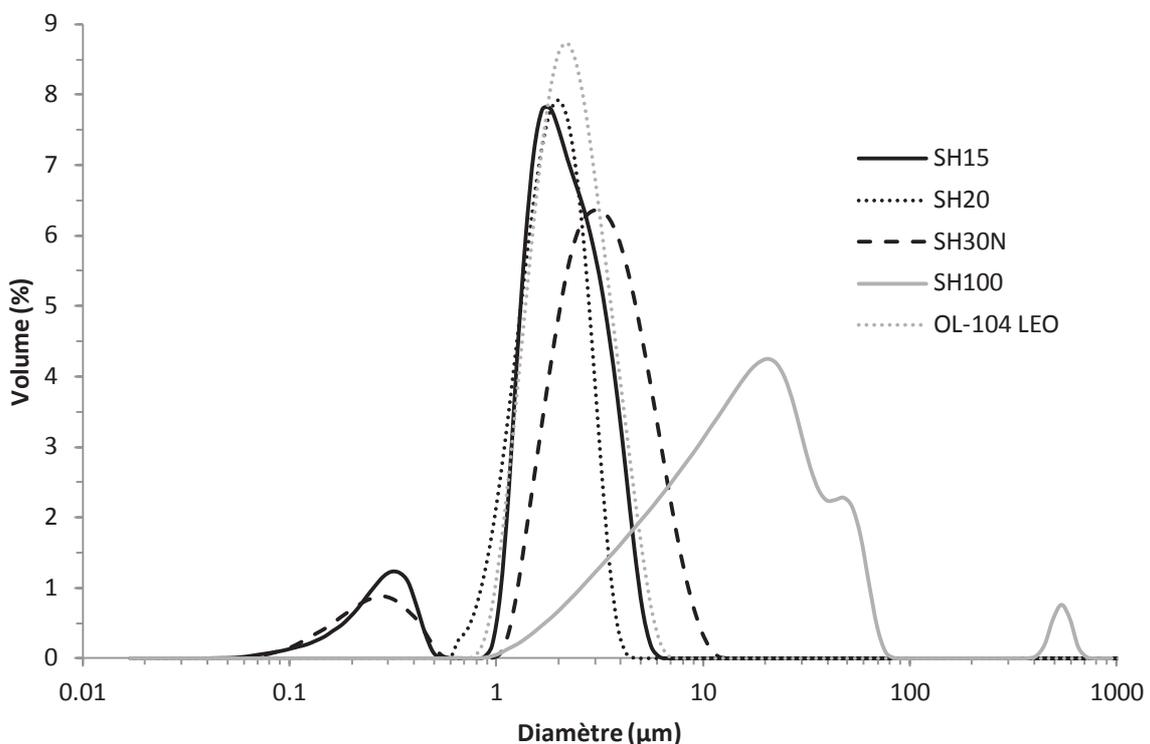


Figure C-14: Courbes granulométriques des différentes ATH

Pour ce qui est de la taille des particules des échantillons broyés, le SH15 ( $d_{50}=1,5 \mu\text{m}$ ) développe une surface spécifique de  $15,3 \text{ m}^2/\text{g}$  tandis que le SH30N ( $d_{50}=3 \mu\text{m}$ ) atteint  $10,3 \text{ m}^2/\text{g}$ . Pour les charges précipitées, la surface spécifique du SH20 ( $d_{50}=2 \mu\text{m}$ ) est de  $7,1 \text{ m}^2/\text{g}$  et celle du SH100 ( $d_{50}=10 \mu\text{m}$ ) est de  $5,3 \text{ m}^2/\text{g}$ . Seul l'OL-104 LEO ne suit pas la même tendance, et présente la plus faible des surfaces spécifiques ( $4,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bien qu'il s'agisse de la charge de plus petit diamètre moyen ( $d_{50}=0,6 \mu\text{m}$ ). Le fait que la mesure de granulométrie laser mette en évidence un faible indice de polydispersité (1,13) comparé aux autres échantillons, peut expliquer la valeur de la surface spécifique. L'indice de polydispersité (IDP) a été calculé à partir des mesures de granulométrie laser selon la formule  $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ . La taille et la forme des particules apparaissent plus homogènes pour l'échantillon Martinswerk.

Les valeurs de volumes poreux établis par la méthode BJH, suite à l'analyse de l'isotherme d'adsorption-désorption, suivent la même tendance que la surface spécifique, bien que la différence soit moins significative entre les échantillons précipités. Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'étape de broyage entraîne la fragmentation des charges, et possiblement l'ouverture d'une porosité de surface.

Soumises à un incendie, les ATH contenues dans un composite EVA vont se dégrader et former de l'alumine anhydre dans le cas où toute l'eau de structure est libérée. Cette libération d'eau entraîne également une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux, comme présenté Figure C-15. Les analyses ont été effectuées sur les différents échantillons d'ATH, préalablement déshydratés à 800 °C, afin d'éliminer toute l'eau présente.

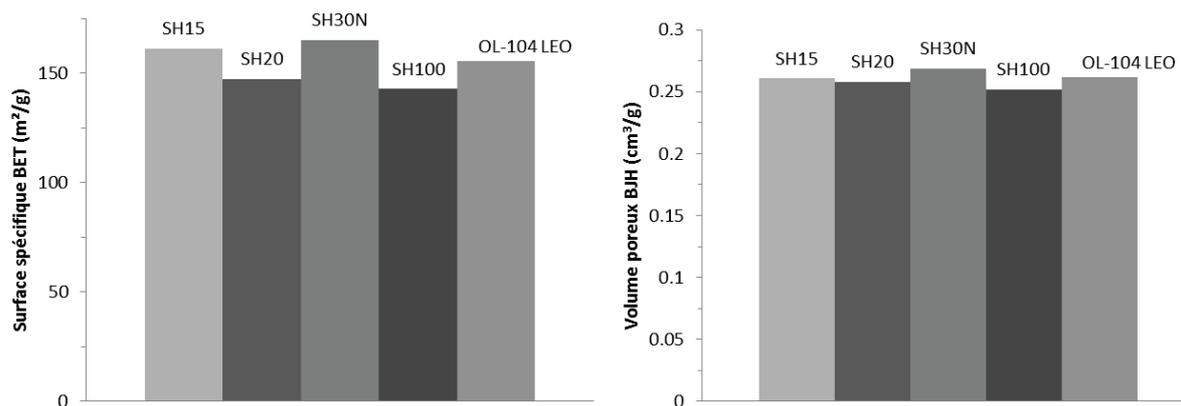


Figure C-15: Surface spécifique et volume poreux de différentes ATH chauffées à 800 °C

Bien que les valeurs de volume poreux soient semblables d'un échantillon d'alumine à l'autre, les différences de surfaces spécifiques, pour les échantillons Alteo, suivent le même ordre qu'à l'état ATH. Les charges préparées par broyage présentent des surfaces spécifiques plus importantes que les charges précipitées après départ de l'eau. Ceci est sans doute dû à la différence d'indices de polydispersité déjà soulignée dans le cas des charges sous forme ATH, et à la présence de fragments hétérogènes. Afin de préciser les analyses, il peut être intéressant d'étudier l'évolution de la texture des ATH en fonction de leur profil de dégradation thermique.

### 2.2 Evolution de la texture des ATH avec la température

Il avait été vu lors des essais précédents, que la libération d'eau des ATH créait de la porosité, et donc de la surface spécifique. Pour évaluer l'évolution de la texture des ATH (OL-104 LEO, SH15, SH30N et SH100), les charges ont été portées à différentes températures, correspondant à certains points de la décomposition thermique (Figure C-16). Les essais n'ont pas été effectués sur l'échantillon SH20.

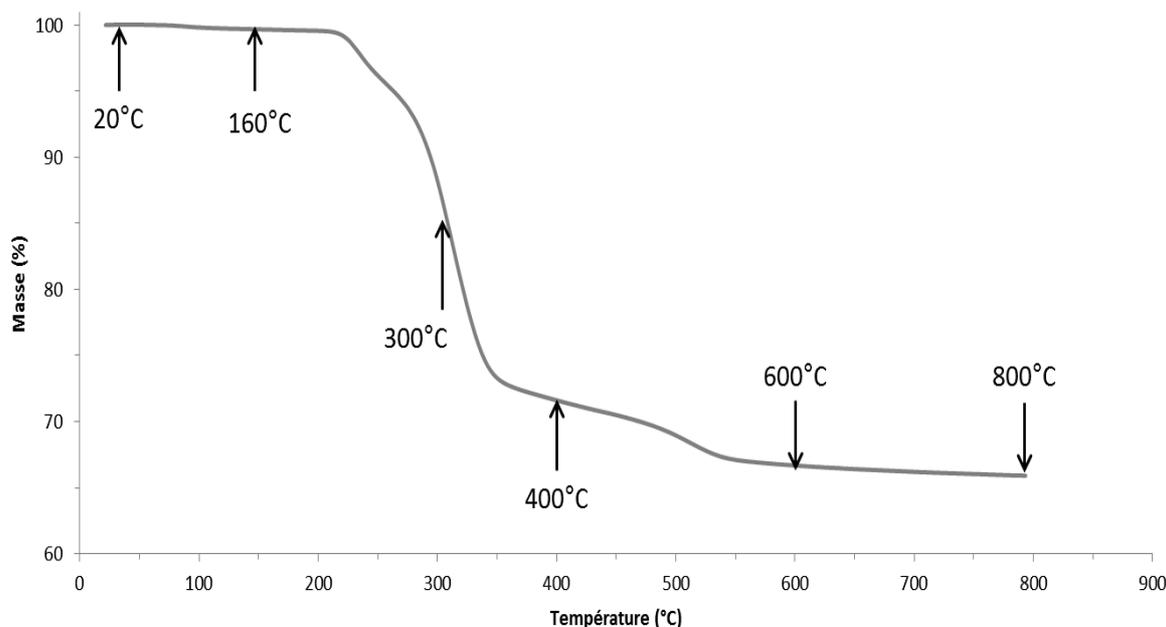


Figure C-16: Points d'intérêt de la décomposition thermique de l'ATH

Pour un meilleur contrôle de la température, les échantillons ont été préparés par ATG, avec une montée de 10 °C/min, afin d'atteindre les différentes températures, soit 160, 300, 400, 600 et 800 °C. Environ 500 mg de poudre ont été obtenus à chaque fois.

La comparaison a été faite sur des mesures de surface spécifique et volume poreux-BJH. Une analyse plus précise de la microporosité via la méthode Dubinin-Radushkevich (DR) était envisagée. Cependant, les basses pressions nécessaires à la mesure n'ont pas pu être atteintes lors de l'isotherme d'adsorption-désorption. Une optimisation des conditions expérimentales est envisagée afin de passer ce verrou. La microporosité des échantillons a donc été approchée par la méthode BJH, englobant toutes les tailles de pores inférieures à 5 nm.

Afin d'estimer les modifications de texture pouvant avoir lieu lors des montées en température, chaque échantillon préparé précédemment a tout d'abord été séché sous vide à 80 °C, afin d'éliminer l'eau adsorbée à la surface, puis analysé par la méthode BET. La méthode utilisée est un cycle d'adsorption-désorption de gaz selon la technique BJH. Cette méthode basée sur l'existence d'une condensation-décondensation capillaire dans les pores permet de déterminer le volume poreux présent dans les échantillons, ainsi que la surface spécifique. Les résultats sont présentés dans la Figure C-17.

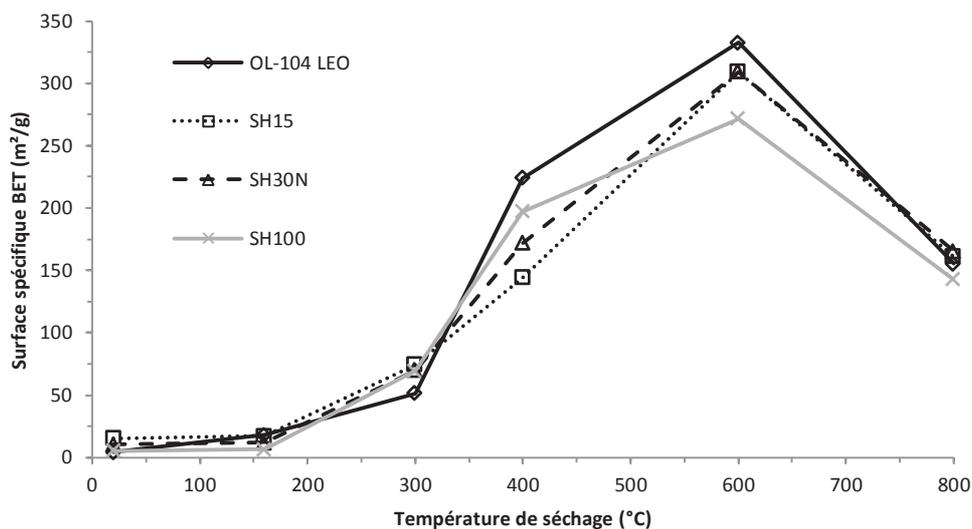


Figure C-17: Evolution de la surface spécifique des ATH en fonction de la température

Les résultats montrent qu'il semble exister un maximum pour chaque échantillon à 600 °C, suivi d'une diminution à 800 °C. En comparant ces mesures avec celles des échantillons obtenus des résidus de combustion au cône calorimètre, il est possible de situer ces derniers à une température proche de 700 °C, ce qui est en accord avec la température supposée à la surface de l'échantillon lors d'un test au cône calorimètre (Tableau C-9). Les échantillons de résidu de cône calorimètre ont été prélevés en plusieurs points de la plaque, afin d'obtenir des résultats représentatifs, puis séchés sous vide à 80 °C.

Tableau C-9: Mesure des surfaces spécifiques de résidus de combustion

Surface spécifique BET (m²/g)	SH15	SH30N	SH100	OL-104 LEO
ATH à 700 °C (estimation)	235,2	237,2	220,4	244,0
Résidu de cône calorimètre	244,6	239,1	221,9	259,4

Les ATH précipitées présentent une variation plus forte de surface spécifique lors de l'étape boehmite (400 °C). Cette variation est moins marquée dans le cas des ATH broyées, probablement due à une teneur initiale en boehmite plus importante. Les différences restent cependant peu importantes d'un échantillon à l'autre. Les comparaisons de libération du volume poreux seront en mesure de mettre en avant les différences de comportement entre les charges broyées et précipitées.

Les volumes poreux mesurés par la méthode BJH peuvent être ici déclinés en trois domaines, selon le diamètre des pores. La macroporosité comprend tous les diamètres supérieurs à 50 nm, la mésoporosité comprend l'intervalle de diamètres entre 5 et 50 nm, la microporosité correspond aux diamètres de pores inférieurs à 5 nm. Ces domaines sont un peu différents de la classification IUPAC [185], avec ici un domaine de microporosité un peu plus étendu. Le domaine microporeux est en fait défini, par le classement IUPAC, pour des pores inférieurs à 2 nm de diamètre. La Figure C-18 présente les évolutions des volumes poreux pour chaque ATH étudiée.

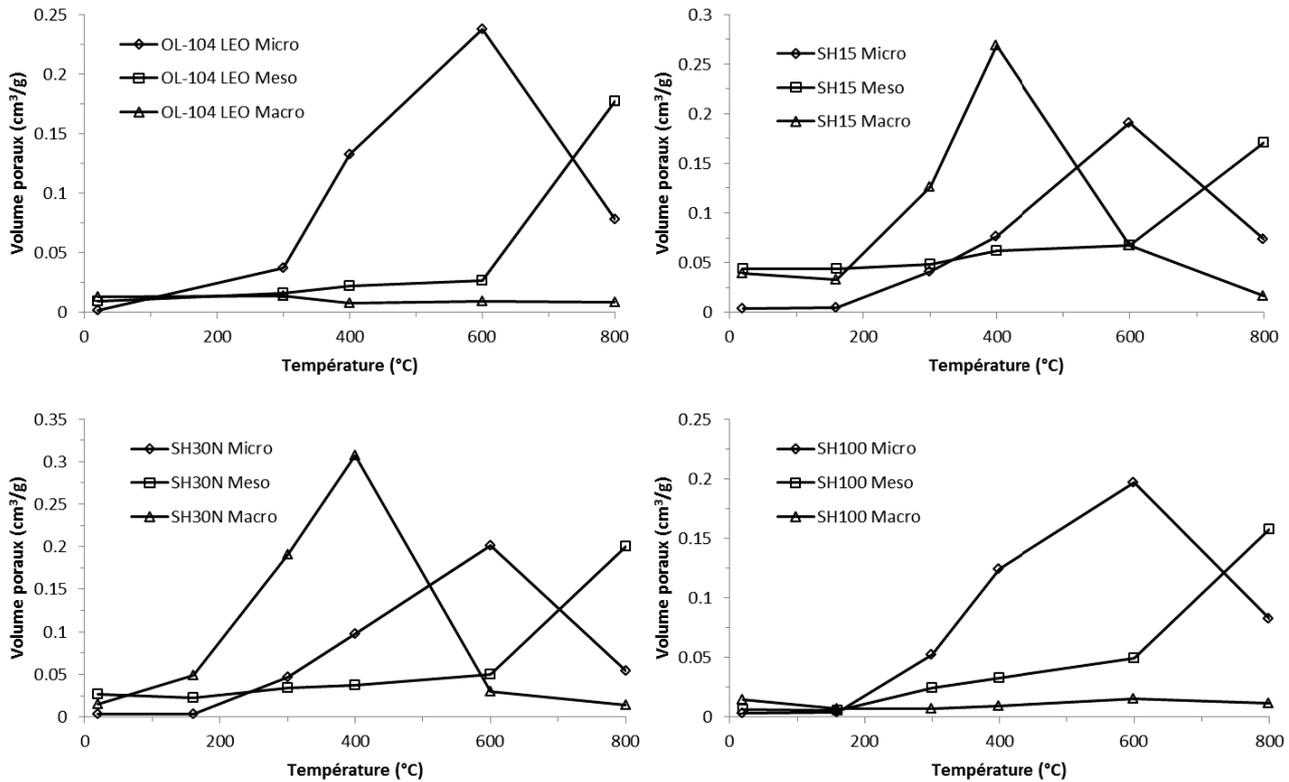


Figure C-18: Porosité des ATH en fonction de la température

La majorité des évolutions de porosité sont semblables d'un échantillon à l'autre. On observe à 800 °C une diminution nette de la microporosité, accompagnée d'une augmentation de la mésoporosité. Cette variation entraîne le changement de surface spécifique observé précédemment, correspondant à la diminution de l'accessibilité des micropores avec l'augmentation de température.

Pour le SH15 et le SH30N, une augmentation de la macroporosité à 400 °C est visible, qui disparaît ensuite, à partir de 600 °C. Cette observation n'est présente que pour les échantillons préparés par broyage au jet de vapeur.

Il est suggéré comme hypothèse que l'ouverture de macroporosité à 400 °C, après la première étape de dégradation de l'ATH, pourrait modifier ou ralentir la cinétique de décomposition du polymère ou la vitesse de dégagement des gaz inflammables. En effet, il a été montré par Anguy et al. [186] que l'augmentation de la porosité ouverte d'un matériau augmente également la perméabilité de ce dernier. Selon la loi de Darcy, la vitesse d'un fluide lors de la traversée d'un milieu poreux est fonction de la viscosité du fluide, mais également de la perméabilité du milieu [187]. Bien que la loi s'applique normalement à un milieu poreux, homogène et isotrope, elle pourrait permettre d'expliquer les différences de cinétiques de dégagement des gaz entre une ATH de base, et sa version déshydratée. Dans tous les cas, la porosité d'un échantillon dépend grandement de son processus de dégradation thermique.

## II. Etude du comportement au feu

### 1. Essais au cône calorimètre

#### 1.1 Composites EVA/ATH

Dans un premier temps, des composites EVA chargés avec uniquement de l'ATH ont été testés, du point de vue du comportement au feu. Le taux de charge est fixé à 60 % en masse. Les différents composites ont été préparés par extrusion, puis mis en forme par injection. Des plaques de 100x100x40 mm<sup>3</sup> ont été réalisées, nécessaires à l'expérimentation au cône calorimètre. Les ATH utilisées sont le SH15, le SH20, le SH100 et le SH30N (Alteo), ainsi que l'OL-104 LEO (Martinswerk). Comme précisé précédemment, des mélanges SH20/SH100 ont également été incorporés dans l'EVA, en fonction des estimations de compacité effectuées par simulation. Trois mélanges SH20/SH100 ont été choisis, avec des rapports massiques de 90/10, 50/50 et 20/80, correspondant respectivement aux proportions massiques de 54 %/6 %, 30 %/30 % et 12 %/48 %. Les formulations, ainsi que les taux de charge respectifs, sont regroupés dans le Tableau C-10. La matrice EVA vierge a été testée, en tant que référence.

Tableau C-10: Formulations de composites EVA/ATH

Formulation	EVA (wt%)	SH15 (wt%)	SH20 (wt%)	SH100 (wt%)	SH30N (wt%)	OL-104 (wt%)
60%SH15	40	60	-	-	-	-
60%SH20	40	-	60	-	-	-
60%SH100	40	-	-	60	-	-
60%SH30N	40	-	-	-	60	-
60%OL-104 LEO	40	-	-	-	-	60
54%SH20/6%SH100	40	-	54	6	-	-
30%SH20/30%SH100	40	-	30	30	-	-
12%SH20/48%SH100	40	-	12	48	-	-
EVA	100	-	-	-	-	-

Les essais au cône calorimètre ont été réalisés avec une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>. Les courbes HRR et de perte de masse des composites contenant les ATH seules sont représentées dans la Figure C-19. Les résultats sont regroupés dans le Tableau C-11, en faisant une distinction entre les deux pics principaux observés sur les courbes de débit calorifique (pHRR1 et pHRR2). Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

pHRR2 correspond à l'éventuel pic apparaissant lors de la fissuration de la couche barrière, avant la diminution de débit calorifique précédant l'extinction de la flamme. La perte de masse maximale atteinte a été estimée par calcul, en se basant sur le taux de charge de chaque échantillon, ainsi que les pertes de masse des différents constituants, mesurées en ATG. Le calcul utilisé peut également être appliqué aux autres formulations présentées dans le manuscrit.

Perte de masse estimée

$$\begin{aligned}
 &= [(Perte\ de\ masse_{ATG\ EVA}) \times wt\%_{EVA}] \\
 &+ [(Perte\ de\ masse_{ATG\ Charge1}) \times wt\%_{Charge1}] \\
 &+ [(Perte\ de\ masse_{ATG\ Charge2}) \times wt\%_{Charge2}]
 \end{aligned}$$

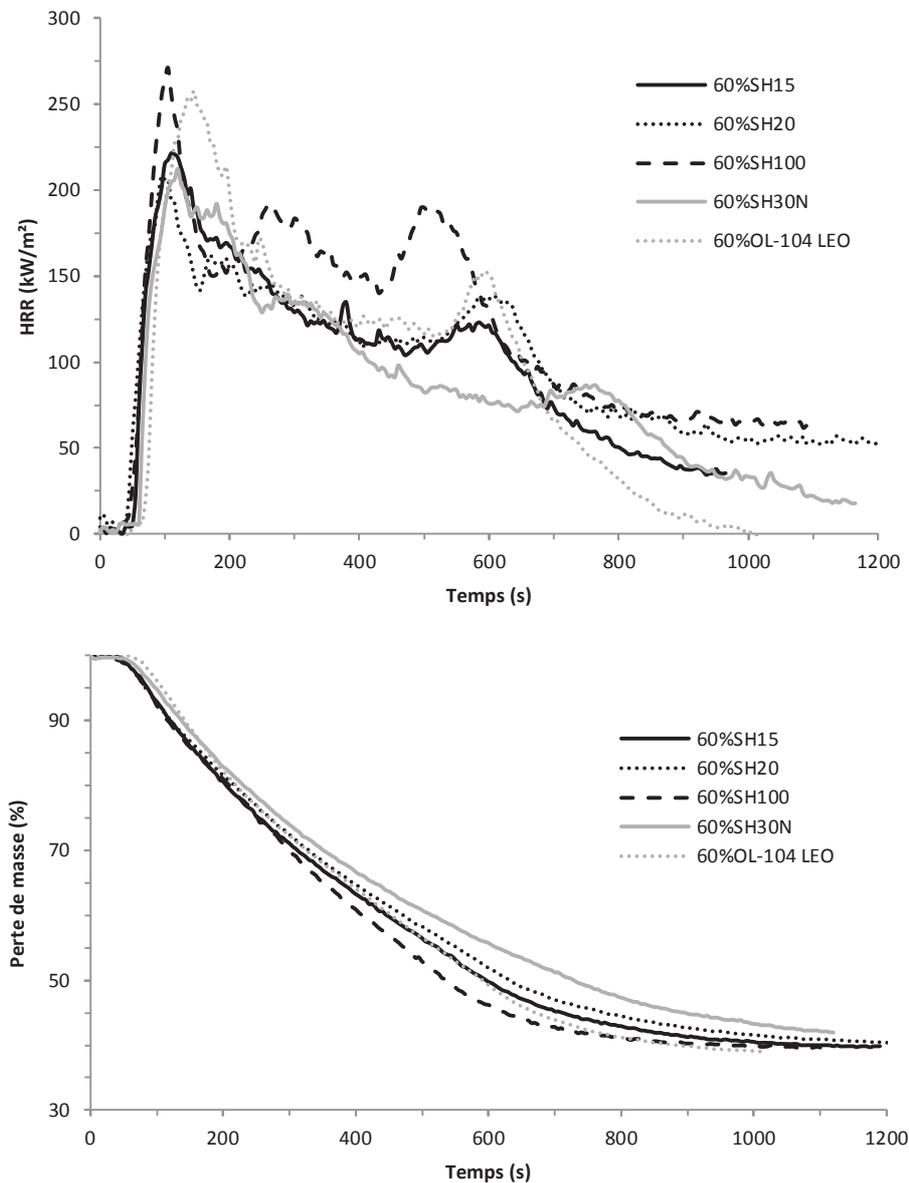


Figure C-19: Courbes HRR (en haut)-Perte de masse (en bas) des composites EVA/ATH (systèmes monomodaux)

Tableau C-11: Résultats des essais au cône calorimètre des composites EVA/ATH (systèmes monomodaux)

	TTI (s)	pHRR1 (kW/m <sup>2</sup> )	tpHRR1 (s)	pHRR2 (kW/m <sup>2</sup> )	tpHRR2 (s)	Δt (s) (tpHRR2 - tpHRR1)	THR (kJ/g)	Perte de masse expérimentale (%)	Perte de masse estimée (%)
<b>60%SH15</b>	49	221,4	110	123,6	580	470	15,0	59,6	60,9
<b>60%SH20</b>	43	208,0	102	137,8	540	438	15,9	59,6	60,5
<b>60%SH100</b>	40	271,0	105	191,0	445	340	17,6	60,4	60,7
<b>60%SH30N</b>	57	212,3	125	104,8	657	532	14,0	58,0	60,7
<b>60%OL-104 LEO</b>	64	257,4	140	160,5	545	405	14,1	60,1	60,5
<b>EVA</b>	37	810,2	230	/	/	/	43,3	100	100

Les courbes de débit calorifique (HRR) présentent toutes au moins deux pics distincts, représentant les phénomènes ayant lieu lors de l'essai au feu. Le premier pic (pHRR1), le plus intense, correspond à l'énergie dégagée lors de la période d'ignition du matériau, son intensité varie en fonction de l'efficacité de la charge minérale ATH.

L'intensité et la position dans le temps du second pic (pHRR2) sont liées à l'efficacité de l'effet barrière. Cet effet est dû à la formation d'une couche protectrice à la surface du matériau en décomposition, plus ou moins structurée.

Une hypothèse est que l'apparition de ce second pic correspond à la fissuration de la couche barrière, et donc à la libération de l'énergie thermique produite par la combustion de composés retenus sous la couche [44]. La granulométrie et le facteur de forme semblent être des paramètres importants en ce qui concerne la résistance et le caractère cohésif de la couche barrière. Pour des ATH de forme pseudo-sphérique, la charge la plus grosse (SH100 de 10  $\mu\text{m}$ ) possède le plus haut pHRR1 (271,0 kW/m<sup>2</sup>) ainsi que le plus grand pHRR2 (191,0 kW/m<sup>2</sup>). Un pic intermédiaire est également présent, mettant en évidence une mauvaise stabilité de la couche barrière formée. L'utilisation d'une charge plus petite (SH20 de 2  $\mu\text{m}$ ) permet d'améliorer grandement les performances au feu en diminuant les deux pHRR (respectivement 208,0 et 137,8 kW/m<sup>2</sup>).

Le pHRR2 de l'échantillon chargé en SH20 est également retardé d'environ 100 s, par rapport à celui de l'échantillon chargé en SH100. Les ATH préparées par broyage par jet de vapeur (SH15 et SH30N) n'apportent pas une amélioration significative du pHRR1 par rapport aux charges précipitées. Cependant, les pHRR2 apparaissent plus tardivement et sont plus faibles. Cette observation traduit la mise en place d'une structure barrière plus stable. L'effet barrière est plus important pour le composite chargé à 60 % avec le SH30N, présentant le plus faible pHRR2 (104,8 kW/m<sup>2</sup>). De plus, la différence entre la perte de masse mesurée au cône calorimètre (58,0 %) et la perte de masse estimée par ATG (60,7 %) est la plus importante de la liste des échantillons. La quantité de polymère résiduel en fin d'essai est plus grande, traduisant un comportement au feu plus efficace.

L'échantillon chargé avec l'OL-104 LEO correspond à la courbe de débit calorifique la moins performante, parmi les charges de petite taille. Le pHRR1 atteint une valeur de 257,4 kW/m<sup>2</sup> et le pHRR2 est de 160,5 kW/m<sup>2</sup>. La couche barrière formée se montre très instable, s'écroulant sur elle-même au cours des essais au feu. Les courbes de perte de masse montrent des profils très semblables, bien qu'une stabilité plus importante semble exister pour l'échantillon chargé avec le SH30N. La perte de masse la plus rapide semble être liée à l'EVA chargé avec le SH100.

En ce qui concerne les formulations réalisées à partir de mélanges bimodaux de SH20 et SH100, les résultats sont présentés sur la Figure C-20 et dans le Tableau C-12. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

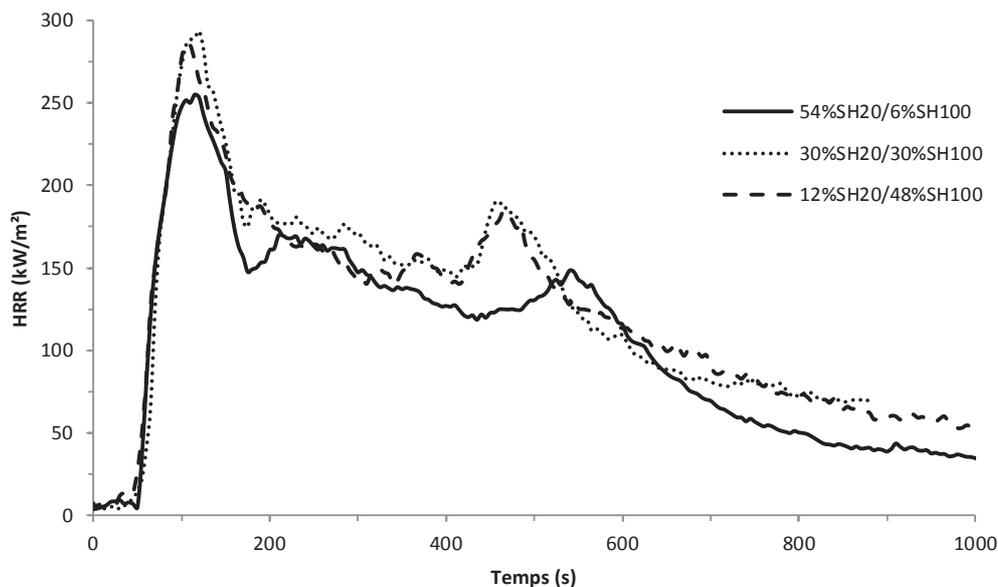


Figure C-20: Courbes HRR des composites EVA/ATH (systèmes bimodaux)

Tableau C-12: Résultats des essais au cône calorimètre des composites EVA/ATH (systèmes bimodaux)

	TTI (s)	pHRR1 (kW/m <sup>2</sup> )	tpHRR1 (s)	pHRR2 (kW/m <sup>2</sup> )	tpHRR2 (s)	Δt (s) (tpHRR2-tpHRR1)	THR (kJ/g)	Perte de masse (%)	Perte de masse estimée (%)
<b>60%SH20</b>	43	208,0	102	137,8	540	438	15,9	59,6	60,5
<b>54%SH20/6%SH100</b>	45	251,1	117	151,6	530	413	15,8	59,7	60,9
<b>30%SH20/30%SH100</b>	50	276,6	102	178,2	492	390	15,8	58,9	60,5
<b>12%SH20/48%SH100</b>	46	282,0	97	183,1	467	370	15,2	59,4	60,5

Les résultats confirment que la présence de particules de plus petite taille améliore le comportement au feu des composites. En effet, la formulation 54%SH20/6%SH100, contenant la plus grande quantité de petites particules, présente le pHRR1 et le pHRR2 les plus faibles. Ces essais montrent également que la présence d'une faible quantité de particules de 10 μm dans le mélange détériore le comportement au feu, comparé à la formulation 60%SH20. L'utilisation d'un système monomodal de faible d<sub>50</sub> semble être plus pertinente. Dans tous les cas présentés précédemment, la couche barrière formée lors du feu ne présente pas d'expansion et semble être simplement constituée de l'agencement des particules minérales les unes par rapport aux autres. De ce fait, les résidus récupérés en fin d'essais sont constitués d'une couche fine et très friable, comme présenté dans la Figure C-21.

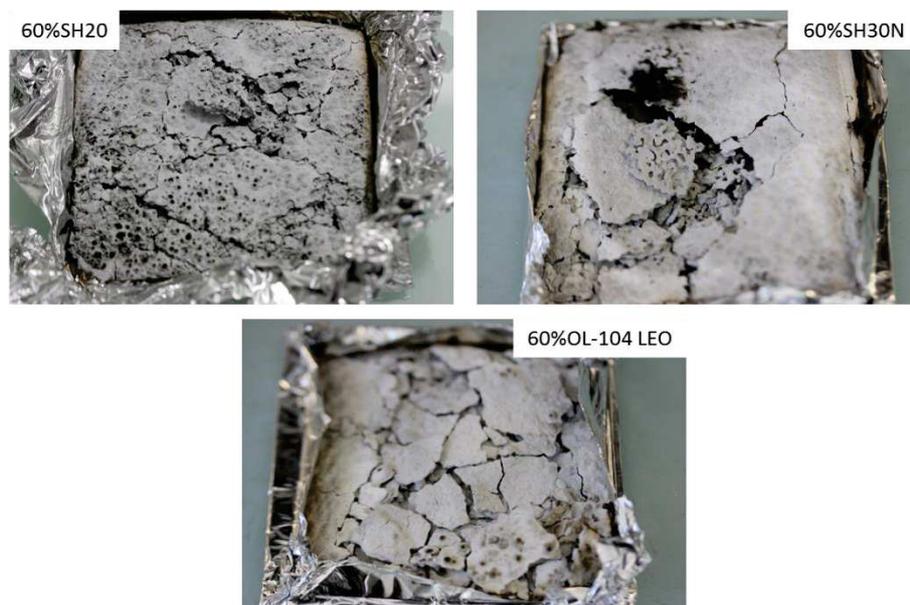


Figure C-21: Exemples de résidus de combustion d'échantillons chargés à 60 % en ATH

### 1.2 Composites EVA/ATH/Charge à base de silice

Du fait de la formation de structures fragiles, il semble que l'effet barrière présent dans le cas de composites contenant uniquement de l'ATH soit limité. C'est pourquoi des formulations contenant une ATH de base (SH20) et des agents de synergie à base de silice ont été préparées. Le but est ici d'entraîner une expansion de la couche barrière formée lors de la réaction au feu, et ainsi apporter une protection supplémentaire. Des billes de silice de 0,6µm ont été choisies (Sidistar® T-120 de Martinswerk), ainsi que de la diatomite broyée issue d'une carrière située en Ardèche (montagne d'Andance). Une partie de la diatomite a été calcinée à 1000 °C, et sera également introduite dans une formulation.

La liste des formulations, réalisées par extrusion puis mises en forme par le biais d'une presse à injecter, est présentée dans le Tableau C-13. Du fait d'une importante densité apparente, la formulation contenant uniquement de la diatomite n'a pas pu être chargée à 60 %. Les limites du procédé d'extrusion disponible au laboratoire ont permis d'atteindre un taux de charge de 45 % en masse.

Tableau C-13: Formulations de composites EVA/ATH/Charge à base de silice

Formulation	EVA (wt%)	SH20 (wt%)	Sidistar® T-120 (wt%)	Diatomite broyée (wt%)	Diatomite broyée et calcinée (wt%)
50%SH20/10%Si	40	50	10	-	-
50%SH20/10%DiatCal	40	50	-	-	10
55%SH20/5%Diat	40	55	-	5	-
50%SH20/10%Diat	40	50	-	10	-
45%SH20/15%Diat	40	45	-	15	-
45%Diat	40	-	-	45	-

### C. Cohésion et résistance de la couche barrière lors d'essais au feu

Les essais au cône calorimètre ont été réalisés avec une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>. Les courbes HRR sont présentées dans la Figure C-22, et les résultats sont regroupés dans le Tableau C-14. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

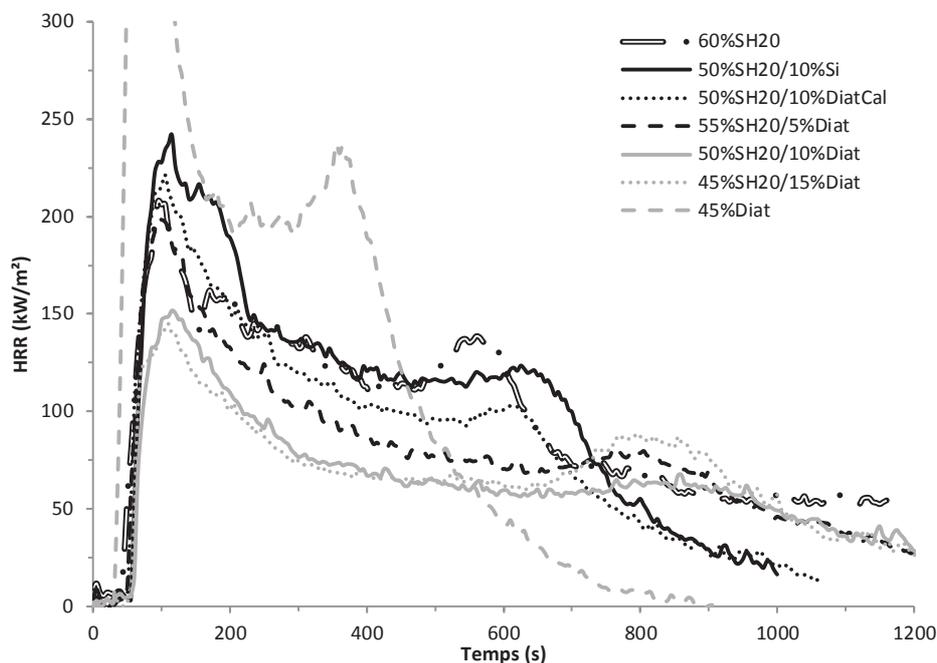


Figure C-22: Courbes HRR des composites EVA/ATH/Charge à base de silice

Tableau C-14: Résultats des essais au cône calorimètre des composites EVA/ATH/Charge à base de silice

	TTI (s)	pHRR1 (kW/m <sup>2</sup> )	tpHRR1 (s)	pHRR2 (kW/m <sup>2</sup> )	tpHRR2 (s)	Δt (s) (tpHRR2-tpHRR1)	THR (kJ/g)	Perte de masse (%)	Perte de masse estimée (%)
<b>50%SH20/10%Si</b>	54	242,0	125	104,1	652	527	14,34	58,4	57,6
<b>50%SH20/10%DiatCal</b>	56	221,4	100	91,7	701	601	12,99	57,8	57,7
<b>55%SH20/5%Diat</b>	46	198,5	92	87,1	742	650	15,06	57,7	59,0
<b>50%SH20/10%Diat</b>	54	151,8	112	66,7	832	720	11,33	50,6	57,8
<b>45%SH20/15%Diat</b>	54	144,9	107	87,9	747	640	12,18	47,6	56,0
<b>45%Diat</b>	29	668,0	80	237,4	355	275	23,40	53,5	54,7

Sans ATH, la formulation 45%Diat ne permet pas d'atteindre de bonnes performances de retard au feu. La valeur de pHRR1 atteint environ 670 kW/m<sup>2</sup>, et le temps d'ignition est proche de 30 s. La présence d'ATH semble donc essentielle afin d'obtenir une efficacité de retard au feu. Cependant, la diminution du débit calorifique suite au pHRR1, ainsi que l'apparition d'un second pHRR par la suite, confirme la mise en place d'un effet barrière.

La présence d'ATH dans les autres cas permet de diminuer de façon significative le pHRR1. Les formulations 50%SH20/10%DiatCal et 55%SH20/5%Diat présentent un pHRR1 équivalent à celui obtenu pour la formulation 60%SH20. Cependant, les pHRR2 atteignent des valeurs inférieures à 100 kW/m<sup>2</sup>, mettant en évidence la mise en place d'une couche barrière plus résistante. La formulation 50%SH20/10%Si présente également une couche légèrement cohésive (pHRR2 d'environ 100 kW/m<sup>2</sup>), mais un pHRR1 plus élevé (240 kW/m<sup>2</sup>) en comparaison avec la formulation 60%SH20. Toutes les formulations étudiées forment un résidu structuré en fin d'essai, proche d'une mousse solide (Figure C-23).

### C. Cohésion et résistance de la couche barrière lors d'essais au feu

Cette structure est moins développée dans le cas des échantillons 50%SH20/10%Si et 50%SH20/10%DiatCal, associée à un gonflement moins important lors des essais au cône calorimètre. Le gonflement est de 1 à 1,5 mm pour ces deux échantillons, tandis qu'il peut atteindre 3 à 4 mm dans le cas de l'échantillon 45%SH20/15%Diat.

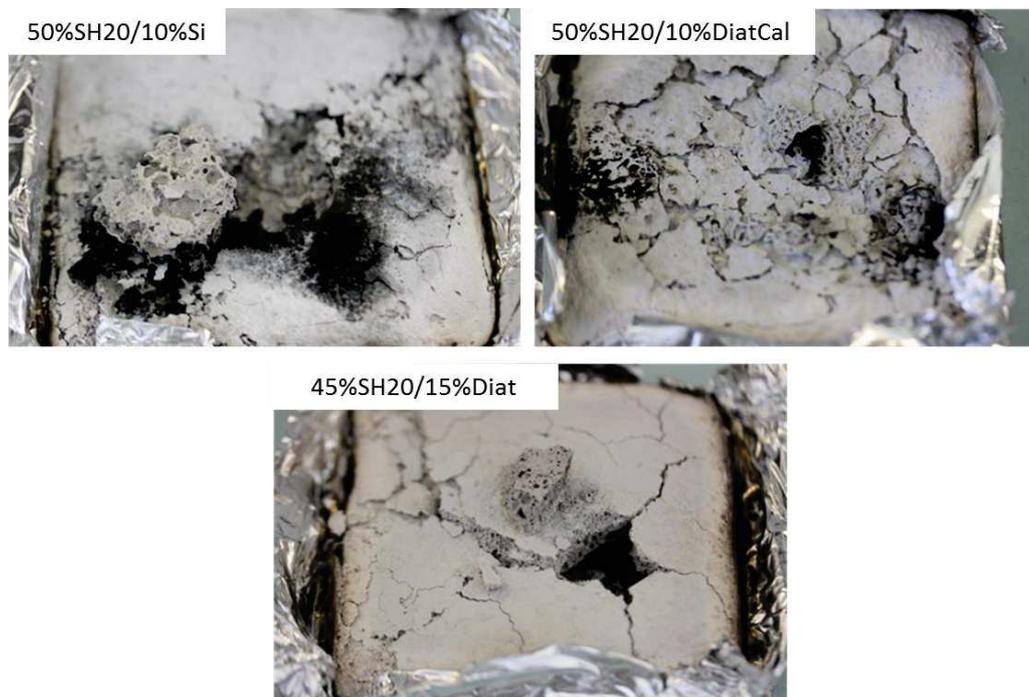


Figure C-23: Exemples de résidus de combustion d'échantillons contenant des charges à base de silice

Avec 10 % de diatomite brute, le pHRR1 est diminué jusqu'à 150 kW/m<sup>2</sup>, et jusqu'à 145 kW/m<sup>2</sup> avec 15 % de cette charge. Cependant, l'effet barrière semble également plus efficace avec 10 % de diatomite, dans le sens où le pHRR2 est le plus faible (66 kW/m<sup>2</sup>). Visuellement, l'expansion est plus intense dans le cas de l'échantillon 45%SH20/15%Diat durant l'essai au cône calorimètre, bien que la fissuration de la couche barrière apparaît plus tôt que pour la formulation 50%SH20/10%Diat. Une hypothèse serait que les gaz de pyrolyse soient retenus plus longtemps sous la surface en combustion, du fait d'une structure plus résistante. Ceci aurait pour effet d'augmenter la pression exercée sur cette couche. Donc, bien que la couche barrière paraisse être plus résistante, une pression de gaz plus élevée semble forcer la fissuration, conduisant à un pHRR2 apparaissant plus tôt.

Il peut être remarqué que les formulations conduisant à un plus fort gonflement (formulations avec 5 %, 10 % et 15 % de diatomite) présentent également un plus grand écart entre la perte de masse mesurée au cône, et celle estimée d'après les thermogrammes ATG de chaque constituant. Cet écart augmente avec le taux de diatomite, atteignant 1,3 % avec 5 % de diatomite, 7,2 % avec 10 % de diatomite et 8,4 % dans le cas de la formulation contenant 15 % de diatomite. Du fait de ces observations, il peut être suggéré que la formation d'une structure expansée durant un essai au feu empêche la dégradation complète du polymère.

## 2. Caractérisation de l'effet barrière

### 2.1 Mise en place et action de l'effet barrière

Les courbes obtenues au cône calorimètre permettent d'estimer l'efficacité de l'effet barrière [20]. Dans la majorité des cas, l'effet barrière est visible directement sur la courbe, du fait de la présence d'un profil à deux pics séparés [44]. Ce type de courbe peut être divisé en trois domaines distincts, relatifs au comportement des charges constituant la couche protectrice (Figure C-24).

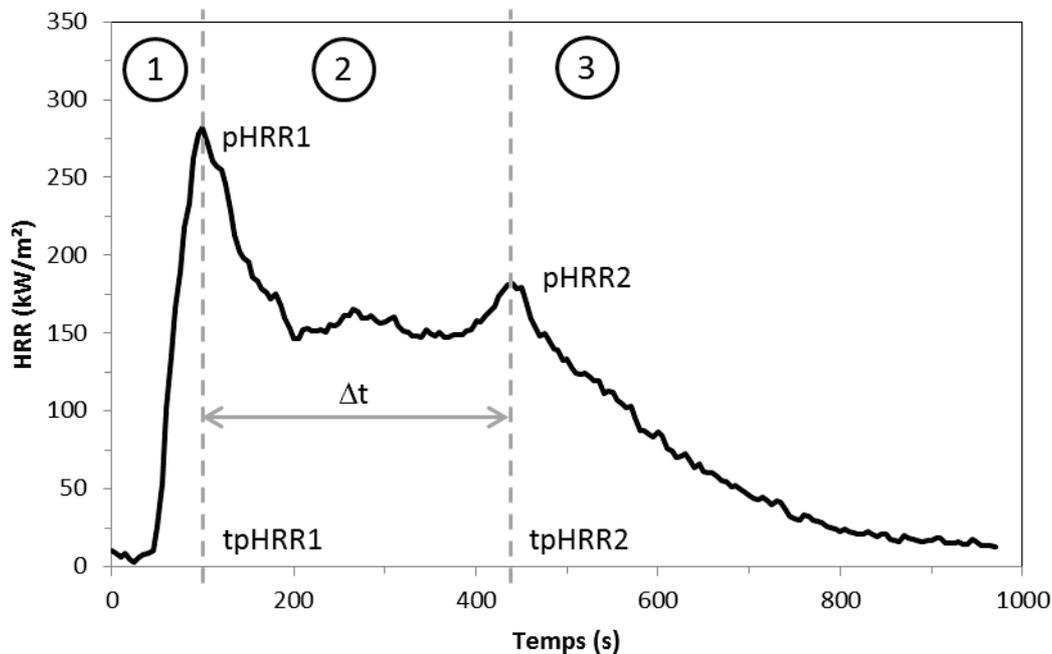


Figure C-24: Délimitation des parties d'une courbe HRR (exemple 60%SH100)

Durant la partie 1, le flux thermique entraîne la dégradation du polymère, conduisant à son ablation progressive. Les molécules issues de la décomposition thermique forment alors une atmosphère pouvant s'enflammer par ignition forcée (étincelle ou arc électrique). Après l'ignition, le débit calorifique (ou HRR) augmente tandis que la flamme s'autoalimente par dégradation de la surface exposée de l'échantillon. Au fur et à mesure que la quantité de matière inflammable diminue, les charges présentes dans le composite s'accumulent à la surface, formant une barrière protectrice. La mise en place d'une couche barrière relativement stable est représentée par une décroissance du HRR après le maximum de débit calorifique. Ce maximum (pHRR1) correspond à un temps noté tpHRR1.

Une fois mise en place, la couche barrière va protéger le polymère sous-jacent en limitant la diffusion de l'oxygène, le flux thermique, ainsi que le départ de molécules inflammables. Ceci est représenté par la partie 2 de la courbe HRR. Les gaz de décomposition s'accumulent sous la couche barrière, exerçant une pression tandis que la décomposition se poursuit, mais de façon ralentie.

La fin d'action de l'effet barrière est représentée par la fissuration de la couche mise en place, provoquant la libération des gaz retenus par cette dernière. Cet effet se traduit par l'apparition d'un second pic de débit calorifique (pHRR2) au temps tpHRR2. Le pHRR2 marque la séparation avec la partie 3 de la courbe de débit calorifique, correspondant à la fin de l'effet barrière et la décroissance progressive du HRR jusqu'à l'extinction de la flamme. L'écart entre les deux pHRR est représenté par la différence entre leurs temps d'apparition, notée  $\Delta t$ .

## 2.2 Estimation de l'efficacité de l'effet barrière

Au cours de l'essai au cône calorimètre, l'apparition du second pHRR correspond à la fissuration de la couche barrière, visible à l'échelle macroscopique. Un point intéressant est la relation entre le temps d'apparition du pHRR2 et son intensité. Nous avons constaté que plus le pHRR2 est retardé et plus l'intensité de ce pic sera faible. La Figure C-25 représente la relation entre la différence d'apparition des deux pHRR ( $\Delta t$ ) et l'intensité du pHRR2 pour chaque échantillon analysé précédemment au cône calorimètre.

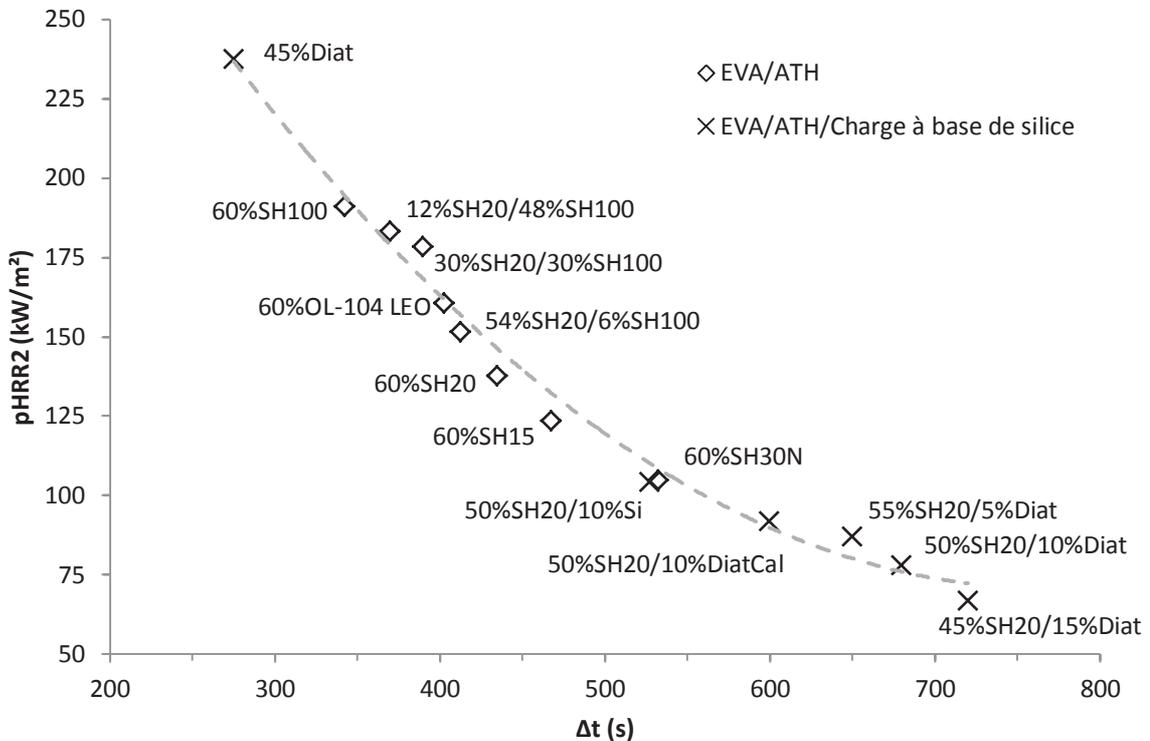


Figure C-25: Relation entre pHRR2 et l'écart entre pHRR1 et pHRR2 ( $\Delta t$ )

Pour un  $\Delta t$  entre 300 et 500 s, l'évolution de pHRR2 semble relativement linéaire, et correspond aux formulations contenant uniquement de l'ATH. pHRR2 est réduit de 60 kW/m<sup>2</sup> si le pic est retardé de 100 s. Sauf pour la formulation contenant uniquement de la diatomite (45%Diat), les composites contenant des charges à base de silice présentent un pHRR2 plus tardif et moins intense. Pour cette catégorie d'échantillons, pHRR2 est réduit de 25 kW/m<sup>2</sup> si le pic est retardé de 100 s.

Il est proposé que la résistance de la couche minérale soit conditionnée par la compacité des particules en surface du résidu. Une observation MEB du résidu de combustion d'un échantillon conduisant à un faible effet barrière (formulation 60%SH100) présente des espaces entre les particules, et une couche barrière apparemment peu compacte. Le résidu d'une formulation conduisant à un effet barrière plus efficace (formulation 55%ATH/5%Diat) semble être plus compact, avec de petites particules remplissant les espaces entre les plus grosses. Les images MEB de ces échantillons sont présentées sur la Figure C-26.

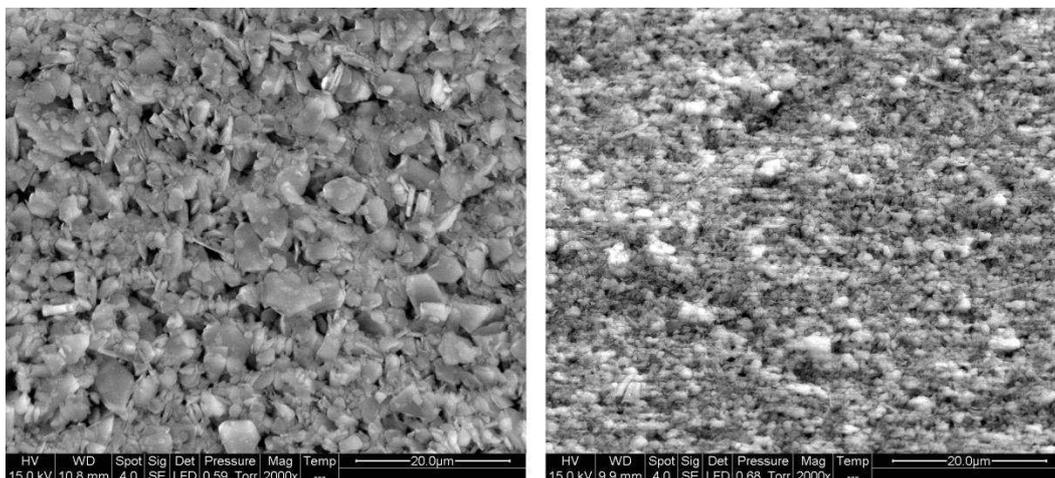


Figure C-26: Surface des résidus de combustion des formulations 60%SH100 (gauche) et 55%ATH/5%Diat (droite)

### III. Influence des propriétés mécaniques des résidus de combustion sur l'efficacité de l'effet barrière

#### 1. Validité de la méthode de compression

##### 1.1 Reproductibilité de la méthode

Un des principaux aspects permettant de s'assurer de la validité de la méthode est le fait qu'elle soit reproductible, autant dans les courbes de compression obtenues que par rapport aux paramètres des échantillons finaux (épaisseur, masse...).

Une ATH de référence (SH20) a été utilisée lors de ces essais. Une masse constante a été introduite à chaque fois, correspondant à un remplissage correct de la cellule et d'une valeur d'environ 8 g. Dans un premier temps, une série de compressions a été réalisée à la même vitesse (descente de 1 mm/min) et limitée à la même force maximale du piston (10 kN). Les courbes de compression brutes obtenues sont présentées sur la Figure C-27.

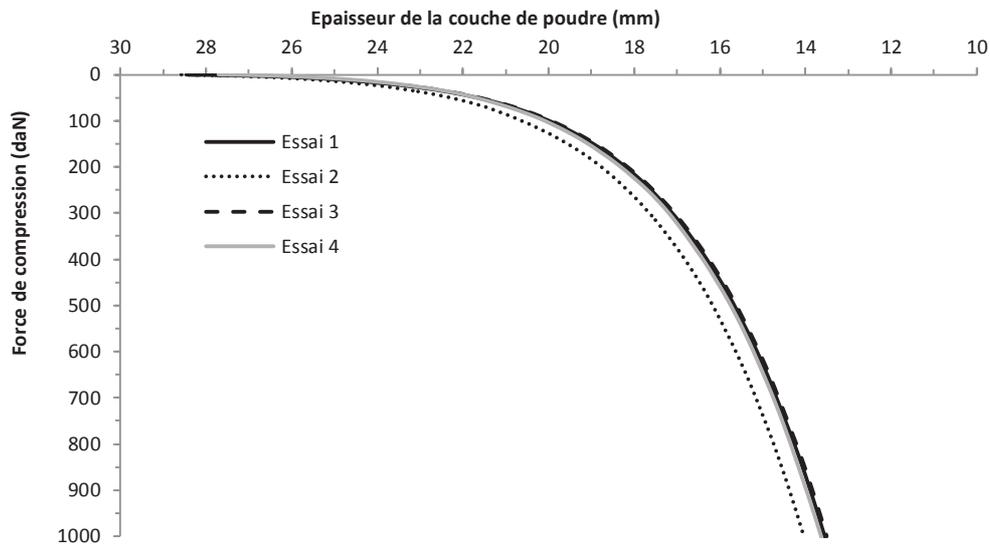


Figure C-27: Essais de reproductibilité de la méthode de compression

Les courbes, réalisées avec des échantillons de masse semblable (entre 7,9 et 8,1 g d'ATH), présentent un aspect proche et se superposent presque. Un détail à retenir par rapport à l'utilisation de ce type de courbe est qu'elle est liée à un type d'échantillon en particulier (ici le SH20), et ne s'applique que par rapport à cet échantillon. Bien que la reproductibilité semble être acquise dans le cas utilisé en exemple, il sera nécessaire de contrôler celle-ci pour chaque série d'essais.

Il est également possible de voir que des compressions réalisées avec différentes forces finales d'essais (10, 5 et 2,5 kN), sur des échantillons de masses proches, permettent d'obtenir des courbes rapprochées suivant le même profil (Figure C-28).

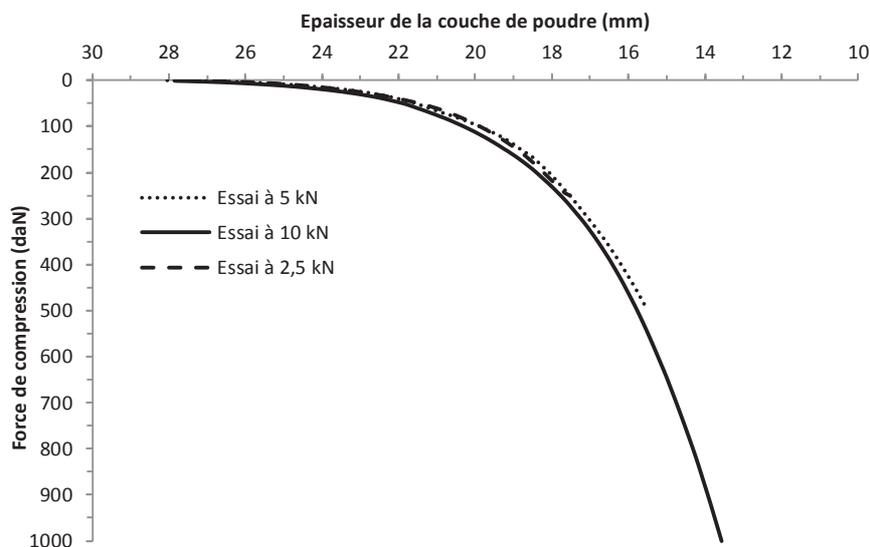


Figure C-28 : Profil de compression en fonction de la force finale appliquée

Par rapport aux observations effectuées lors de ces essais préliminaires, l'essai de compression semble reproductible. Les courbes de compression obtenues dépendent cependant de la nature de l'échantillon, de la taille et de la géométrie des particules, ce qui sera présenté par la suite.

De plus, l'allure des courbes de compression est assez proche du schéma théorique de l'œdométrie [128], constitué de deux domaines de compression, séparés par une rupture de pente. Le premier domaine présente une faible pente, correspondant au réarrangement des particules, tandis que le deuxième présente une pente plus élevée, liée à une résistance d'une couche compactée à la compression.

Une hypothèse avait été émise, supposant, qu'après la première rupture de pente, la compression est déjà maximale et que la deuxième partie de la courbe correspondrait à un réarrangement plus brutal des particules, allant même jusqu'à un broyage de ces dernières. Afin de confirmer ou non cette hypothèse, une comparaison d'analyse par granulométrie laser a été effectuée sur un échantillon d'ATH comportant les particules les plus grosses de l'étude (SH100), avant et après une compression à 10 kN, 7,5 kN, et 2,5 kN (Figure C-29). Une comparaison a été faite avec le SH30N et l'OL-104 LEO, à 5 et 10 kN. Les mesures granulométriques ont été effectuées sur trois essais pour chaque force de compression.

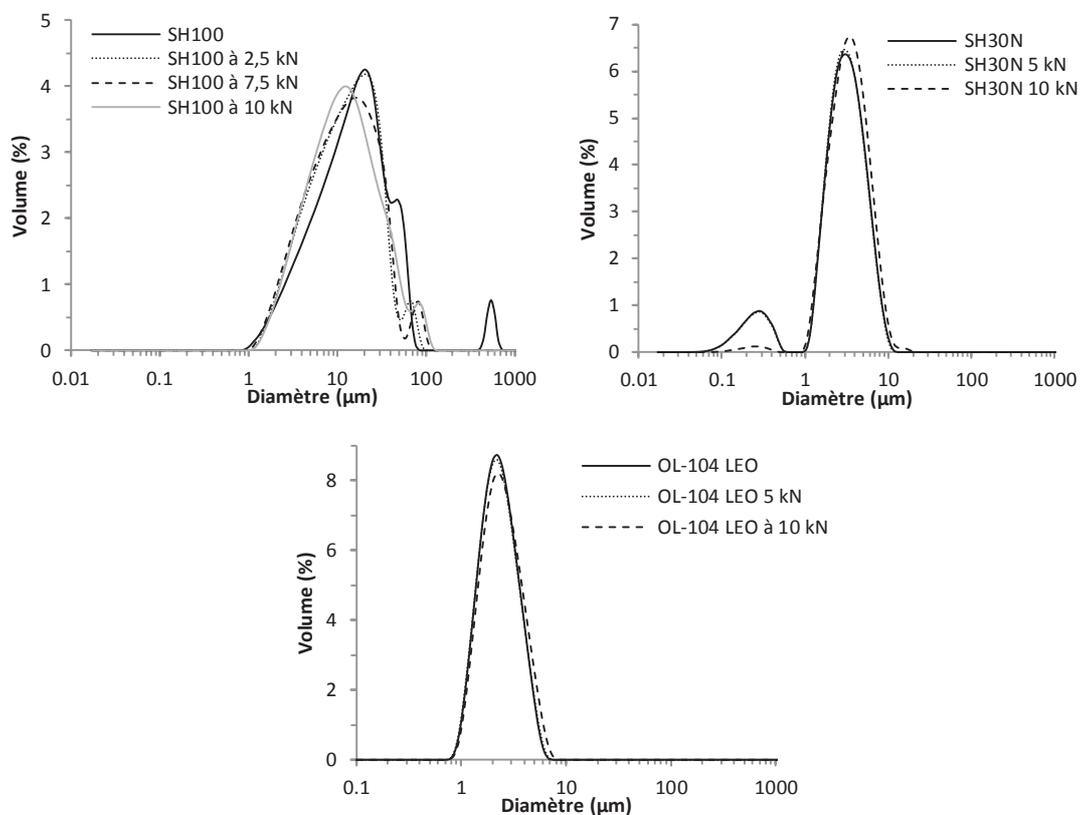


Figure C-29 : Effet de la compression sur la granulométrie du SH100, SH30N et OL-104 LEO (Granulométrie laser en voie humide dans l'eau)

Il y a peu de différences au niveau des courbes granulométriques en fonction de la force de compression exercée sur les échantillons de petite taille. Une diminution du pic situé vers 0,5 µm du SH30N peut être reliée à l'agglomération forcée des débris, du fait de la force de compression. Dans le cas du SH100, la disparition d'un pic situé au-delà de 500 µm, ainsi qu'un recentrage du pic principal, sont observés. Dans le cas des particules de grande taille, il semble que les changements de distribution granulométrique proviennent d'un broyage des particules lors de la compression, ainsi que de la séparation d'agglomérats. L'organisation des objets semble se faire suivant un paramètre géométrique, la compression forçant l'agencement optimal des particules les unes par rapport aux autres sans briser ces dernières.

## 1.2 Accord avec la simulation des compacités de poudre

L'adaptation de la méthode œdométrique permet d'étudier des échantillons de poudre de façon contrôlée. Il est cependant utile de vérifier si les valeurs de compacité calculées après compression sont en accord avec celles prévues par la simulation à l'aide du logiciel MacroPac. Il a été choisi pour cela d'étudier les mélanges simulés avec les grades d'ATH SH20 et SH100, afin de voir si les compacités évoluent de la même façon, permettant ainsi d'étendre la méthode à l'ensemble des échantillons. Les mêmes mélanges bimodaux de SH20 et SH100 que ceux utilisés lors des essais au cône calorimètre ont donc été étudiés par compression.

D'un point de vue expérimental, la même masse de solide est introduite à chaque fois (environ 8 g) et la compression se fait jusqu'au seuil maximal du détecteur, c'est-à-dire 10 kN. Les valeurs de compacité sont regroupées dans le Tableau C-15, avec celles obtenues par simulation. La compacité expérimentale a été calculée avec l'équation suivante (avec  $d_{\text{absolue}}$  la densité mesurée au pycnomètre à gaz et  $V_{\text{total}}$  le volume de l'échantillon de poudre après la compression) :

$$C = \frac{m_{\text{solide}}}{d_{\text{absolue}} \times V_{\text{total}}}$$

Tableau C-15: Comparaison des compacités simulation-expérience

	SH100	SH20	50/50	10/90	80/20
Simulée (%)	54,0±0,6	58,0±0,9	61,9±0,5	55,0±0,4	66,5±1,2
Expérimentale (%)	45,4±2,3	45,4±3,1	49,1±1,8	47,6±2,7	59,4±1,4

Comme il a été prévu par la simulation, le mélange 80/20 possède la compacité la plus importante comparée aux deux autres mélanges. L'utilisation d'un mélange binaire de particules permet bien d'atteindre des compacités plus élevées qu'un échantillon d'ATH seul.

Il existe clairement une différence notable entre la simulation et les valeurs calculées lors de la compression. Comme proposé dans la partie consacrée aux simulations MacroPac, il est possible que cette différence provienne du fait que le logiciel prenne en compte des formes pleines alors que les particules réelles possèdent une certaine porosité, en plus des espaces interstitiels entre les particules.

## 2. Essais sur les résidus de combustion

Dans un premier temps, les essais de compression ont été réalisés sur les résidus obtenus après des expérimentations au cône calorimètre présentées dans une partie précédente. Le résidu est prélevé en plusieurs points de la plaque, afin d'avoir un échantillon représentatif, et d'homogénéiser l'échantillon. Si un échantillon présente une forte résistance à la compression (soit une forte pente de la seconde partie de la courbe), l'agencement des particules est probablement efficace. Par exemple, le résidu comprimé de la formulation 60%SH20 (ATH avec un  $d_{50}$  de 2 $\mu\text{m}$ ) peut facilement être retiré de la cellule de compression en fin d'essai, sans s'effriter. Au contraire, le résidu comprimé de la formulation 60%SH100 (ATH avec un  $d_{50}$  de 10 $\mu\text{m}$ ) se brise lors du démoulage. La pente de compression du résidu 60%SH20 est de 131,14 daN et celle du résidu 60%SH100 est de 70,38 daN. L'augmentation de la résistance à la compression est donc associée à une plus haute compacité des particules dans le lit de poudre.

Donc, une haute valeur de pente peut être liée à une meilleure organisation des particules, ce qui correspond à une couche barrière supposément plus cohésive durant les essais au cône calorimètre.

Une relation a été trouvée entre les pentes des courbes de compression (moyenne sur cinq mesures) et l'estimation de l'efficacité de l'effet barrière, correspondant au délai entre pHRR1 et pHRR2. La relation est présentée sur la Figure C-30.

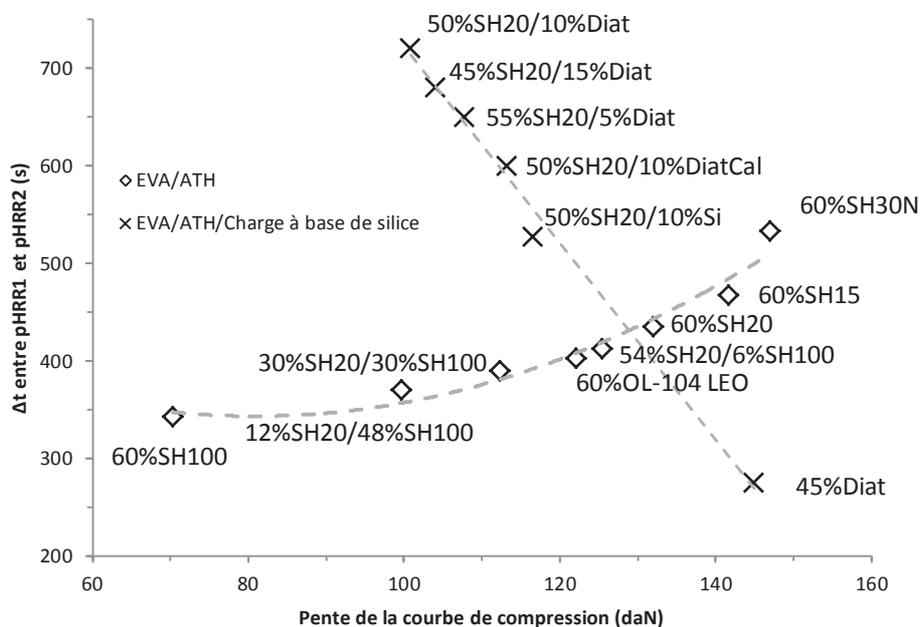


Figure C-30: Relation entre l'estimation de l'efficacité de l'effet barrière pendant les essais au cône calorimètre et la pente des essais de compression sur les résidus de combustion.

Pour les formulations contenant uniquement de l'ATH, un résidu contenant des charges menant à une plus haute compacité de la couche de particules conduit à une couche barrière plus résistante. La pente de compression la plus importante a été mesurée pour le résidu de la formulation 60%SH30N (initialement constitué de plaquettes d'ATH avec un  $d_{50}$  de 3  $\mu\text{m}$ ), d'une valeur de 147,05 daN. Cette valeur correspond également au pHRR2 le plus retardé (535 s entre les deux pics). De façon similaire, la plus faible pente de compression (70,38 daN) est obtenue pour l'échantillon présentant le pHRR2 apparaissant le plus tôt (340 s après pHRR1). Il s'agit du résidu de combustion de la formulation 60%SH100. Tous les autres résidus, contenant uniquement de l'ATH, suivent la même tendance.

Une tendance différente a été mise en évidence pour les résidus de formulations contenant des charges à base de silice. Contrairement à celle contenant uniquement de l'ATH, une pente de compression plus faible semble correspondre à une couche barrière plus résistante lors des essais au cône calorimètre. Dans l'intervalle des valeurs mesurées, l'évolution semble être linéaire et l'effet barrière perd en efficacité à mesure que la pente de compression augmente. Une pente de 145,02 daN (résidu de la formulation 45%Diat) correspond à un pHRR2 retardé de 275 s, tandis qu'une pente de 100,93 daN (résidu de la formulation 50%ATH/10%Diat) correspond à un pHRR2 retardé de 720 s. Excepté pour la formulation 45%Diat, l'effet barrière est plus efficace dans le cas des échantillons contenant initialement des charges à base de silice.

Considérant le fait que la formulation 45%Diat ne contient pas d'ATH, ainsi que la présence d'une structure de mousse solide en fin d'essai au cône calorimètre pour les compositions mixtes ATH/silice, cela confirme l'effet de synergie des charges utilisées conjointement à de l'ATH. Les charges à base de silice conduisent à la structuration de la couche protectrice, tandis que l'eau libérée par l'ATH et les gaz de décomposition de la matrice polymère permettent le gonflement du matériau, ainsi que l'amélioration du comportement au feu de l'échantillon.

Afin d'expliquer les différentes tendances observées, il est important de mettre en évidence que les résidus apparaissent légèrement intumescents uniquement dans le cas de composites contenant un agent de synergie. Pour un échantillon ne présentant pas d'intumescence, la fissuration de la couche barrière dépend de la résistance à la compression de l'échantillon. Une plus grande résistance à la compression permet à la couche minérale de rester cohésive plus longtemps.

### 3. Essai sur les charges initiales

Bien que les mesures de la résistance à la compression des résidus de combustion soient bien corrélées à la résistance de la couche barrière, elles ont été effectuées après l'essai au feu, et donc après une éventuelle transformation thermique des charges retardatrices de flamme. Afin de prédire les performances au feu de composites EVA, la résistance à la compression a été mesurée sur les charges initiales et comparée aux valeurs obtenues dans le cas des résidus.

Il existe une différence systématique d'environ 15 daN entre les pentes des résidus et celles des charges initiales correspondantes. Une relation linéaire a été mise en évidence entre les valeurs des pentes de compression (Figure C-31). Toutes les valeurs des pentes mesurées par compression œdométrique sont regroupées dans le Tableau C-16.

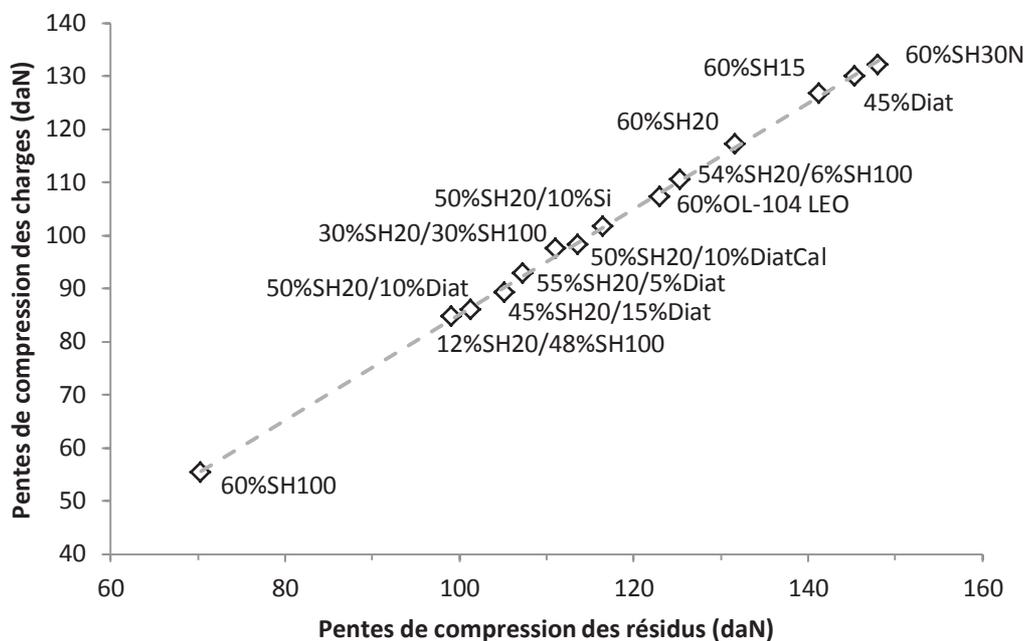


Figure C-31: Relation entre les pentes de compression œdométrique des résidus de combustion et des charges correspondantes

Tableau C-16: Résultats des mesures de pentes par compression œdométrique

Échantillon	Mesures sur résidus (daN)	Mesure sur charges seules (daN)
60%SH100	70,4±1,2	55,4±2,3
60%SH20	131,7±3,4	117,1±5,6
12%SH20/48%SH100	99,1±2,9	99,1±2,9
30%SH20/30%SH100	111,07±3,3	97,4±1,8
54%SH20/6%SH100	125,37±2,5	110,6±1,5
60%SH15	141,29±4,1	126,7±2,9
60%SH30N	148,05±3,6	132,0±3,0
60%OL-104 LEO	123,0±1,7	107,8±2,1
50%SH20/10%Si	116,5±2,2	101,6±3,7
50%SH20/10%DiatCal	113,6±1,8	98,3±1,1
55%SH20/5%Diat	107,3±0,9	92,8±2,3
50%SH20/10%Diat	99,1±1,2	84,7±2,0
45%SH20/15%Diat	105,2±3,3	89,2±1,7
45%Diat	145,4±1,6	130,0±2,8

#### IV. Conclusion

L'organisation des particules, dans une couche compacte, dépend grandement des paramètres géométriques tels que la taille, le facteur de forme et l'indice de polydispersité. La simulation d'empilement par le logiciel MacroPac, a permis de représenter des échantillons réels, afin d'estimer leur compacité maximale. Les paramètres de simulation ont été testés afin d'être en mesure de représenter la distribution granulométrique d'un échantillon. Le logiciel prend en compte des formes pleines, pour les particules, d'où un écart trouvé avec les valeurs expérimentales, prenant en compte une porosité des charges. La simulation a permis de réaliser des estimations d'empilement granulaire de mélanges de charges, afin de déterminer les proportions permettant l'obtention de compacités variées. L'influence de la compacité de la couche barrière sur le comportement au feu du matériau a été étudiée. Il a été montré qu'une couche plus compacte, à la surface du polymère en décomposition, s'avère plus cohésive et assure une meilleure protection thermique. Lors des simulations, il a été proposé que la valeur de compacité obtenue en fin d'essai représente la capacité d'organisation des particules les unes par rapport aux autres. Un échantillon conduisant à une compacité élevée par simulation présente une tendance plus forte à former une couche compacte lors d'un essai au feu, les paramètres géométriques des charges facilitant la mise en place d'une couche plus homogène.

Par la suite, des charges, ainsi que des mélanges de charges, ont été sélectionnés et introduits dans des formulations à base d'EVA. Les mélanges ont été choisis suite à des simulations, présentant des compacités simulées différentes. Les essais effectués au cône calorimètre ont montré que la taille des particules est un des paramètres majeurs lié à l'efficacité de l'effet barrière. En effet, l'introduction des particules de plus grande taille (environ 10  $\mu\text{m}$ ) dégrade de façon significative les propriétés retardatrices de flamme, en comparaison avec l'utilisation d'un échantillon de particules d'environ 2  $\mu\text{m}$ . Pour un même taux de charge, la compacité de la couche de particules atteinte, après ablation du polymère, sera plus grande dans le cas de particules plus petites. La résistance de la couche barrière peut également être liée à la taille des interstices entre les particules, dépendant aussi de la taille des éléments. Cependant, dans le cas de l'introduction de mélanges bimodaux, l'efficacité de l'effet barrière est en accord avec les simulations de compacités effectuées par le logiciel MacroPac.

Un mélange qui est en mesure de former une couche plus compacte conduit à un effet barrière plus efficace. Ce phénomène semble être lié à la facilité d'organisation des charges lors de la décomposition thermique, permettant de former une couche plus compacte. Une méthode d'estimation de l'empilement granulaire a donc été mise en œuvre, utilisant le principe de la compression œdométrique.

L'intérêt de cette méthode est de prédire la fissuration de la couche minérale formée lors d'essais au cône calorimètre, pour des composites à base d'EVA/ATH. Considérant que l'organisation des particules permet de créer une couche barrière plus ou moins compacte, les propriétés mécaniques liées à cette dernière s'avèrent être un bon indicateur de sa résistance.

L'effet barrière a été estimé au cône calorimètre, par rapport à l'apparition d'un second pHRR, lié à la fissuration de la couche. Une relation a été trouvée entre l'intensité de ce second pic et son délai d'apparition. L'efficacité de l'effet barrière peut donc être estimée à partir de l'écart entre le pic de débit calorifique principal (pHRR1) et celui apparaissant lors de la fissuration de la couche (pHRR2).

La méthode de compression œdométrique, adaptée à l'analyse de poudres, a permis de mesurer la résistance à la compression d'échantillons de charges, et des résidus de combustion correspondants. La pente mesurée lors de la seconde étape de compression est directement liée à la résistance opposée par la couche de poudre à la force appliquée. Il a également été montré qu'il existe une relation linéaire entre les pentes mesurées pour les résidus de cône calorimètre et les charges initialement introduites dans les composites en fonction de la nature de celles-ci et notamment dans le cas où un processus intumescent a lieu lors de la combustion. Cela signifie que la mesure de la résistance à la compression d'un échantillon de charges permet de prédire l'apparition et l'intensité du second pic de débit calorifique, et donc d'estimer l'efficacité de l'effet barrière.

Cette méthode ouvre des perspectives pour d'autres études, comme la détermination de l'influence du facteur de forme des particules ou sur une optimisation des mélanges de charges utilisés. Dans le cadre de cette méthode, seuls des composites à base EVA/ATH ont été étudiés. Il serait donc intéressant de tester d'autres composites afin d'étendre la prédiction de l'effet barrière.



---

Chapitre D : Utilisation de  
diatomite en tant qu'agent de  
synergie dans un composite  
EVA/ATH

---



## D. Utilisation de la diatomite en tant qu'agent de synergie dans un composite EVA/ATH

Dans le chapitre précédent, de la diatomite broyée a été utilisée en tant que qu'agent de synergie avec l'ATH, dans des composites à base EVA. La combinaison des deux charges entraîne l'expansion du matériau au cours de la dégradation thermique, conduisant à la formation d'un résidu plus isolant et cohésif. Le but de ce chapitre est d'étudier plus en détail les mécanismes entrant en jeu lors de la combinaison de diatomite et d'ATH dans l'EVA. L'intérêt de la diatomite broyée, en tant que promoteur d'expansion, sera mis en évidence. En complément de ces expérimentations, l'influence du comportement visqueux des composites sur l'effet barrière sera étudiée par le biais d'une méthode d'écoulement à chaud.

### I. Mise en œuvre des composites et dispersion des charges

Afin d'étudier l'effet de la diatomite sur le comportement au feu de composites à base d'EVA, plusieurs formulations ont été préparées par extrusion, puis mises en forme par injection. Des plaques 100x100x4 mm<sup>3</sup> ont été réalisées, pour l'analyse au cône calorimètre, ainsi que des haltères ISO 527-2 Type A1 en vue d'essais de traction. Le Tableau D-1 présente l'ensemble des formulations réalisées. La diatomite brute a été comparée à sa forme calcinée, ainsi qu'à une silice précipitée sphérique (Sidistar® T-120). L'ATH de base utilisé lors de cette étude a été le SH20, préparé par précipitation, avec un diamètre moyen de 2 µm.

Tableau D-1: Formulation des composites EVA/ATH/Charge à base de silice

Formulation	EVA (wt%)	SH20 (wt%)	Sidistar® T-120 (wt%)	Diatomite broyée (wt%)	Diatomite broyée et calcinée (wt%)
60%SH20	40	60	-	-	-
50%SH20/10%Si	40	50	10	-	-
50%SH20/10%DiatCal	40	50	-	-	10
55%SH20/5%Diat	40	55	-	5	-
50%SH20/10%Diat	40	50	-	10	-
45%SH20/15%Diat	40	45	-	15	-
45%Diat	40	-	-	45	-
EVA	100	-	-	-	-

L'EVA pur a été étudié à des fins de comparaison. Pour la préparation d'un composite EVA/Diatomite, il n'a pas été possible d'atteindre un taux de charge de 60 % en masse. En effet, du fait d'une densité apparente très faible, le volume de matrice EVA disponible ne permettait pas d'obtenir un taux de charge supérieur à 45 %. De plus, pour des valeurs de 40-45 % en diatomite, le couple des vis de l'extrudeuse a atteint des valeurs proches de la limite de sécurité du procédé (115 Nm). Ceci signifie que le composite soumis aux cisaillements de l'extrudeuse a atteint une viscosité importante, facteur pouvant empêcher la mise en œuvre de certaines formulations.

L'observation par MEB des composites obtenus permet d'estimer l'état de dispersion des charges dans la matrice polymère. L'analyse EDX disponible est un moyen de visualiser cette dispersion à partir des éléments chimiques.

En effet, l'ATH peut être repérée à partir des atomes d'aluminium, tandis que la diatomite (ou les billes de silice) sont repérées par les atomes de silicium. La dispersion s'est révélée être semblable quel que soit la formulation analysée. La tendance est représentée par l'analyse de la formulation contenant 5 % de diatomite et 55% d'ATH (Figure D-1).

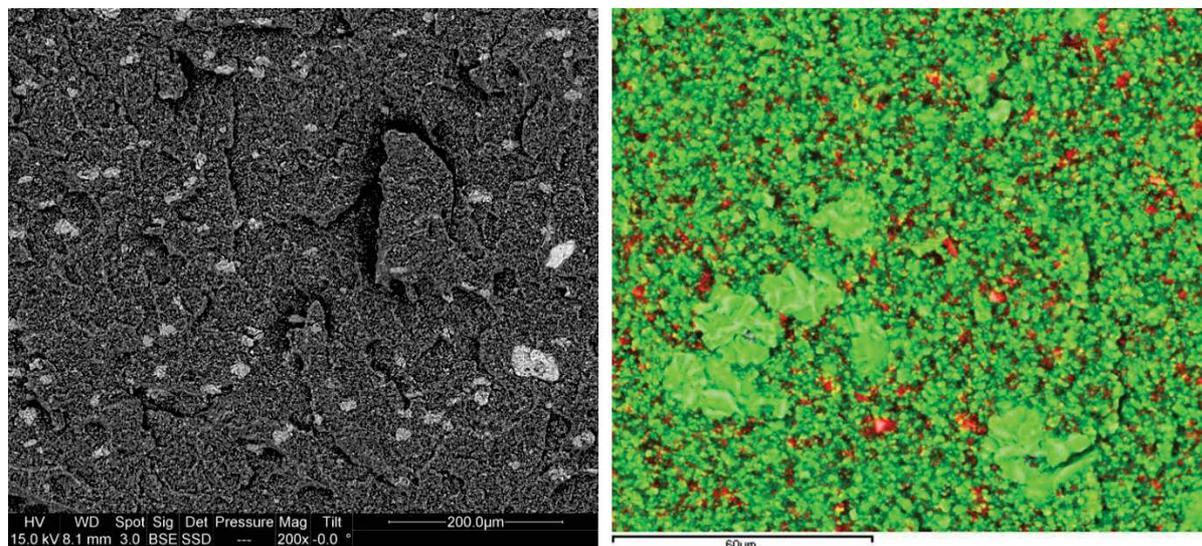


Figure D-1: Dispersion dans charges dans un composite EVA/ATH/Diatomite. Image en contraste de phase (gauche-grossissement x200) et analyse EDX (droite-grossissement x1000)

L'image en contraste de phase présente plusieurs agglomérats d'ATH pouvant atteindre plusieurs dizaines de μm, bien que ces derniers semblent répartis de façon relativement homogène. L'analyse EDX met bien en évidence l'état de dispersion des deux groupes de charges. L'ATH présente effectivement des agglomérats, tandis que la diatomite est mieux dispersée et répartie de façon homogène dans l'ensemble du matériau. L'affinité de cette charge avec l'EVA semble donc être meilleure que celle de l'ATH.

La mesure des propriétés mécaniques a été effectuée par la suite sur l'ensemble des formulations, à partir d'éprouvette normalisées de type ISO 1 (haltères d'allongement à la rupture). Le Tableau D-2 présente les résultats des mesures de propriétés mécaniques, effectuées sur des séries de cinq échantillons. L'ajout de diatomite permet de conserver des propriétés mécaniques satisfaisantes, dans le cas de composites EVA/ATH.

Tableau D-2: Résultats des essais d'allongement à la rupture

Formulations	Allongement à la rupture (%)
60%SH20	125,6±10,1
50%SH20/10%Si	141,0±7,7
50%SH20/10%DiatCal	112,7±6,7
55%SH20/5%Diat	128,3±4,9
50%SH20/10%Diat	134,9±8,4
45%SH20/15%Diat	139,3±11,3
45%Diat	262,4±26,0
EVA	519,8±34,2

## II. Comportement de la diatomite en température

### 1. Modifications physico-chimiques

La calcination de la diatomite à 1000 °C conduit à la diminution de sa surface spécifique, du fait d'un frittage au niveau de la structure interne de la charge. Par visualisation MEB, aucune différence ne semble être présente entre les particules de diatomite brute et sa forme calcinée (Figure D-2). Les courbes de granulométrie laser présentent également peu de différences. La Figure D-3 présente la mesure des tailles de particules par granulométrie laser de la diatomite après broyage par le biais d'un broyeur à anneaux, sous les formes brute et calcinée. Les analyses granulométriques présentent deux populations de particules. La première est centrée sur les particules de petite taille (<1 µm) et pourrait correspondre aux fragments obtenus lors du broyage. La deuxième population d'éléments correspond aux plus gros fragments, voire aux diatomées encore entières. Du fait des faibles différences entre les deux courbes, la calcination ne semble pas modifier la taille des particules de diatomite.

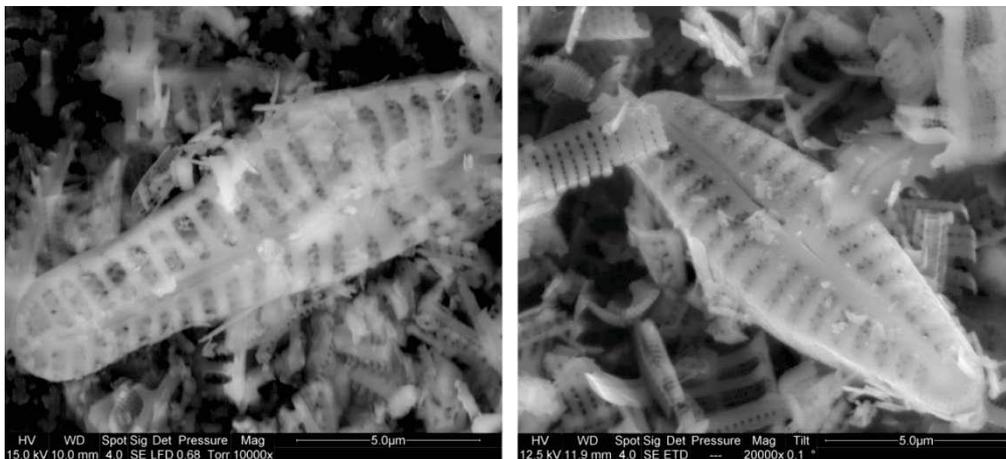


Figure D-2: Images MEB de la diatomite broyée brute (gauche-grossissement x10000) et calcinée (droite) (grossissement x20000)

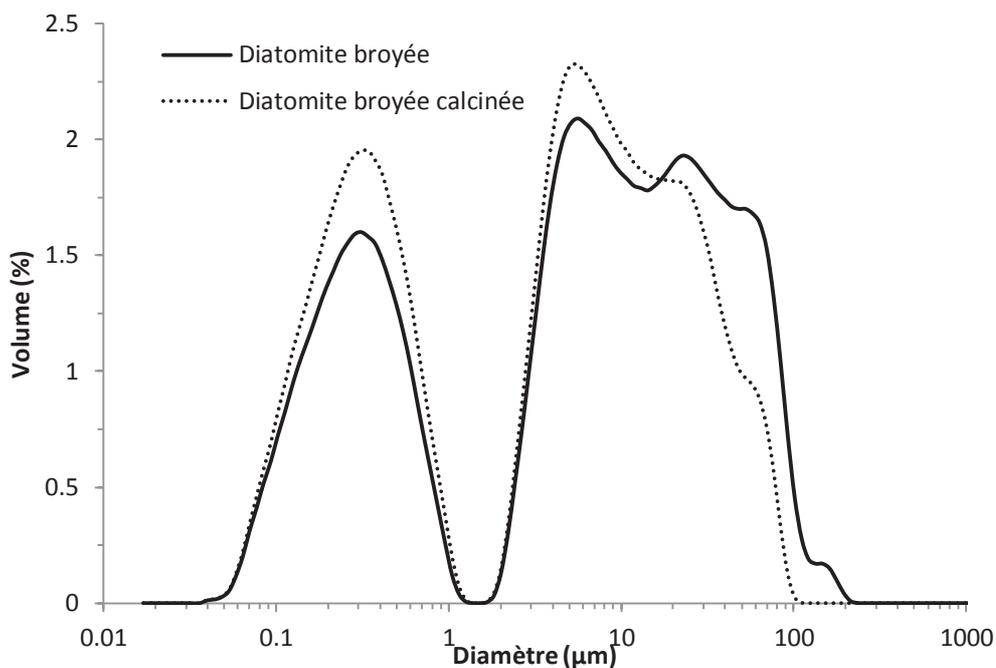


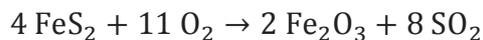
Figure D-3: Courbes de granulométrie laser de la diatomite broyée (brute et calcinée)

L'étape de calcination produit un changement de couleur de l'échantillon de poudre, passant du gris à l'orange pâle, pouvant correspondre à la transformation de la pyrite en hématite [188]. En effet, la décomposition naturelle des composés organiques présente initialement dans la diatomite peut conduire à la formation de pyrite, par un procédé appelé épigénèse [189]. La quantité de pyrite présente est supposée trop faible pour avoir une influence significative sur le comportement au feu du composite. L'analyse EDX des échantillons avant et après calcination permet d'appuyer la proposition de la transformation de la pyrite. Le Tableau D- présente la mesure quantitative des principaux éléments présents dans la diatomite.

Tableau D-3: Analyse EDX de la diatomite calcinée et non-calcinée

Element (% en masse)	Avant calcination	Après calcination
O	60,02	60,36
Al	0,59	0,60
Si	38,15	38,10
S	0,39	0,08
Ca	0,19	0,19
Fe	0,66	0,67

D'après le tableau, une perte de 0,3 % en masse de soufre est accompagnée d'un gain de 0,3 % en oxygène, après calcination. La teneur des autres éléments ne varie pas de façon significative. D'après l'équation simplifiée de la transformation de la pyrite en hématite, il semblerait que seule cette réaction ait lieu lors de la montée en température [188]. Les différences de quantités d'éléments restent cependant très faibles et pourraient éventuellement être peu significatifs dans le cas de l'analyse EDX.



## 2. Modifications texturales et cristallographiques

La diminution du volume poreux, suite à la calcination, peut être analysée selon la nomenclature IUPAC des tailles de pores [185]. La microporosité correspond aux pores d'une taille de diamètre inférieure à 2 nm, la mésoporosité à ceux situés entre 2 et 50 nm et la macroporosité aux pores d'une taille supérieure à 50 nm. Les résultats obtenus par la méthode BET-BJH, sont présentés dans la Figure D-4.

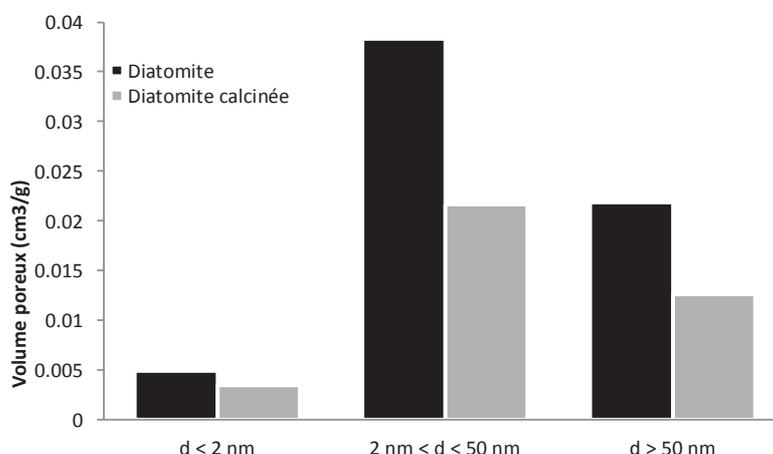


Figure D-4: Volume poreux de la microporosité ( $d < 2 \text{ nm}$ ), mésoporosité ( $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ ) et macroporosité ( $d > 50 \text{ nm}$ ) de la diatomite, avant et après calcination. Les résultats ont été estimés par la méthode BET-BJH.

Comme escompté, les résultats montrent une diminution du volume poreux total après calcination, déjà mise en évidence par la diminution de la surface spécifique de la charge. La calcination semble donc diminuer l'accessibilité à certains pores de la diatomite, et empêcher leur prise en compte par l'appareillage BET.

Des mesures de DRX, réalisées sur la diatomite brute et calcinée, ont permis de mettre en évidence un changement de structure cristallographique lors de la calcination. Les diffractogrammes sont présentés dans la Figure D-5. Sur cette figure, les pics verts correspondent à un  $\alpha$ -quartz ( $\text{SiO}_2$ ), les pics bleus à la cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ), les pics rouges à l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et les pics gris à la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). Les pics bruns, visibles sur le diffractogramme de la diatomite brute, correspondent en fait à l'analyse automatique effectuée par le logiciel de traitement de DRX, et ne semblent pas liés à une espèce en particulier.

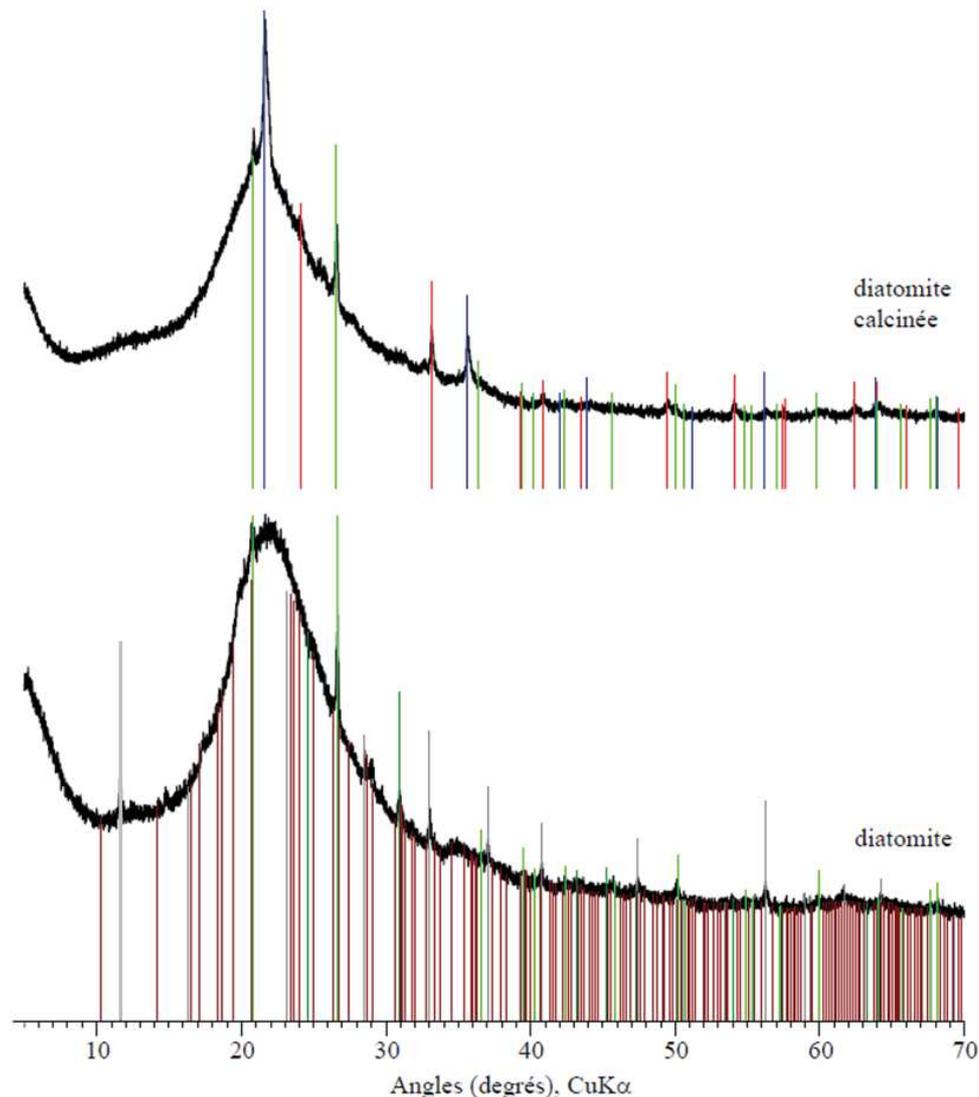


Figure D-5: Diffractogrammes de rayons X de la diatomite brute et calcinée

La diatomite calcinée montre une cristallisation un peu plus importante que la diatomite brute. L'analyse des pics met en évidence la présence d' $\alpha$ -quartz ( $\text{SiO}_2$ ), de cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ) et d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Les pics cristallins les plus importants correspondent à la cristobalite et à l'hématite. La diatomite brute contient essentiellement de la silice, du quartz, mais également de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). Les pics restent peu intenses, la diatomite brute étant essentiellement amorphe.

La cristobalite est apparue suite à la calcination d'une partie de la silice, et l'hématite suite à la calcination de la pyrite. Cette dernière observation confirme les analyses effectuée en EDX, et permet d'expliquer le changement de couleur du gris à l'orange pâle, suite à la calcination. Du fait de l'apparition de pics de cristobalite, la calcination de la diatomite entraîne une cristallisation accrue de la silice. La diatomite reste cependant essentiellement composée de silice amorphe.

### III. Comportement au feu des composites

#### 1. Essais au cône calorimètre

Les résultats obtenus lors des essais au cône calorimètre sont présentés dans le Tableau D-, et les courbes HRR correspondantes sont regroupées dans les Figure D-6, D-Figure D-7 et D-Figure D-8. La perte de masse maximale pouvant être atteinte a été estimée par calcul, en se basant sur le taux de charge de chaque échantillon, ainsi que les pertes de masse des différents constituants, mesurées en ATG. Le THR maximum estimé a été mesuré par le biais du PCFC, assurant la pyrolyse complète de l'échantillon, et donc la libération de l'énergie calorifique maximale. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

$$\begin{aligned} \text{Perte de masse estimée} &= [(Perte\ de\ masse_{ATG\ EVA}) \times wt\%_{EVA}] \\ &+ [(Perte\ de\ masse_{ATG\ Charge1}) \times wt\%_{Charge1}] \\ &+ [(Perte\ de\ masse_{ATG\ Charge2}) \times wt\%_{Charge2}] \end{aligned}$$

Tableau D-4: Résultats des essais au cône calorimètre des formulations EVA/ATH/Charges siliceuses

	TTI (s)	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (kJ/g)	THR maximum estimé (kJ/g)	EHC (MJ/kg)	Perte de masse (%)	Perte de masse estimée (%)	TSR (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )
60%SH20	43	208,0	15,9	19,9	28,4	59,6	60,5	695,8
50%SH20/10%Si	54	241,9	14,3	20,8	25,1	58,4	58,6	689,9
50%SH20/10%DiatCal	56	221,4	13,0	21,5	26,4	57,8	57,7	711,1
55%SH20/5%Diat	46	198,5	15,1	19,8	25,3	57,7	59,0	586,7
50%SH20/10%Diat	54	151,8	11,3	21,5	23,8	50,6	57,8	207,1
45%SH20/15%Diat	54	144,9	12,2	21,1	24,9	47,6	56,0	380,8
45%Diat	29	668,0	23,4	26,5	32,0	53,5	54,7	2018,4
EVA	37	810,2	43,3	43,4	34,4	100	100	2426,5

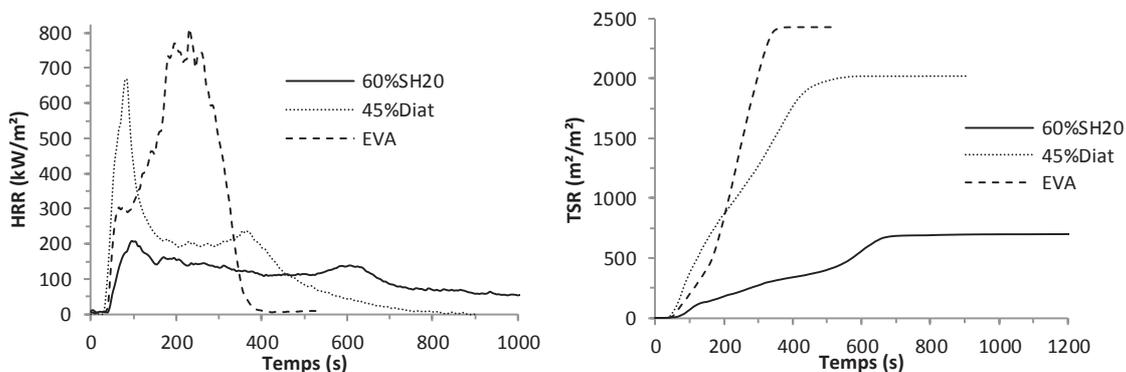


Figure D-6: Courbes HRR-Quantité de fumées des composites EVA/ATH et EVA/Diatomite, comparées avec celle de l'EVA vierge (irradiance 50 kW/m<sup>2</sup>)

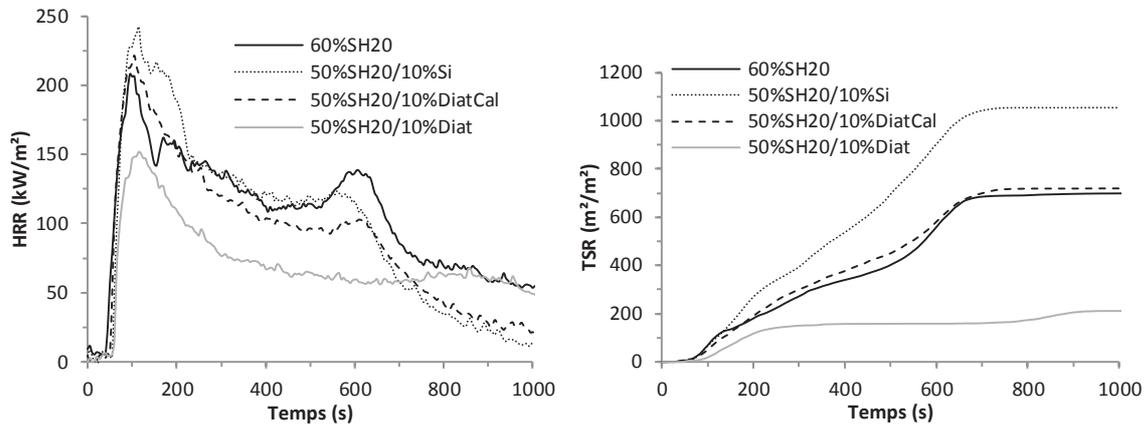


Figure D-7: Courbes HRR-Quantité de fumées des composites contenant 10 % de charges à base de silice (irradiance 50 kW/m<sup>2</sup>)

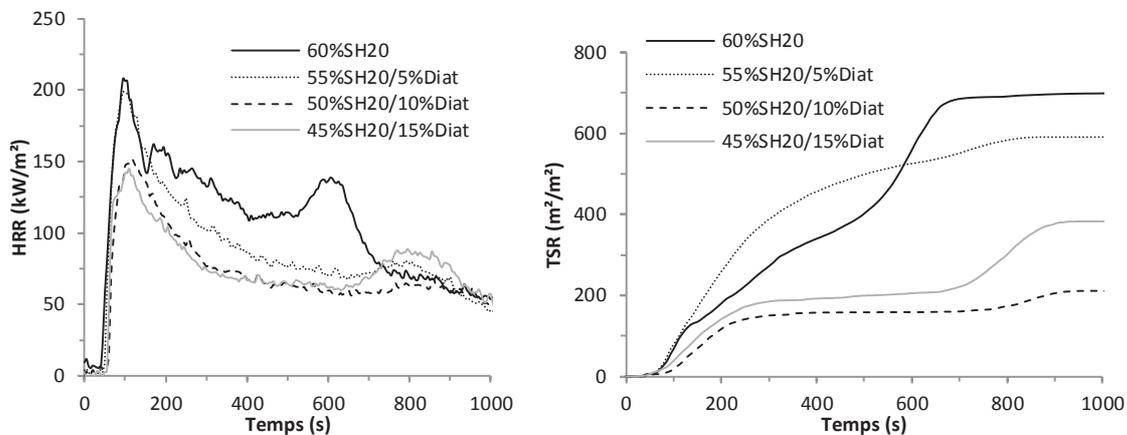


Figure D-8: Courbes HRR-Quantité de fumées des composites EVA/ATH/Diatomite (irradiance 50 kW/m<sup>2</sup>)

La présence d'une grande quantité d'ATH réduit clairement le pHRR et améliore les propriétés au feu, du fait de la libération d'eau (34,6 % de la masse de la charge), et de la dilution de la phase solide. Concernant l'échantillon contenant 45 % de diatomite broyée, le pHRR est légèrement réduit, du fait de la dilution de la phase solide, mais également par la présence d'un effet barrière. En effet, la courbe présente un second pHRR 350 s après une diminution progressive du débit calorifique. L'apparition de ce second pHRR correspond à la dégradation de la barrière formée. La création d'une couche barrière peut également être visualisée par la formation d'un résidu ayant une structure de mousse solide, ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon contenant uniquement de l'ATH. La structure présente des cavités, comme présenté dans la Figure D-9.



Figure D-9: Résidus des essais au cône calorimètre des échantillons 60%SH20 et 45%Diat

Dans le cas de l'échantillon 45%Diat, un THR de 23,4 kJ/g a été mesuré. Cette valeur est légèrement inférieure au THR maximal estimé par le PCFC, qui est de 26,5 kJ/g. La différence laisse supposer qu'une quantité de polymère résiduel est encore présente à la fin de l'essai au cône calorimètre, confirmant la présence d'un léger effet barrière. La présence de diatomite permet de réduire la quantité de fumées émises, bien que celle-ci reste très importante par rapport à l'échantillon 60%SH20.

En substituant 5 % de la masse d'ATH par de la diatomite broyée dans un composite EVA/ATH, le pHRR n'est pas réduit. Cependant, le THR atteint une valeur de 15,1 kJ/g, tandis que celui du composite 60%SH20, utilisé comme référence, est de 15,9 kJ/g. L'échantillon 55%SH20/5%Diat conduit également à la formation d'une structure expansée. Avec 10 % de diatomite broyée, le pHRR est réduit jusqu'à une valeur de 151,8 kW/m<sup>2</sup> et le THR atteint 11,3 kJ/g. L'échantillon de référence présente un pHRR de 208,0 kW/m<sup>2</sup>, l'incorporation de 10 % de diatomite réduit donc clairement le premier pHRR. L'amélioration des propriétés retardatrices de flamme, et la valeur du THR, confirment la présence d'un effet barrière efficace, qui permet de ralentir la dégradation et empêche la décomposition complète du polymère. Le gonflement de l'échantillon est également plus important durant l'essai, conduisant à un résidu plus épais. Avec l'introduction de 15 % de diatomite, le pHRR est encore réduit (144,9 kW/m<sup>2</sup>), et le gonflement de l'échantillon sous le cône calorimètre est plus intense (Figure D-10).

Pour ce qui est des fumées, l'ajout de diatomite permet de réduire la quantité émise lors de l'essai, passant de 695,8 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> pour l'échantillon de référence (60%SH20) à 586,7 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> avec 5 % de diatomite. Pour ce qui est des échantillons contenant 10 et 15 % de diatomite, l'émission de fumées devient quasi-nulle après le pHRR1 (plateau entre 300 et 600 s). Une augmentation du TSR vers 800 s correspond par la suite à l'apparition du pHRR2, libérant à nouveau de la fumée. L'augmentation est plus importante dans le cas de l'échantillon contenant 15 % de diatomite. Cette observation peut être mise en relation avec l'efficacité et l'homogénéité de la couche barrière formée, jouant un rôle de suppresseur de fumées. Le second pic d'émission de fumées, apparaissant vers 800 s, correspond bien au moment de la fissuration de la couche barrière, entraînant l'apparition du second pHRR sur la courbe de débit calorifique.

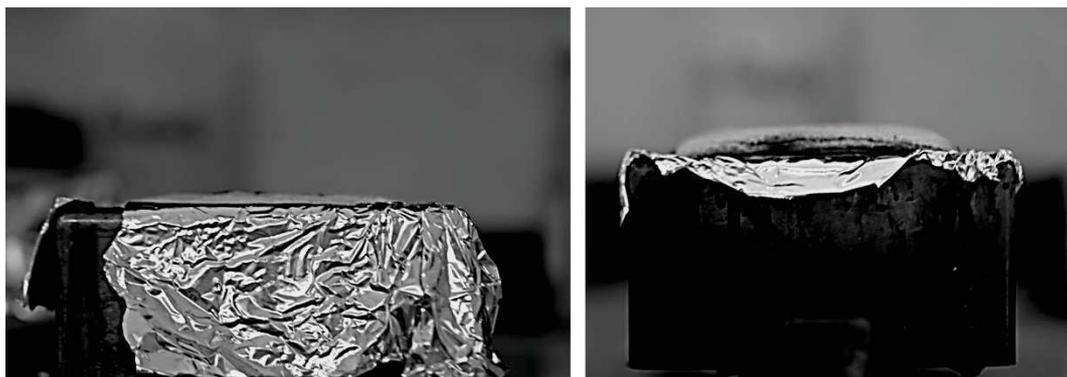


Figure D-10: Visualisation du gonflement de la couche barrière des échantillons 55%SH20/5%Diat (gauche) et 45%SH20/15%Diat (droite)

Contrairement aux prévisions, le THR est légèrement plus important pour l'échantillon avec 15 % de diatomite que dans le cas de l'échantillon en contenant 10 %. Ceci met en évidence la présence d'un effet barrière moins efficace, confirmé par la présence d'un second pHRR apparaissant plus tôt.

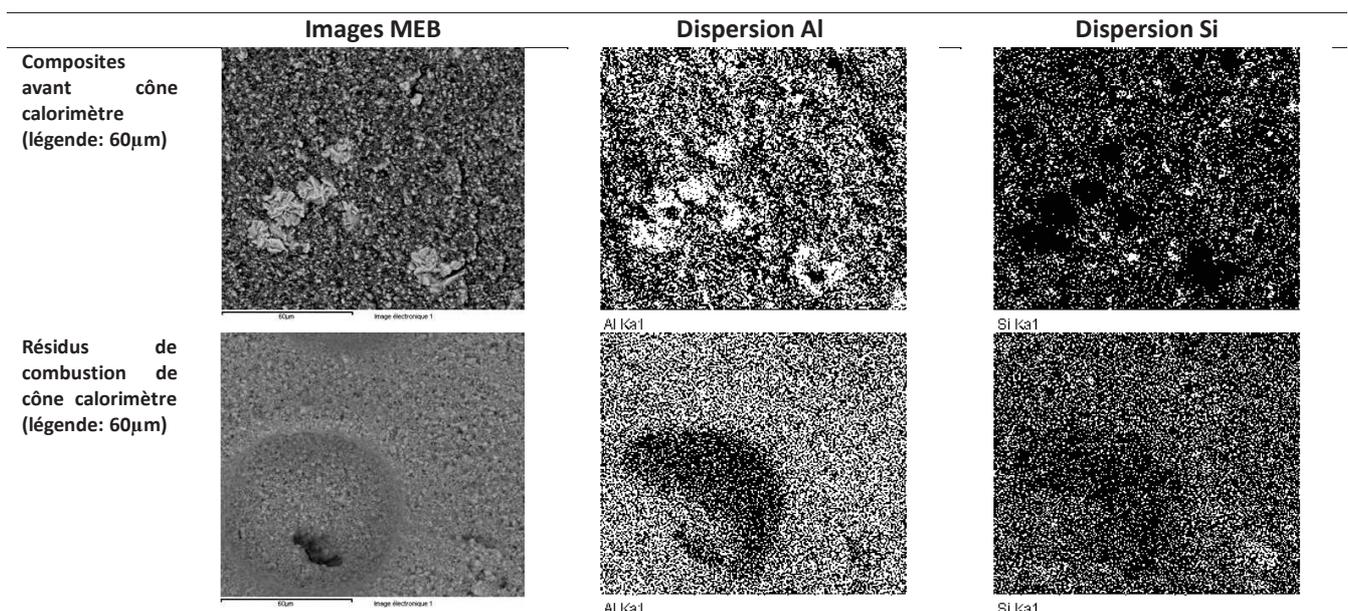
#### D. Utilisation de la diatomite en tant qu'agent de synergie dans un composite EVA/ATH

Comme mentionné dans la partie relative à l'évaluation de l'effet barrière par compression œdométrique, l'apparition d'un second pHRR est liée à la fissuration de la couche barrière formée lors des essais au cône calorimètre. De plus, il semble que l'intensité de ce pic peut être corrélée avec son temps d'apparition. Dans le cas de l'échantillon 45%SH20/15%Diat, il a été proposé qu'une pression plus importante des gaz de décomposition était la cause de la fissuration prématurée de la structure expansée. La fissuration est visible à l'échelle macroscopique. Les courbes d'émission de fumées appuient cette hypothèse, dans le sens où la quantité mesurée au moment de l'apparition du second pHRR est relativement importante, équivalente à celle émise lors du premier pHRR. Une performance optimale de l'association d'ATH et de diatomite a été trouvée pour l'échantillon 50%SH20/10%Diat. Ceci correspond à un compromis entre une organisation optimale des charges dans la couche barrière (évaluée par l'écart entre les pHRR) et la formation d'une structure expansée cohésive. Cet échantillon présente également le meilleur effet suppresseur de fumées, la quantité émise n'étant que de 207,1 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>. Pour comparaison, la formulation 45%SH20/15%Diat émet 380,8 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>.

Les résultats montrent que la combinaison des deux charges est nécessaire afin d'améliorer les propriétés retardatrices de flamme. Cette amélioration est attribuée à la formation d'une couche résiduelle plus cohésive durant la dégradation de l'échantillon. Cette couche, possédant une structure sous forme de mousse solide, augmente la résistance du résidu, ainsi que l'isolation thermique du matériau sous-jacent. Aucune expansion n'a été observée dans le cas de l'échantillon 45%Diat, en absence d'ATH. Ceci confirme bien que la présence des deux charges est nécessaire afin d'obtenir un bon effet barrière. La présence de diatomite permet la formation d'une structure cohésive durant les essais au feu, tandis que la libération d'eau et de gaz de décomposition entraîne l'expansion de la structure résiduelle.

Une organisation des charges a pu être observée, après les essais au cône calorimètre, des composites EVA/ATH/Diatomite. Des images MEB, analysées par EDX, montrent la dispersion des ATH suivant la localisation des atomes d'aluminium (Al), ainsi que la dispersion de la diatomite via celle des atomes de silicium (Si). Les atomes sont visualisés en blanc sur les clichés (Tableau D-).

Tableau D-5: Cartographie MEB/EDX des éléments Al et Si dans l'échantillon 50%SH20/10%Diat (grossissement x1000)



#### D. Utilisation de la diatomite en tant qu'agent de synergie dans un composite EVA/ATH

Dans le composite destiné à l'essai au cône calorimètre, la dispersion de la diatomite semble assez homogène, tandis que l'interface entre l'EVA et l'ATH est moins bien définie, des agglomérats étant clairement présents. Après l'essai au cône calorimètre, les particules se sont organisées en couche compacte, même au niveau des parois et des cavités de la structure de mousse solide. Cependant, la dispersion est plus homogène, les agglomérats d'ATH ayant disparu.

En comparaison avec la diatomite brute ( $151,78 \text{ kW/m}^2$ ), l'échantillon chargé avec 10 % de diatomite calcinée présente un pHRR plus important ( $221,39 \text{ kW/m}^2$ ). De plus, l'échantillon ne conduit pas à la formation d'une structure expansée (Figure D-11). La présence de diatomite calcinée ne change pas le comportement au feu du composite EVA/ATH de référence du point de vue du pHRR, mais réduit légèrement le débit calorifique par la suite, du fait de la mise en place d'un faible effet barrière. Une observation semblable peut être faite dans le cas de l'ajout de 10 % de billes de silice amorphe (échantillon 50%SH20/10%Si). Un pHRR plus important est obtenu ( $241,95 \text{ kW/m}^2$ ), bien que le résidu semble être légèrement expansé, comme représenté dans la Figure D-11.

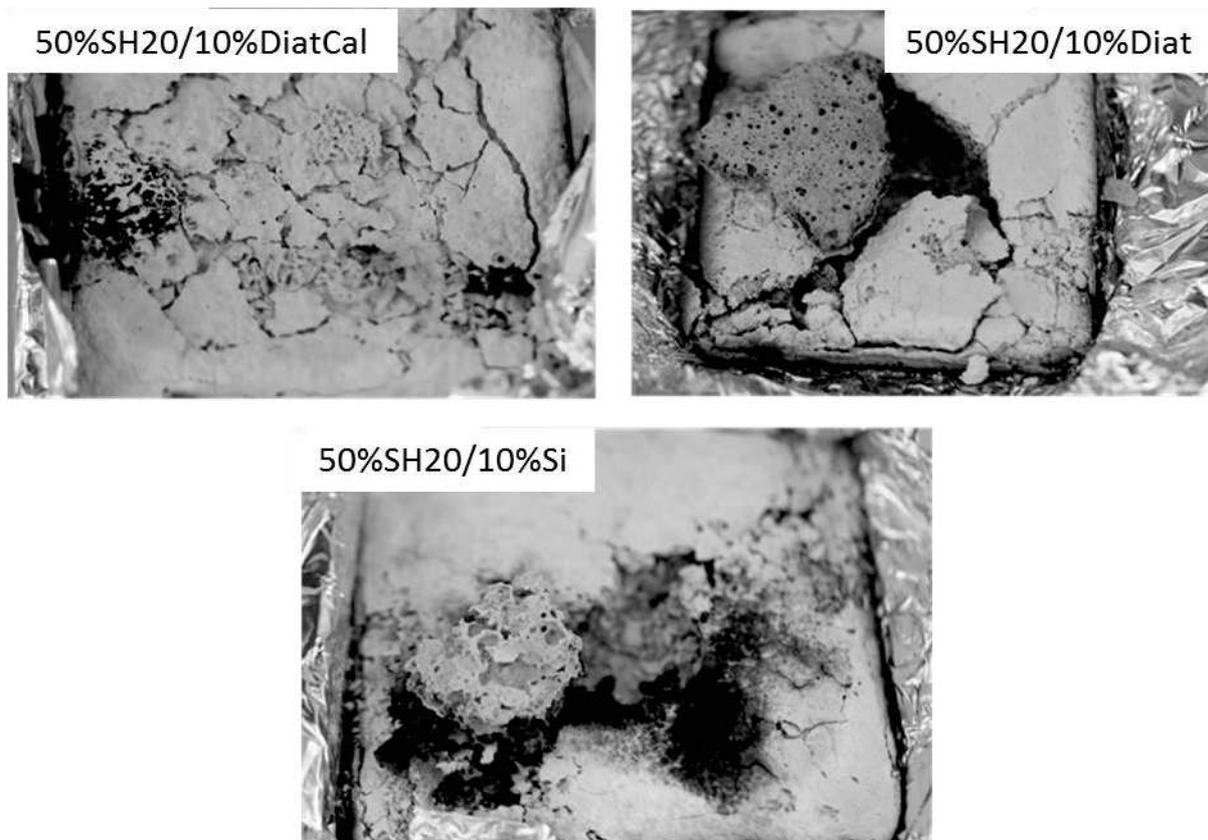


Figure D-11: Résidus de combustion des échantillons contenant 10% de charges à base de silice (irradiance  $50 \text{ kW/m}^2$ )

Du point de vue de la libération de fumées, les courbes RSR des échantillons contenant la diatomite calcinée et les billes de silice présentent peu de différences avec la formulation 60%SH20 (Figure D-7). Du fait des résultats obtenus avec les échantillons 50%SH20/10%DiatCal, 50%SH20/10%Diat et 50%SH20/10%Si, il semble que la porosité des charges à base de silice joue un rôle important dans la formation d'une structure expansée. La taille des particules ne semble pas avoir une influence majeure, comparée à la porosité, bien qu'une étude plus poussée soit nécessaire afin de confirmer ou non cette hypothèse. La calcination de la diatomite conduisant à la diminution de la surface spécifique mesurée, il semble que l'efficacité des propriétés retardatrices de flamme est fortement conditionnée par l'accessibilité à la structure poreuse pour les produits de décomposition du polymère lors de la dégradation thermique.

## 2. Effet catalytique de la diatomite

### 2.1 Mesures ATG

Les essais effectués au cône calorimètre ont mis en évidence un temps d'ignition plus faible que celui de l'EVA vierge pour l'échantillon contenant 45 % de diatomite. En effet, le composite 45%Diat s'enflamme au bout de 29 s, tandis que l'ignition de l'EVA vierge a lieu à 37 s. Les autres formulations s'enflament entre 43 et 56 s. Les courbes ATG obtenues pour les différentes formulations sont présentées dans les Figure D-12, D-Figure D-13, Figure D-14 et Figure D-15. Les mesures ATG ont été effectuées sous air, avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min. Les courbes dérivées des pertes de masses (DTG) sont également présentées, afin de visualiser les différentes étapes de dégradation des échantillons.

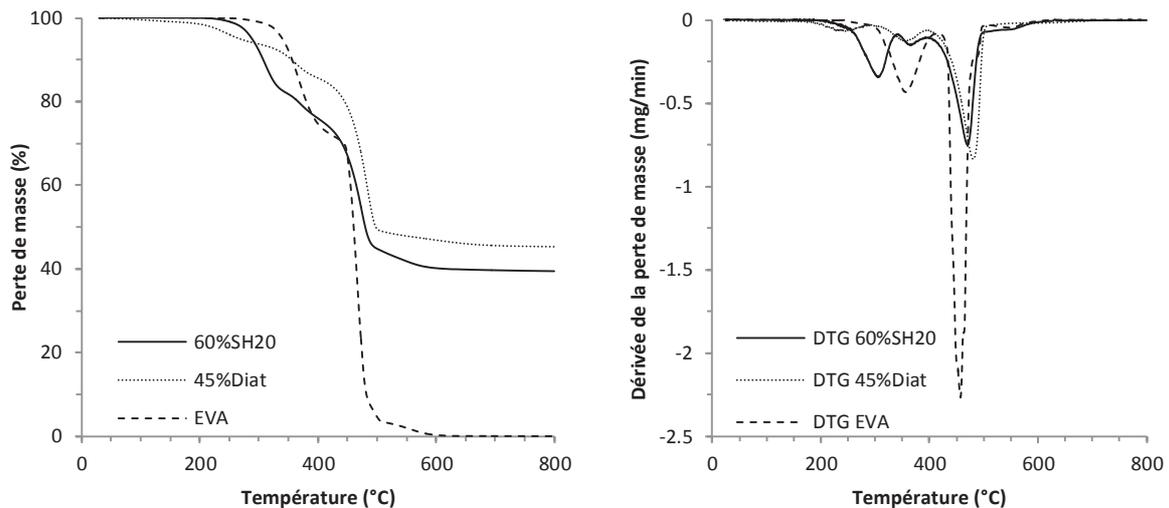


Figure D-12: Mesures ATG (gauche)-DTG (droite) des composites 60%SH20 et 45%Diat (comparées à l'EVA vierge)

Le début de la dégradation du composite 60%SH20 a lieu vers 250 °C, tandis que celle de l'EVA vierge a lieu vers 300 °C, correspondant à la libération d'acide acétique [22]. Le décalage de la formulation 60%SH20 est dû à la présence d'ATH et correspond à la libération de l'eau de structure. Vers 300 °C, un second palier de décomposition a lieu, correspondant cette fois-ci à l'élimination d'acide acétique du polymère.

Dans le cas du composite 45%Diat, la décomposition thermique débute vers 200 °C et semble se poursuivre progressivement jusqu'à l'étape de dégradation de la chaîne principale du polymère, aux alentours de 420 °C. Cette étape semble également être décalée, sachant que la dégradation de la chaîne principale dans le cas de l'EVA vierge et de l'échantillon 60%SH20 a lieu vers 400 °C. Ce décalage pourrait être lié à une augmentation de la stabilité du réseau formé par la chaîne polymère après dégradation des groupes pendants.

#### D. Utilisation de la diatomite en tant qu'agent de synergie dans un composite EVA/ATH

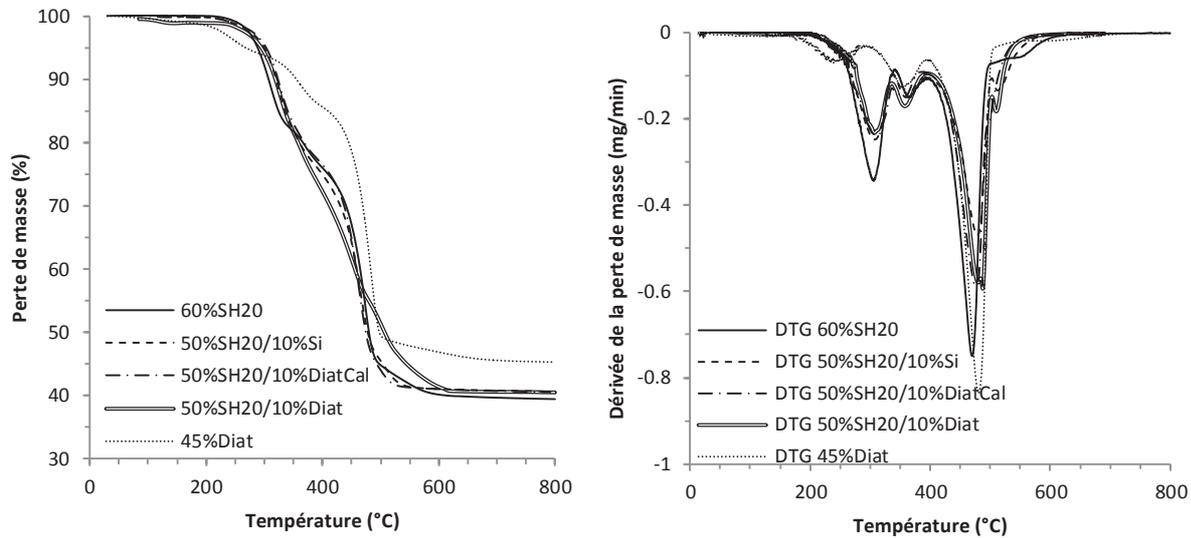


Figure D-13: Mesures ATG (gauche)-DTG (droite) des composites contenant 10% de charges à base de silice

Les étapes de décomposition thermique des échantillons 50%ATH/10%Si et 50%ATH/10%DiatCal semblent suivre une évolution semblable à celle du composite contenant uniquement de l'ATH. Un léger décalage d'une dizaine de degrés est tout de même visible lors de la première étape, correspondant à la libération de l'eau de structure de l'ATH. Bien que l'échantillon 50%ATH/10%Diat suive le même profil de début de courbe, une absence de plateau délimitant les étapes après 330 °C laisse apparaître une dégradation progressive du matériau. En comparaison avec l'échantillon 45%Diat, la dégradation prématurée observée à 200 °C est moins visible pour les autres échantillons. Une perte est observée à 100 °C pour l'échantillon 50%ATH/10%Diat, pouvant correspondre à la libération d'eau adsorbée au sein de l'échantillon. Cette perte est cependant négligeable et n'est pas visible sur la courbe DTG correspondante.

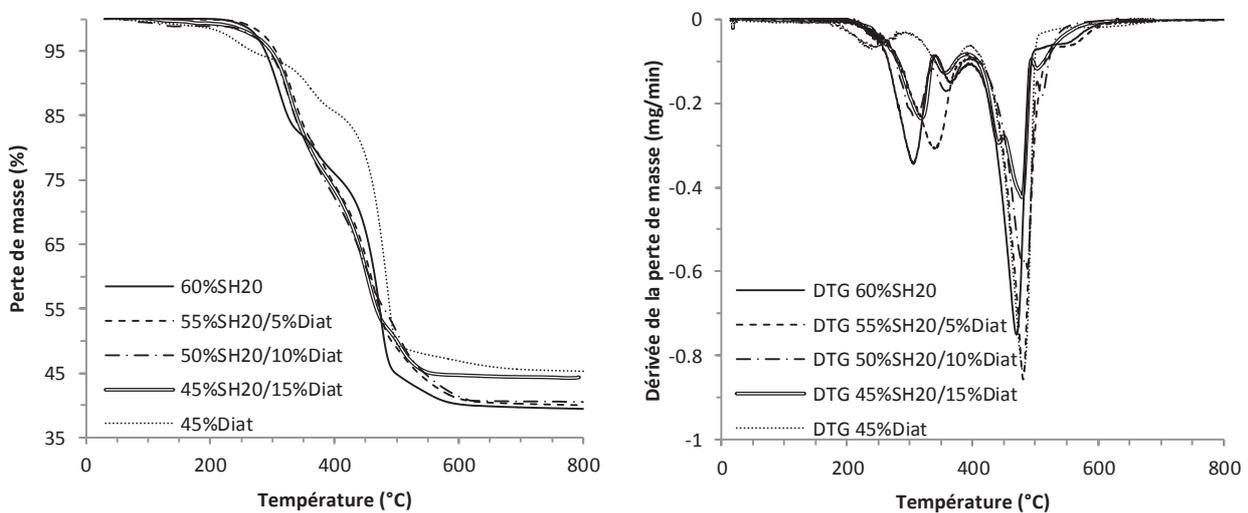


Figure D-14: Mesures ATG (gauche)-DTG (droite) des composites contenant de la diatomite brute

L'ensemble des composites contenant de la diatomite suit le même profil de décomposition thermique. Tout d'abord, l'étape de libération d'eau de l'ATH est décalée d'une dizaine de degrés, puis la dégradation semble progressive jusqu'à l'étape correspondant aux résidus. La dégradation prématurée de l'EVA, visible dans le cas de l'échantillon 45%Diat, est absente pour chaque échantillon.

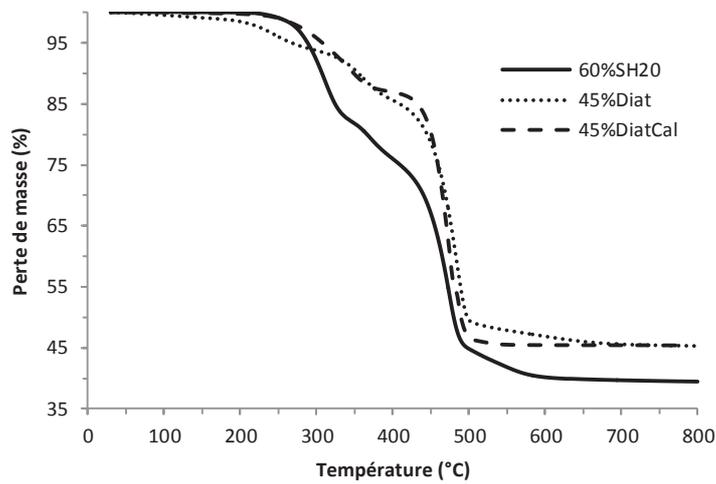


Figure D-15: Mesures ATG des composites 60%SH20, 45%Diat et 45%DiatCal

D'après la Figure D-15, seule la calcination de la diatomite fait disparaître la décomposition prématurée observée à 200 °C. Dans le cas de l'échantillon 45%DiatCal, la première étape de dégradation thermique a lieu à une température semblable à celle de l'échantillon 60%SH20, mais semble plus lente. Une explication possible serait que la diatomite calcinée entraîne également une dégradation prématurée du polymère (par rapport à l'EVA vierge), bien que la différence ne soit pas aussi marquée dans le cas de la diatomite brute.

## 2.2 Mesures PCFC-Couplage IRTF

L'analyse des formulations au microcalorimètre de combustion (PCFC) a été effectuée, en couplage avec une analyse infrarouge (IRTF) afin d'identifier les espèces issues de la dégradation thermique (Figure D-16 et Figure D-17).

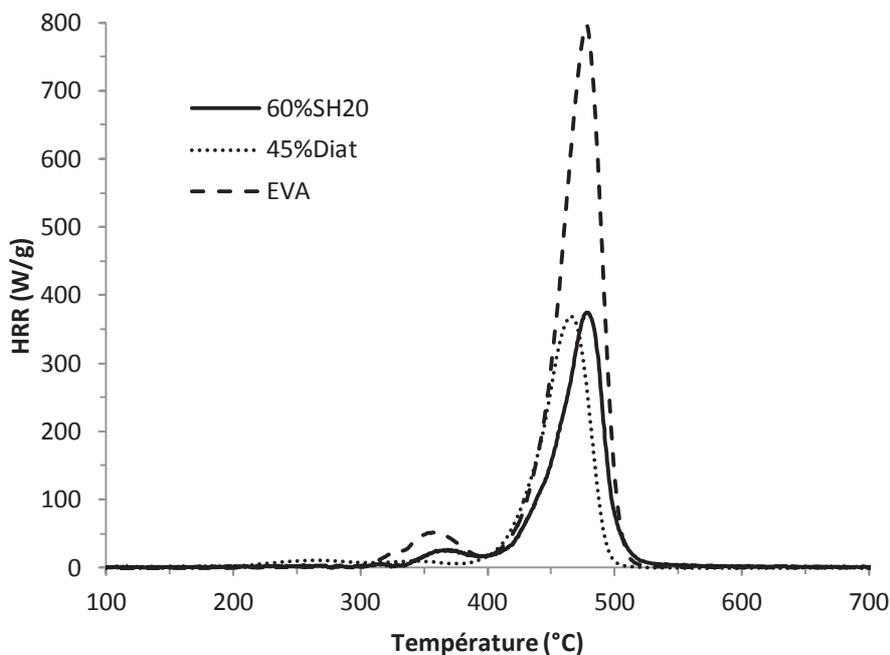


Figure D-16: Courbes PCFC des échantillons 60%SH20, 45%Diat et EVA

L'introduction de charges à des taux élevés dans l'EVA permet logiquement de diminuer le débit calorifique émis lors de la dégradation thermique. Les pHRR de l'EVA et de l'échantillon 60%SH20 apparaissent à une température très proche (environ 475 °C), tandis que le pHRR de l'échantillon 45%Diat apparaît légèrement à plus basse température (environ 455 °C). Une différence plus importante est visible au niveau du premier pic, qui est avancé dans le cas de 45%Diat par rapport aux deux autres formulations. Pour les formulations 60%SH20 et EVA, le début d'émission d'un débit calorifique semble avoir lieu vers 300-350 °C, tandis que pour la formulation 45%Diat, la première variation de débit calorifique semble apparaître vers 200 °C.

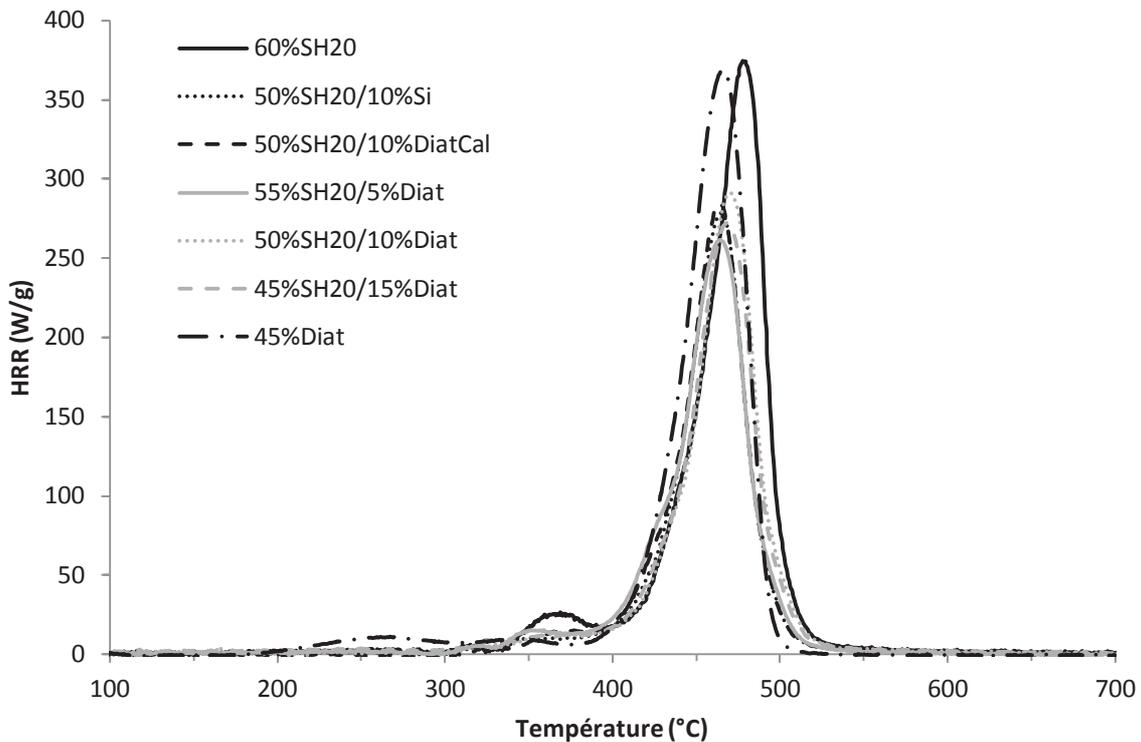


Figure D-17: Courbes PCFC des formulations contenant de l'ATH et des charges à base de silice

Les mesures PCFC de l'ensemble des échantillons sont présentées dans la Figure D-17. Comparé à l'ensemble des formulations, le 45%Diat se dégrade à une température plus basse, comme déjà présenté dans la Figure D-16. Le premier pic de dégradation des formulations contenant une combinaison d'ATH et de charge à base de silice apparaît vers 300 °C. L'intensité maximale du débit calorifique reste cependant plus importante dans le cas de la formulation 60%SH20. Concernant le pHRR principal, la température de début d'émission du débit calorifique pour les composites EVA/ATH/Charge à base de silice, est semblable à celle de la formulation 45%Diat (environ 455 °C).

La variation de HRR entre 200 et 400 °C confirme l'apparition prématurée d'un pic de débit calorifique vers 200-250 °C, dans le cas de la formulation 45%Diat. Cette observation est en accord avec les résultats ATG présentés précédemment. Les essais ont été réalisés en couplage IRTF à l'aide d'un appareillage Nicolet iS10 FT-IR (Thermo Scientific). Les spectres obtenus peuvent être séparés en deux groupes, correspondants aux différentes étapes de décomposition observées lors des variations de débit calorifique. Le premier type de spectre correspond aux pics apparaissant entre 200 et 400 °C, et correspond au début de la dégradation thermique (Figure D-18).

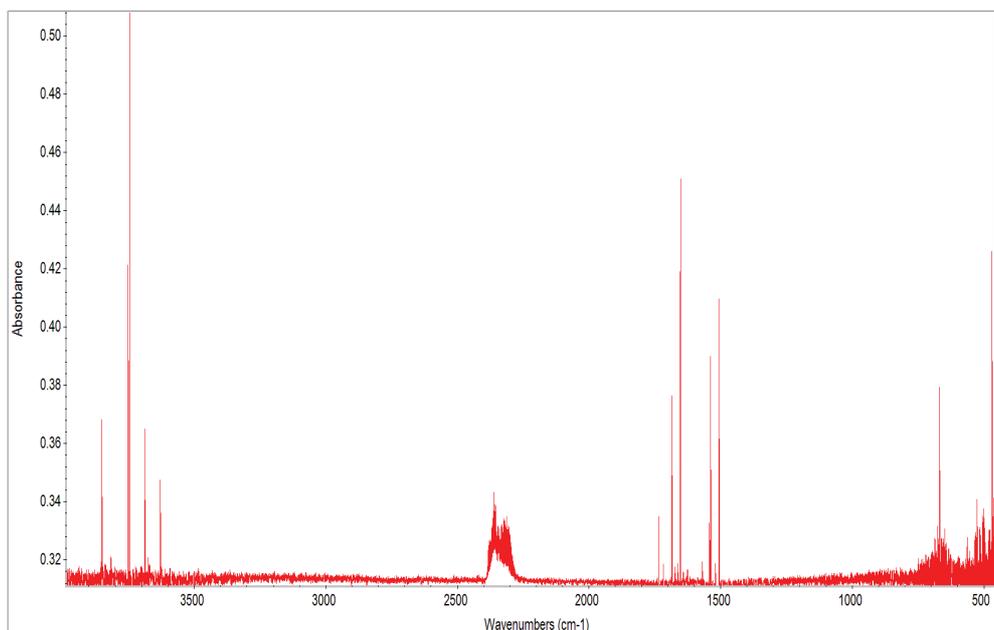


Figure D-18: Spectre IRTF type de la zone 300-400 °C des mesures PCFC (exemple de la formulation 60%SH20)

Le premier pic, visible à  $3800\text{ cm}^{-1}$ , correspond à la présence d'eau dans la chambre de mesure, due à une saturation de l'eau présente dans l'air ambiant. Le pic situé à  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  correspond également à la présence d'eau, mais disparaît à plus haute température. Ce pic semble donc correspondre à l'eau émise par la dégradation thermique de l'ATH. En effet, le spectre IRTF correspondant au premier pic de décomposition thermique de la formulation 45%Diat (Figure D-19) ne présente pas de pic à  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ .

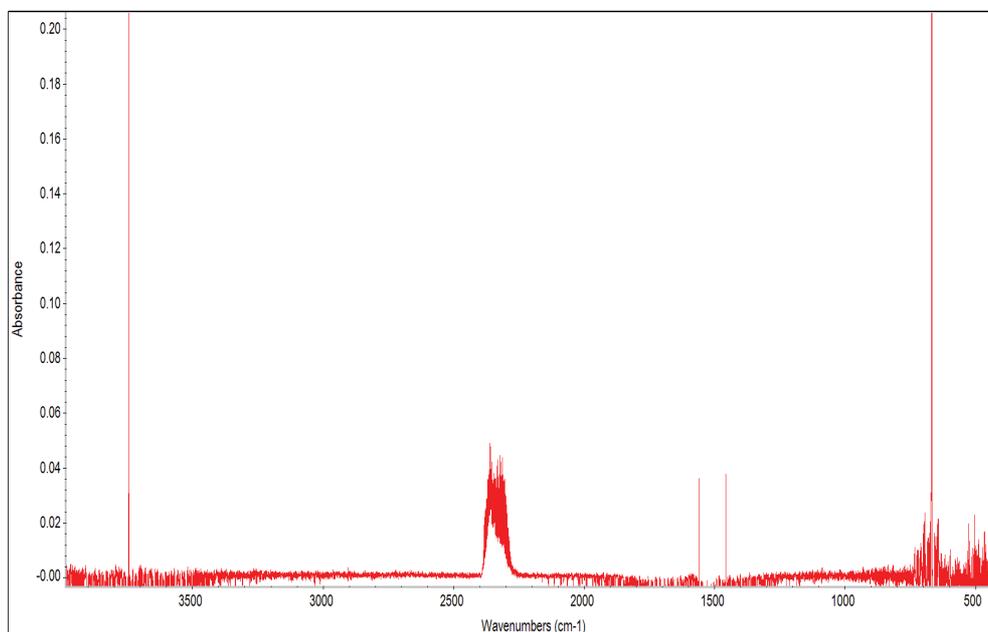


Figure D-19: Spectre IRTF type de la zone 200-300 °C des mesures PCFC de la formulation 45%Diat

L'association du pic large à  $2300\text{ cm}^{-1}$  et du pic fin à environ  $700\text{ cm}^{-1}$  correspond à une liaison C=O appartenant à du  $\text{CO}_2$ . L'émission de  $\text{CO}_2$  est présente dans le cas de toutes les formulations. De la même façon que pour les observations effectuées en ATG et au PCFC, l'apparition de ces pics a lieu à une température plus basse dans le cas de la formulation 45%Diat. La présence de  $\text{CO}_2$  peut être liée à la dégradation des groupes pendants de l'EVA, libérant de l'acide acétique dégradé au PCFC.

Ces mesures montrent donc que la présence de diatomite en grande quantité a pour effet de catalyser le début de la réaction de décomposition thermique de l'EVA.

Dans le cas de l'association d'ATH et de diatomite, le décalage de l'émission d'acide acétique n'est pas observé. Il est possible que la quantité de diatomite ne soit pas suffisante pour permettre la catalyse de la décomposition thermique de l'EVA, ou que la présence d'ATH inhibe cet effet.

Pour ce qui est du pic principal, situé entre 450 et 500 °C dans le cas de toutes les formulations, les signaux visibles correspondent à la présence de CO<sub>2</sub> (2300 et 700 cm<sup>-1</sup>) et d'eau (3800 cm<sup>-1</sup>), comme représenté dans la Figure D-20. Ces mesures correspondent à l'oxydation des fragments issus de la décomposition thermique de l'EVA, et plus particulièrement des fragments organiques (méthane par exemple) issus de la coupure de la chaîne principale.

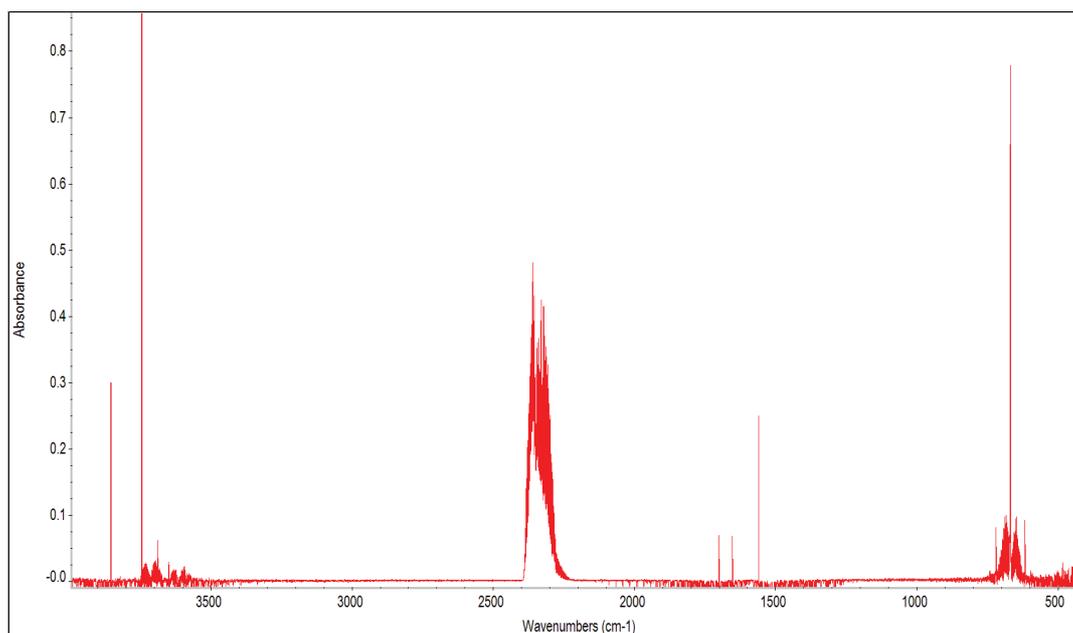


Figure D-20: Spectre IRTF type de la zone 450-500 °C des mesures PCFC de la formulation 45%SH20/15%Diat

Bien que la présence d'une grande quantité de diatomite semble modifier le profil de dégradation thermique de l'EVA en avançant le début de la décomposition à plus basse température, il est nécessaire que la charge soit brute. En effet, l'analyse PCFC comparatif d'une formulation chargée à 45 % en diatomite calcinée ne montre pas une avancée similaire du début de la dégradation thermique, le pic apparaissant aux alentours de 300-350 °C. Le couplage PCFC-IRTF montre tout de même un signal à une température plus basse que les premières mesures obtenues dans le cas de la formulation 60%SH20. Ce décalage reste tout de même moins important que dans le cas de l'échantillon 45%Diat.

L'analyse IRTF des espèces émises au début de dégradation thermique de l'échantillon contenant 45 % de diatomite calcinée (250-300 °C) présente un spectre très semblable à celui de l'échantillon 45%Diat à 200 °C. Les mêmes pics correspondants au CO<sub>2</sub> et à une présence d'eau sont visibles.

Il semble donc que la diatomite calcinée catalyse également la dégradation thermique de l'EVA, mais dans une moindre mesure. Du fait des modifications subies par la charge lors de la calcination, la structure poreuse de la diatomite semble être le paramètre principal conduisant à l'effet catalytique observé. Ceci peut également être lié à l'accessibilité et à la concentration en groupements hydroxyles à la surface de la charge.

Une étude récente de Battistella et al. [190] s'est concentrée sur l'influence de la dispersion de la kaolinite sur les mécanismes retardateurs de flamme. D'après les auteurs, il semble qu'une plus haute viscosité soit atteinte lorsque la dispersion de la charge est optimale, conduisant à un comportement au feu amélioré. La microstructure des particules semble être un paramètre important influençant l'état de dispersion dans la matrice.

## IV. Influence de la viscosité à chaud sur l'effet barrière

### 1. Essais de rhéologie dynamique plan-plan

Les meilleures performances au cône calorimètre, du point de vue du débit calorifique, obtenues avec les composites EVA/ATH/Diatomite, semblent être attribuées à un meilleur effet barrière. La formation d'une couche cohésive est liée à la libération de gaz dans une structure, permettant son expansion. Une haute viscosité du composite fondu durant les essais au cône calorimètre pourrait être une explication du phénomène. En effet, l'influence de la viscosité sur les mécanismes retardateurs de flamme a été suggérée par Clerc et al. [80]. Les auteurs ont proposé que le gonflement de composites EVA/MDH/Talc dépend de la viscosité, et peut influencer l'épaisseur du résidu. Ils ont également suggéré que l'utilisation de particules de talc de haute surface spécifique améliore le phénomène d'intumescence. Une comparaison avec des composites EVA/MDH/montmorillonite organomodifiées (oMMT) conduit également à une intumescence significative. Cependant, lorsque la quantité d'oMMT devient trop importante, la viscosité augmente et empêche l'expansion de la couche. L'isolation thermique due à la couche barrière semble être réduite par l'absence de gonflement du résidu. Des observations effectuées par Kashiwagi et al. [191] ont corrélé l'augmentation du module élastique ( $G'$ ) mesuré par rhéologie dynamique avec la formation d'une couche charbonnée, dans le cas de nanocomposites à base de polystyrène. Selon les auteurs, une viscosité trop faible a une influence sur la fissuration prématurée de la couche barrière.

Battistella et al. ont montré que la viscosité de composites EVA/Kaolinite a une influence sur l'efficacité des mécanismes retardateurs de flamme [113]. Les auteurs ont considéré que la formation de bulles durant la décomposition du matériau et sa combustion est limitée par une haute viscosité du polymère fondu. Ce phénomène limite l'alimentation de la flamme par les gaz de pyrolyse. Des corrélations ont été établies entre la rhéologie des composites contenant de l'ATH et de la kaolinite, et la valeur du pHRR. Des paramètres tels que la viscosité complexe ( $\eta^*$ ), le module élastique ( $G'$ ) et le facteur de perte (tangente  $\delta$ ) ont été étudiés dans ce cadre, via un rhéomètre ARES.

Des analyses similaires ont été effectuées sur nos composites EVA/ATH/charges siliceuses. La Figure D-21 présente les résultats de la viscosité complexe, mesurée pour toutes les formulations, excepté pour l'échantillon 45%Diat. En effet, la viscosité de cette formulation semble être trop importante, l'analyse de la formulation ne présentant pas de plateau newtonien, nécessaire à une analyse pertinente [192]. La viscosité complexe diminue avec la fréquence pour tous les échantillons. En comparaison avec l'EVA vierge, les valeurs de  $\eta^*$  des composites sont plus élevées. Les courbes semblent tendre vers une valeur minimale d'environ 2000 Pa/s, à une fréquence de 100 rad/s, pour toutes les formulations testées.

L'introduction de diatomite calcinée en substitution d'une fraction d'ATH SH20 diminue la viscosité du composite EVA/ATH, tandis que l'ajout d'au moins 5 % de diatomite brute augmente cette valeur.

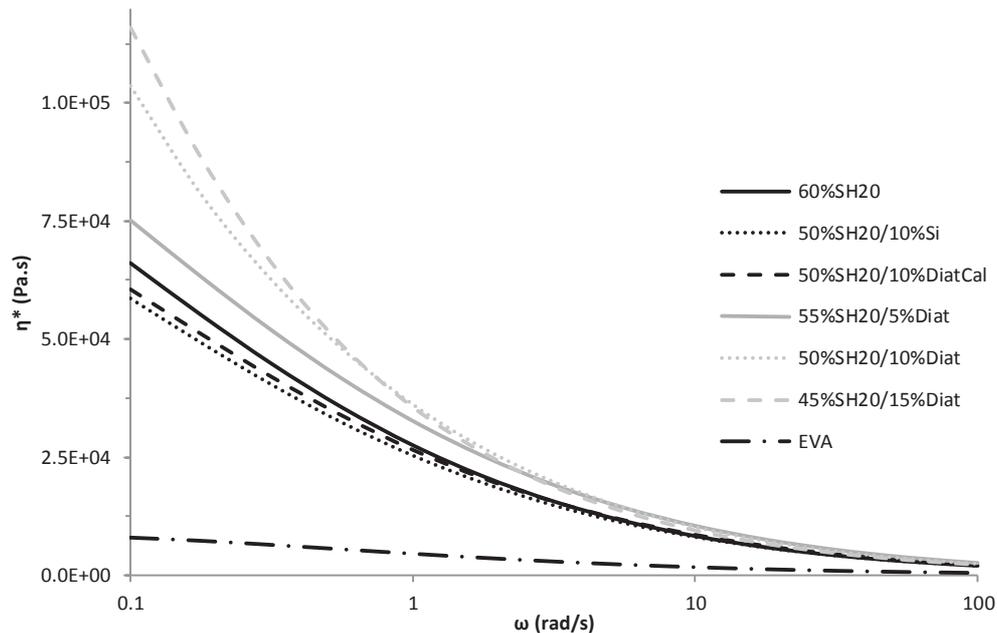


Figure D-21: Viscosité complexe  $\eta^*$  (Pa.s) de composite EVA/ATH/Charge à base de silice

Les valeurs de pHRR des différents composites ont été tracées en fonction de la viscosité complexe, mesurée à une fréquence de 0,1 rad/s (appelée  $\eta^*_0$ ) (Figure D-22). La mesure de  $\eta^*_0$  pour l'échantillon 45%Diat est tout de même présentée, bien qu'il existe une importante incertitude liée à cette valeur du fait de l'absence d'un plateau Newtonien.

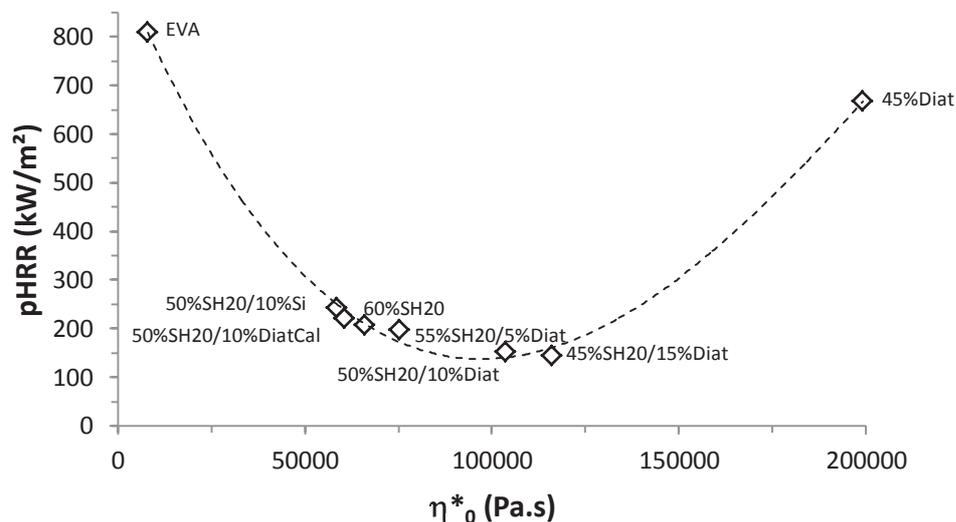


Figure D-22: pHRR en fonction de la viscosité complexe mesurée à une fréquence de 0,1 rad/s ( $\eta^*_0$ )

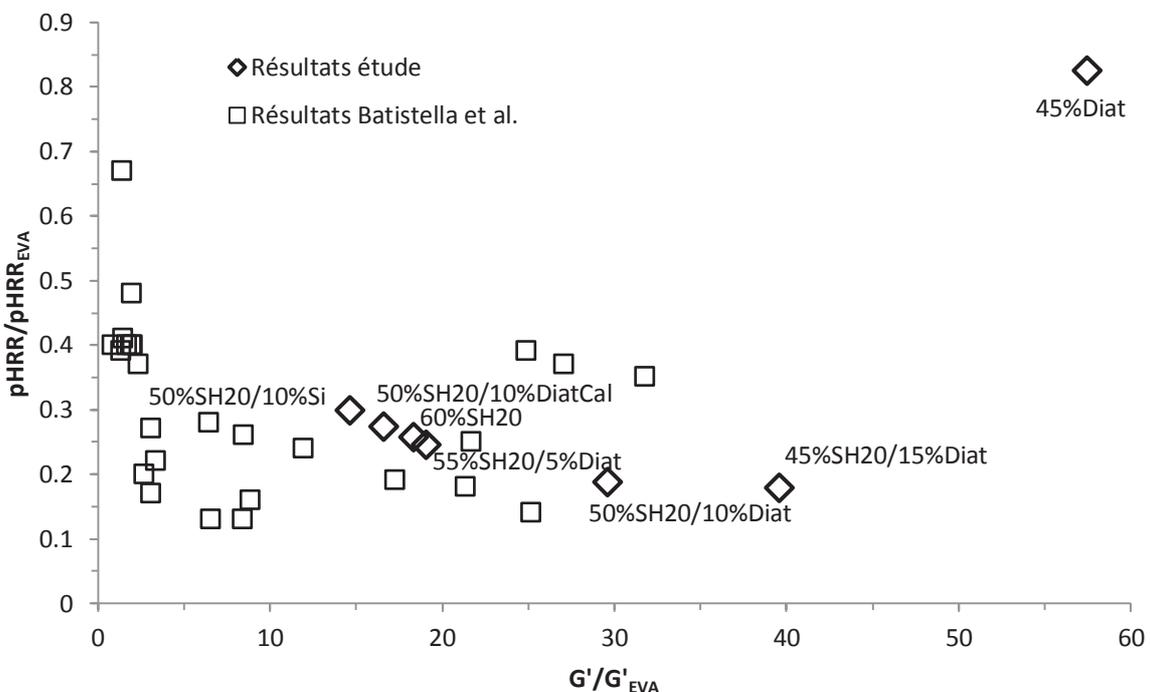
Les viscosités des composites sont estimées avec les valeurs de  $\eta^*_0$ . Lorsque la viscosité augmente, le pHRR diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale. Le minimum correspond à l'échantillon 45%SH20/15%Diat, avec une valeur de pHRR de 144,9 kW/m<sup>2</sup>. Dans un premier temps, l'augmentation de la viscosité des échantillons conduit à la présence de mécanismes retardateurs de flamme plus efficaces. Au-delà d'une certaine limite, l'augmentation de la viscosité conduit à la dégradation des propriétés de réaction au feu.

En effet, l'expansion de la couche barrière devient limitée lorsque les valeurs de  $\eta^*_0$  sont trop importantes. Même s'il existe une grande incertitude sur la mesure de viscosité de l'échantillon 45%Diat, il peut être suggéré que sa viscosité élevée empêche l'expansion et limite l'effet barrière. Comme l'échantillon 45%Diat ne contient pas d'ATH, l'expansion peut également être limitée par l'absence de libération d'eau.

Le rôle de la viscosité proposé par Battistella et al. [113] a été relié à l'alimentation de la flamme par les gaz de décomposition, en considérant la diminution du bullage à la surface de l'échantillon. Concernant les résultats obtenus avec la diatomite, il semble que la viscosité influence la formation de la couche barrière durant la seconde partie de la courbe du cône calorimètre. En effet, l'effet barrière se traduit par une diminution rapide du HRR après le premier pic, puis par une émission lente et progressive du débit calorifique. Une viscosité optimale permet de conduire à l'expansion de la couche, améliorant les performances au feu, jusqu'à sa fissuration.

Un optimum de viscosité a été trouvé afin de maximiser les effets retardateurs de flamme apportés par l'expansion. Dans le cas de faibles viscosités (dont l'échantillon 60%SH20), la couche protectrice ne gonfle pas durant l'essai au cône, l'effet barrière mesuré est également moindre. Pour de plus hautes viscosités (soit les échantillons 55%SH20/5%Diat, 50%SH20/10%Diat et 45%SH20/15%Diat), une expansion est observée, correspondant à un effet barrière efficace.

En comparant les résultats obtenus précédemment avec ceux présentés dans l'étude de Battistella et al. [113], la tendance de l'influence de la viscosité sur le pHRR se trouve confirmée. Afin de pouvoir effectuer une comparaison, les mesures réalisées au rhéomètre ARES ont été exprimées en comparant les modules élastiques ( $G'$ ) des différentes compositions. La Figure D-23 présente donc le rapport  $G'/G'_{EVA}$  en fonction du rapport  $pHRR/pHRR_{EVA}$  (mesures au cône calorimètre) pour les formulations actuelles, en comparaison avec les résultats de l'étude de Battistella et al [113].



La majorité des mesures effectuées sur les composites à base de diatomite sont en accord avec celles effectuées lors de l'étude de Battistella et al [113]. Dans le cas de composites réalisés à base d'EVA, la viscosité semble donc avoir une influence non-négligeable sur l'efficacité de l'effet barrière lors des essais au cône calorimètre. Le point correspondant à la formulation 45%Diat sort de la tendance, la composition ne présentant pas un comportement retardateur de flamme significatif.

Tout comme dans le cas de l'étude de Battistella et al. [113], les résultats tendent à confirmer que la viscosité est un paramètre majeur influençant les propriétés de retard au feu. Il semble qu'une haute viscosité permette l'expansion de l'échantillon durant les essais au feu, améliorant l'effet barrière. Cependant, les mesures effectuées au rhéomètre ARES ont été réalisées à 160 °C. Cette température est bien inférieure à celle de l'échantillon durant un essai au cône calorimètre, généralement aux alentours de 700-750 °C à 50 kW/m<sup>2</sup> (mesure estimée au pyromètre laser). Une estimation de la rhéologie de l'échantillon à 700-750 °C est nécessaire afin de valider l'hypothèse de l'influence de la viscosité. La composition des échantillons étudiés n'étant pas homogène, il est impossible de mesurer une viscosité véritable par le biais des dispositifs présents en laboratoire. Les essais d'estimation se focaliseront donc sur une caractérisation du comportement visqueux, ou pseudo-viscosité.

## 2. Estimation de la viscosité à chaud

### 2.1 Principe de la mesure

La mesure de l'écoulement du composite fondu durant sa dégradation thermique peut être un moyen d'estimer sa viscosité. L'estimation de la viscosité à chaud, proposée ici, se base sur le principe du Melt Flow Index (MFI), sans appliquer de force lors de l'écoulement [28]. Une autre différence majeure est que, durant l'essai de mesure MFI, l'échantillon est chauffé de façon homogène, tandis que le cône calorimètre irradie une seule face du matériau. Donc, il existe un gradient thermique le long de l'échantillon durant sa dégradation, avec une distribution hétérogène de la température.

La viscosité, dans la plage de température de dégradation du matériau, a été estimée en utilisant un dispositif de chauffage radiatif appelé épiradiateur et utilisé dans la norme d'essai de réaction au feu NF P 92-505. Durant cet essai au feu, le composite fondu s'écoule à une certaine vitesse à travers une grille trouée. La comparaison entre les échantillons a permis de les classer selon l'estimation de leur viscosité apparente.

Des échantillons de 70x70x4 mm<sup>3</sup> ont été exposés à un épiradiateur de 500 W, avec une irradiance estimée à 37 kW/m<sup>2</sup>. Tandis que la température augmente avec le temps d'exposition, le polymère s'écoule à travers un trou de 20x20 mm<sup>2</sup> effectué dans une grille. Un pyromètre laser, ainsi qu'une caméra thermique, ont été utilisés afin de mesurer les températures de chaque face de l'échantillon pendant le test. Le temps d'ignition (TTI), la température à l'ignition et l'isolation thermique peuvent donc être estimés. L'ensemble du dispositif est représenté sur la Figure D-24.

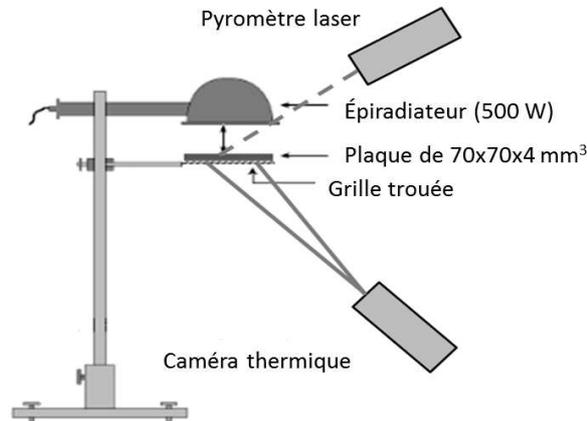


Figure D-24: Dispositif d'épiradiateur de mesure de température

La vitesse d'écoulement dépend de la variation de la viscosité apparente du polymère avec la chaleur et de son état de dégradation, sachant que l'élimination du groupe pendant de l'EVA peut modifier les caractéristiques du matériau initial dans le cadre de cet essai. Donc, un polymère possédant une viscosité apparente importante à haute température coulera plus lentement. Durant l'essai, le matériau fondu forme un bulbe au travers de la grille. La pseudo-viscosité a été estimée en suivant la durée d'écoulement jusqu'à la chute du bulbe ( $t_{\text{chute}}$ ), à partir de la mise en place de l'épiradiateur ( $t_0$ ). L'essai, ainsi que la formation du bulbe, sont présentés dans la Figure D-25 et la Figure D-26.

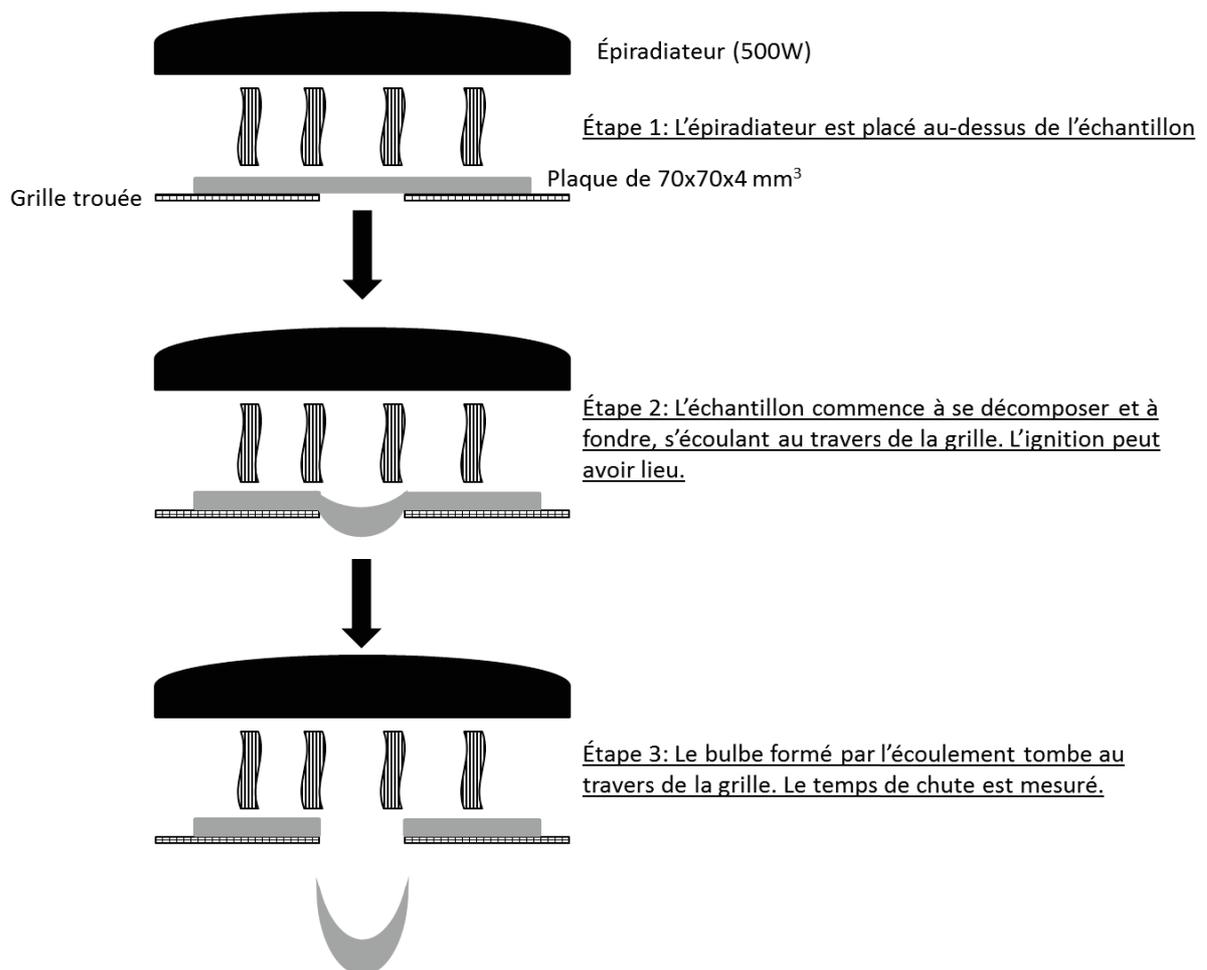


Figure D-25: Représentation schématique du test d'écoulement utilisant l'épiradiateur

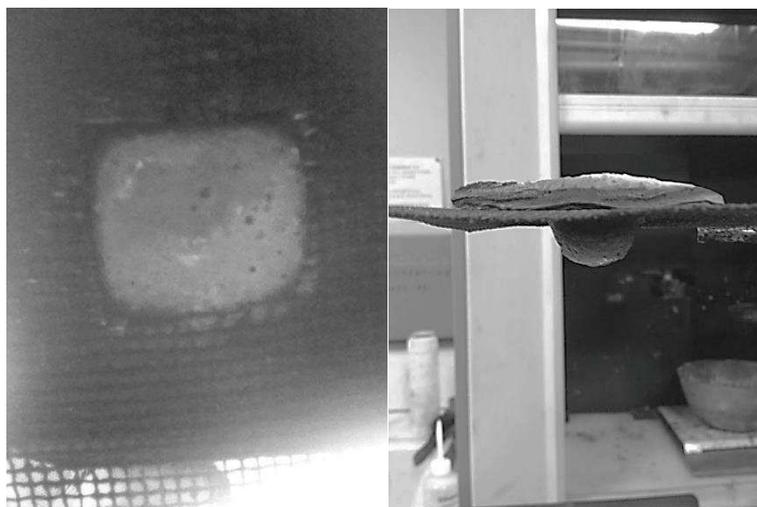


Figure D-26: Formation d'un bulbe d'un composite EVA/ATH/Diatomite au travers d'une grille trouée

Il est important de noter que l'ignition a lieu avant la chute du bulbe, ce qui conduit expérimentalement à un accroissement de la vitesse d'écoulement. De plus, il est nécessaire de parler de viscosité apparente, car la valeur obtenue ne peut pas correspondre à une composition précise et homogène de l'échantillon. En effet, bien que le composite s'éloigne de la source de chaleur en s'écoulant, il se sera en partie décomposé et est donc constitué d'un mélange du polymère initial et du polymère dégradé. L'analyse infrarouge (IRTF) de différentes zones d'un bulbe récupéré permet de confirmer cet aspect. La Figure D-27 présente une coupe transversale d'un bulbe, ainsi que les différentes zones analysées en IRTF.

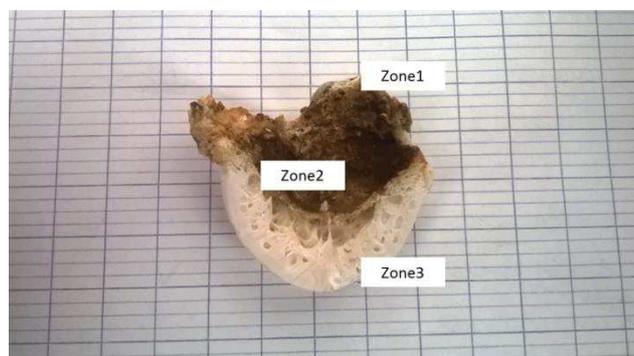


Figure D-27: Coupe transversale du bulbe récupéré de la formulation 60%SH20

Les mesures IRTF ont été réalisées à l'aide d'un appareillage IFS 66 (Bruker). Les résultats étant les mêmes quel que soit le composite analysé, seul l'exemple de la formulation 60%SH20 sera présenté, afin de faciliter les observations. Dans un souci de comparaison, la Figure D-28 présente les analyses infrarouges effectuées sur des polymères de référence, à savoir l'EVA vierge mais également la formulation 60%SH20 avant dégradation thermique.

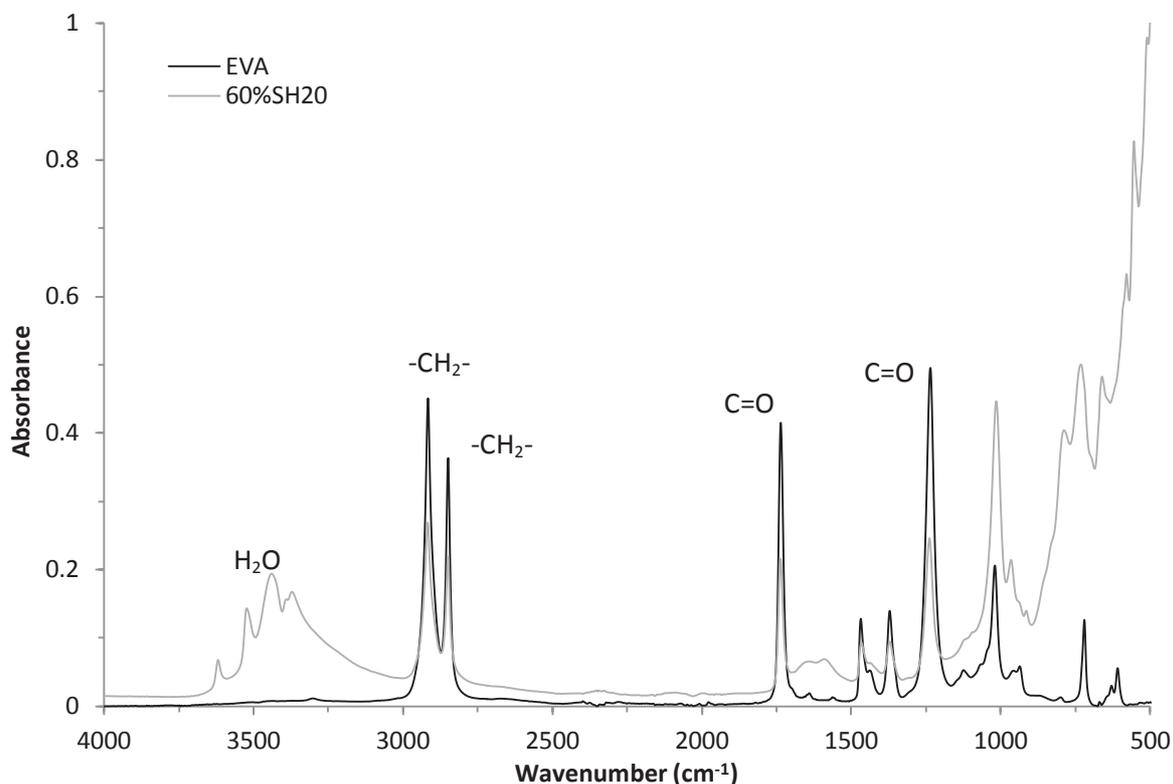


Figure D-28: Analyses IRTF de l'EVA et de la formulation 60%SH20

L'analyse de l'EVA vierge présente les bandes caractéristiques des composants du copolymère. La bande intense à  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspond à des groupements alcanes  $-\text{CH}_2-$  (élongation), tandis que la bande intense à  $2800\text{ cm}^{-1}$  est liée aux liaisons C-H aliphatiques liées à ces alcanes. La bande située vers  $1400\text{ cm}^{-1}$  correspond également aux groupements alcanes, liés aux vibrations de déformation angulaire. La faible bande présente vers  $750\text{ cm}^{-1}$  pourrait également correspondre à la liaison C-H des  $\text{CH}_2$ , apparaissant dans le cas d'une chaîne alkyle contenant plus de 4 carbones. Une autre faible bande, située à  $600\text{ cm}^{-1}$ , pourrait correspondre à la liaison C-C de la chaîne polymère, bien que l'interprétation aux faibles nombres d'onde ne soit pas très précise. De ce fait, il est également possible que cette bande soit liée à la liaison C=O de la partie acétate de vinyle (AV).

L'association des deux bandes intenses situées à  $1250$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  pourrait correspondre au groupe pendant de l'EVA (C-O-C=O), tandis que la bande intense située à  $1750\text{ cm}^{-1}$  semble être uniquement liée à la liaison C=O présente dans la partie VA. La faible bande apparaissant vers  $1300\text{ cm}^{-1}$ , peut être associée à la liaison C-O du groupe pendant de l'EVA. Dans le cas de la formulation 60%SH20, une large bande apparaît en-dessous de  $800\text{ cm}^{-1}$ , limitant grandement l'interprétation aux faibles valeurs. Cette bande est sans doute due à la présence d'eau de structure provenant de l'ajout d'ATH. La présence d'une large bande entre  $3600$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'eau de structure de l'ATH, tout comme celle, plus faible, située entre  $1750$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$ . L'augmentation de la bande à  $1000\text{ cm}^{-1}$  laisse supposer la présence de liaisons (fortes ou faibles) entre l'oxygène de l'ATH et le carbone de l'EVA. La Figure D-29 présente les analyses effectuées sur les trois zones du bulbe, en comparaison avec la formulation 60%SH20 initiale.

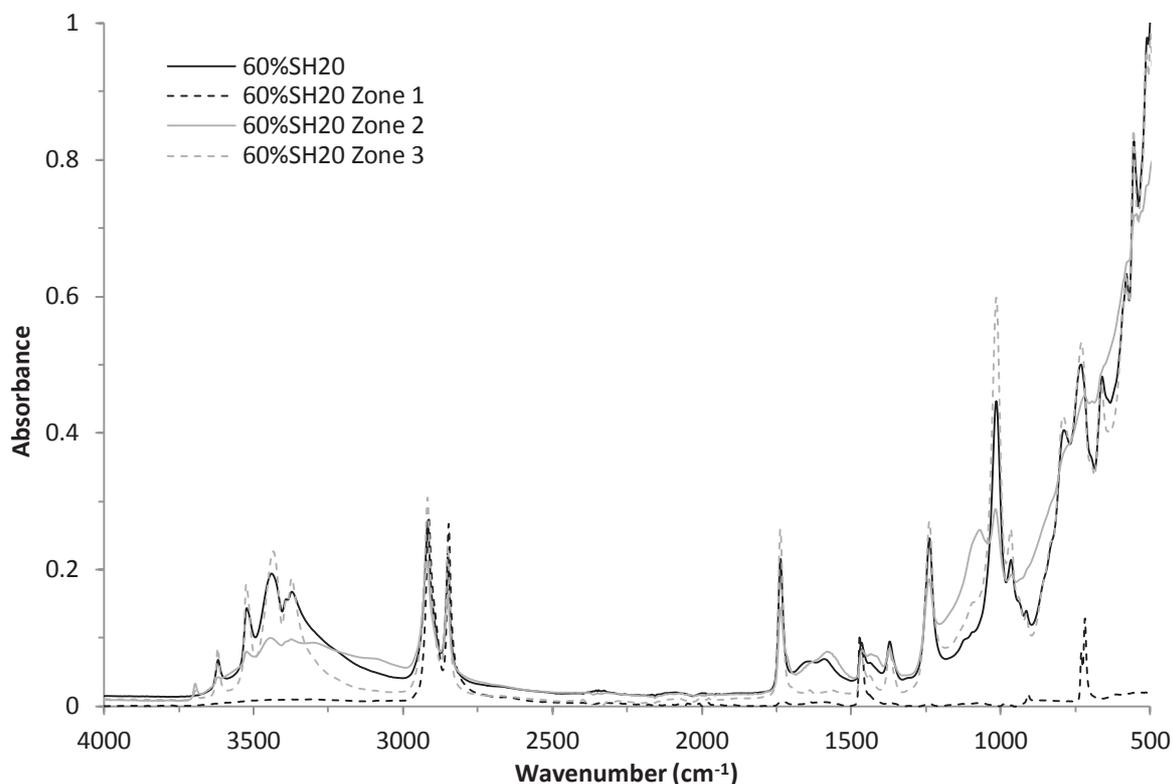


Figure D-29: Analyse IRTF des différentes zones du bulbe de la formulation 60%SH20

Le spectre de la zone 3 du bulbe, la plus éloignée de la source de chaleur durant le test, présente les mêmes bandes que l'échantillon de référence. La disparition de la bande entre de 1750 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ , associée à l'augmentation de la bande à 1000  $\text{cm}^{-1}$ , laisse tout de même supposer un début de dégradation de l'ATH. Il semble que l'eau de structure commence à être libérée, mais reste au sein du polymère, créant des interactions avec les carbones de l'EVA. La matrice ne semble pas s'être dégradée à cet endroit-là.

L'analyse de la zone 2 présente une diminution de la large bande correspondant à l'eau de structure de l'ATH, ainsi qu'une diminution des bandes associées au groupe pendent de l'EVA. Ceci indique une dégradation à la fois de la charge et de la matrice. Il semble cependant que la bande étendue présente de nouveaux pics, faibles, ainsi qu'un élargissement. Une bande apparaît à environ 1050  $\text{cm}^{-1}$ , absente des autres spectres, pouvant correspondre à une liaison C-O d'un alcool. Il est donc possible que la zone 2 du bulbe contienne de l'acide acétique, issu de la dégradation de l'EVA, ou une structure recomposée à mi-chemin entre la matrice et les produits de décomposition. Le polymère de la zone 2 semble donc être un mélange d'EVA, de polymère en cours de dégradation et de groupements proches de l'acide acétique.

Le spectre de la zone 3 du bulbe, la plus proche de la source de chaleur et correspondant à la zone de détachement, ne présente plus les bandes caractéristiques de l'eau, ni du groupe pendent de l'EVA. Les seules bandes restantes correspondent à la chaîne alkyle résiduelle. Ceci indique que le polymère ne s'est pas totalement dégradé lors de la chute du bulbe, bien qu'ayant dépassé l'étape de libération du groupe pendent. L'absence d'eau montre également que l'effet endothermique lié à la dégradation de l'ATH, ainsi que la dilution de la phase gazeuse, n'agissent plus à ce niveau de la dégradation thermique du polymère.

D'après les observations effectuées sur les spectres infrarouges, il n'est pas possible de définir la structure du polymère en écoulement par une structure définie. Il semble que cet élément soit défini par un gradient de décomposition thermique, et présente un mélange de polymères (de départ/dégradé), d'ATH (de départ/dégradée) et de produits de décomposition thermique. Les proportions de ces composés changent le long du bulbe, en fonction du gradient de décomposition.

### 2.2 Résultats de l'essai à l'épiradiateur

Le Tableau D-6 contient les mesures de paramètres tels que le temps de chute du bulbe, le TTI et la température correspondante (surface supérieure de la plaque). Une description des d'échantillons et des résidus sont également présentés.

Tableau D-6: Mesures effectuées avec le dispositif d'épiradiateur

Formulation	Temps de chute (s)	TTI (s)	Température à l'ignition (°C)	Observations
60%SH20	310±6	90±3	440±15	-Bullage à la surface -Gouttes enflammées -Résidu fragile et non-cohésif
50%SH20/10%Si	219±9	105±5	460±10	-Bullage à la surface -Gouttes enflammées -Résidu fragile et légèrement structuré
50%SH20/10%DiatCal	230±5	105±4	470±20	-Bullage à la surface -Gouttes enflammées -Résidu fragile et non-cohésif
55%SH20/5%Diat	385±10	95±6	480±15	-Absence de bullage -Résidu expansé (mousse solide)
50%SH20/10%Diat	500±6	105±7	485±10	-Absence de bullage -Résidu expansé (mousse solide)
45%SH20/15%Diat	-	110±4	485±15	-Absence de bullage -Le bulbe reste attaché à l'échantillon -Résidu expansé (mousse solide)
45%Diat	-	70±5	500±20	-Absence de bullage -Le bulbe reste attaché à l'échantillon -Formation d'une mousse solide sans expansion
EVA	-	60±6	-	-Trop liquide à haute température -Absence de résidu

Les échantillons conduisant à une structure de mousse solide présentent un temps de chute égal ou supérieur à 385 s (incluant les échantillons qui ne tombent pas durant le test). Pour les échantillons 45%SH20/15%Diat et 45%Diat, le bulbe reste attaché au reste du polymère à la fin du test. L'absence de chute, même après 15 minutes d'irradiation, traduit une viscosité apparente plus élevée que pour les autres échantillons.

De plus, durant les essais au cône calorimètre, l'échantillon 45%SH20/15%Diat conduisait à un gonflement plus intense, et l'échantillon 45%Diat formait une structure de mousse solide, mais sans expansion.

Les échantillons 50%SH20/10%Si et 50%SH20/10%DiatCal coulent plus rapidement à travers la grille, le polymère fondu tombant après 220-230 s. L'échantillon de référence (60%SH20) tombe après 310 s d'irradiation, mais avec un bullage à la surface, accompagné de gouttes enflammées. Leurs résidus d'essais au cône calorimètre présentent une structure fragile et non-cohésive. Les charges minérales forment une fine couche, avec des propriétés protectrices limitées.

Il semble qu'un temps de chute important, correspondant à une haute pseudo-viscosité, peut être relié à la formation d'une structure expansée, sauf pour l'échantillon 45%Diat. La comparaison avec la viscosité complexe mesurée à l'ARES ( $\eta^*_0$ ), montre une corrélation de ce paramètre avec le temps de chute du bulbe (Figure D-30).

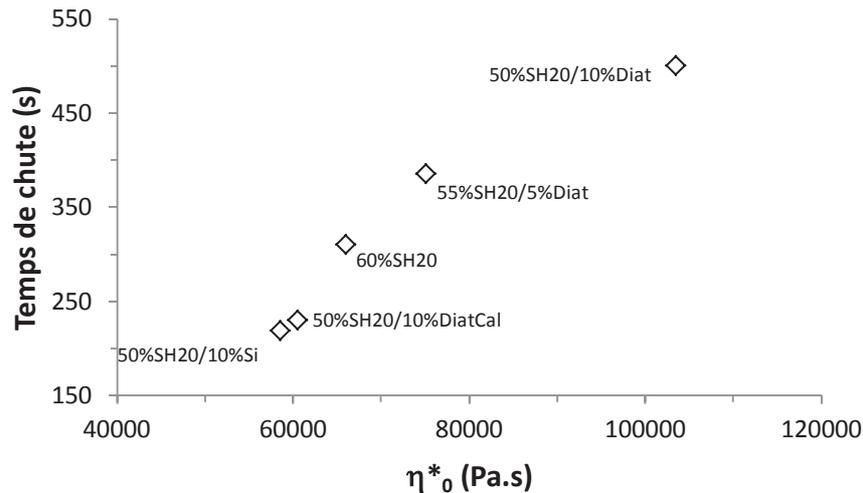


Figure D-30: Temps de chute en fonction de la viscosité complexe à une fréquence de 0,1 rad/s ( $\eta^*_0$ )

L'efficacité de l'effet barrière semble dépendre de la structure formée pendant la combustion. Une couche présentant une structure expansée apporte de bonnes propriétés retardatrices de flamme. La formation de ce type de structure nécessite une viscosité suffisante. Au contraire, une faible viscosité conduit à la formation d'une couche fine et non-cohésive, présentant un effet barrière limité. L'absence de bullage durant l'essai à l'épiradiateur peut être également reliée à une viscosité élevée pour le polymère initial et ses produits de dégradation présents à l'état condensé, limitant la libération de gaz de décomposition thermique.

La mesure des températures durant les essais à l'épiradiateur montre la même évolution pour toutes les compositions. Sur la surface supérieure, une augmentation rapide de température a lieu lors de la mise en place du dispositif. Elle est suivie par une évolution pseudo-linéaire, jusqu'à l'ignition du matériau. À ce point, un saut de température a lieu, caractérisé sur la courbe d'évolution par une transition entre 450-500 °C et 600-650 °C. Par la suite, la température de la surface supérieure augmente progressivement vers un maximum d'environ 750 °C.

La température de la surface inférieure suit une évolution progressive jusqu'à la chute du bulbe. Les mesures ne sont plus pertinentes après la chute du bulbe, du fait de la présence d'un large trou au centre de l'échantillon. Les résultats sont présentés dans le Tableau D-7.

Tableau D-7: Températures mesurées durant l'essai à l'épiradiateur avec le pyromètre laser (surface supérieure) et la caméra thermique (surface inférieure)

Formulation	Température à l'ignition – surface supérieure (°C)	Température à l'ignition – surface inférieure (°C)	Température à la chute du bulbe – surface inférieure (°C)
60%SH20	440±15	170±10	235±15
50%SH20/10%Si	460±10	180±5	330±10
50%SH20/10%DiatCal	470±10	190±10	330±10
55%SH20/5%Diat	480±15	190±20	340±10
50%SH20/10%Diat	485±10	190±10	350±20
45%SH20/15%Diat	485±15	190±5	-
45%Diat	500±20	220±15	-
EVA	-	-	-

Lorsque l'effet barrière est amélioré, un délai pour la température d'ignition est remarqué. Les compositions présentant les meilleurs résultats au cône calorimètre ont une température d'ignition plus importante que celles possédant de plus faibles propriétés retardatrices de flamme. L'évolution de la température est sensiblement la même pour chaque face. Les mesures de température semblent suivre la même évolution que les viscosités mesurées au rhéomètre ARES, ainsi que le temps de chute du bulbe. Cependant, toutes les températures à l'ignition restent très proches, limitant des interprétations plus précises.

## V. Conclusion

L'effet de synergie d'une diatomite pennale sur les propriétés retardatrices de flamme a été étudié dans des composites EVA/ATH. L'incorporation d'au moins 5 % de diatomite broyée améliore les performances au feu au cône calorimètre. La présence de diatomite semble améliorer l'effet barrière en tant que promoteur de gonflement de l'échantillon, par formation d'une structure semblable à de la mousse solide. Avec 10% de diatomite, une diminution du pHRR a été mesurée, ainsi qu'une amélioration de l'effet barrière du fait de la présence d'une couche expansée et cohésive. L'ajout de billes de silice et de diatomite calcinée ne conduit pas à la formation d'une structure expansée. La calcination conduit à une réduction de sa porosité, et donc à une diminution de l'accessibilité de sa surface interne par les gaz. La porosité de la diatomite brute semble avoir une influence sur la mise en place d'un effet barrière efficace. De plus, l'action conjointe de l'ATH et de la diatomite est nécessaire à l'expansion de la couche barrière. La combinaison d'analyses ATG et d'essais de couplage PCFC-IRTF a montré que la présence d'une grande quantité de diatomite dans la formulation conduit à une dégradation de la matrice polymère à plus basse température, suggérant un effet catalytique. Cet effet a également été observé dans le cas de diatomite calcinée, mais de façon bien moins marquée. Bien que la porosité de la charge semble être un facteur déterminant, d'autres caractéristiques comme la structure minérale, le facteur de forme et la présence de certaines impuretés dans la diatomite peuvent aussi jouer un rôle. L'influence de la présence de Fe dans la composition de l'échantillon étudié n'est pas à exclure. La comparaison pourrait donc être faite avec d'autres espèces de diatomite, d'origine et de compositions différentes.

Les mesures effectuées à l'ARES ont montré qu'une augmentation de la viscosité du composite conduit à la mise en place d'un effet barrière plus efficace, du fait d'une diminution du pHRR et de l'expansion du résidu. L'utilisation de diatomite calcinée diminue la viscosité en comparaison avec la diatomite brute. L'accessibilité de la porosité semble avoir une influence sur la viscosité du composite, et donc sur la réaction au feu. Un optimum a été trouvé pour l'échantillon contenant 15 % de diatomite.

Au-delà de cette valeur, une augmentation de la viscosité empêche l'expansion de la couche. Dans ce cas, l'effet barrière ne permet pas d'isoler efficacement le matériau de la source de chaleur. Les tests d'écoulement confirment le fait que les compositions présentant une viscosité élevée permettent la formation d'une mousse solide lors de la combustion, susceptible de limiter les transferts thermiques et de matière volatile. Il est proposé que les gaz de décomposition restent confinés plus longtemps dans le polymère fondu, formant la structure qui sera conservée par les charges minérales dans le résidu. Une bonne accessibilité de la structure poreuse de la diatomite pour les chaînes de polymère permet d'augmenter l'interface entre la charge et la matrice à l'état condensé ou gazeux. Par la suite, le réseau défini par le polymère fondu et les gaz de décomposition pourrait jouer le rôle de template pour les charges. La couche expansée formée à partir de cette structure conditionnerait la texture finale du résidu.

L'estimation du comportement visqueux permet donc de lier un temps d'écoulement aux résultats obtenus au cône calorimètre. Des travaux futurs pourraient être entrepris afin d'instrumenter l'expérience, en se basant sur une mesure de vitesse de chute, ou à l'aide d'un capteur de force. Une estimation du coefficient d'étalement lors de la décomposition thermique, dans le cas de thermoplastiques, pourrait également être digne d'intérêt. Concernant la mise en évidence d'une relation entre la viscosité, le bullage et la structure barrière, il peut être envisagé de suivre directement l'évolution d'un matériau au cours de sa dégradation. L'utilisation d'un récipient transparent résistant aux hautes températures, comme un verre en quartz par exemple, pourrait permettre d'effectuer des observations dans toute l'épaisseur d'un échantillon de composite.

---

# Chapitre E : Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme

---



## E. Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme

L'amélioration des propriétés retardatrices de flamme de composites EVA/ATH peut être obtenue en substituant une partie des charges par un composé supplémentaire. La cohésion du résidu de combustion peut être apportée par l'utilisation de charges minérales vitrifiantes, comme des borates ou des oxydes mixtes. Ce chapitre se concentrera sur l'utilisation de charges de vitrification, généralement employées dans le domaine de la céramique et de l'émail, et fournies par l'entreprise Emaux Soyer. Dans un premier temps, la colémanite sera présentée. Il s'agit d'une matière première utilisée dans la fabrication de verres, et pouvant jouer un rôle de retardateur de flamme. Par la suite, des oxydes mixtes, aussi appelés fondants, ont été introduit dans des composites EVA/ATH afin d'améliorer la cohésion des résidus de combustion. Des expérimentations concernant l'utilisation d'une nouvelle matrice polymère pour le domaine de la câblerie, l'EMA, seront également présentées.

### I. Caractérisation des charges

#### 1. Colémanite

Comme présenté dans la partie relative aux Matériaux & Méthodes, les caractéristiques de la colémanite utilisée comme référence (Colémanite Ref) ont été analysées par granulométrie laser, BET, pycnomètre à gaz et ATG. D'autres grades de colémanite ont également été fournis par Emaux Soyer et seront testés en tant que charges retardatrices de flamme. Les caractéristiques analysées (voir Chapitre B-Matériaux et Méthodes) sont présentées dans le Tableau E-1.

Tableau E-1: Caractéristiques de différents grades de colémanite fournis par Emaux Soyer

Charge	d <sub>10</sub> (µm)	d <sub>50</sub> (µm)	d <sub>90</sub> (µm)	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Quantité massique d'eau (mesure ATG en %)
Colémanite Ref	3,2	20,9	56,3	18,11	2,41	23-25
Colémanite 1	2,66	17,47	41,18	21,84	2,42	23-26
Colémanite 2	1,55	10,9	33,71	23,43	2,42	22-26
Colémanite 3	1,55	9,41	31,59	24,56	2,43	21-24
Colémanite 4	1,32	5,01	28,76	27,33	2,41	19-23

La diminution de la taille moyenne des particules due au broyage entraîne une augmentation de la surface spécifique, mais aussi une diminution de la quantité d'eau moyenne libérée en ATG. Cette diminution résulte sans doute des chocs subis par les particules de colémanite lors du broyage, conduisant à des échauffements localisés, et donc à la perte d'eau de structure. Cette différence est moins importante pour les particules les moins fines, le broyage étant moins poussé. Pour les expérimentations sur poudre sèche, la colémanite de référence (voir Tableau E-1) a été utilisée.

#### 2. Fondants

Les fondants ont été fournis par Emaux Soyer et plusieurs formulations de fondants ont été réalisées par l'entreprise. Quatre ont été testées en tant que potentiels retardateurs de flamme, identifiées sous les noms FUI3, FUI9, FUI10 et FUI11. Les FUI3 et 11 correspondent à des mélanges d'oxydes amorphes réalisés par fusion et refroidissement rapide.

## E. Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme

La différence de composition permet de faire varier la température de ramollissement, mesurée par Emaux Soyer. Les FUI9 et 10 correspondent à des mélanges réalisés entre le FUI3, la colémanite de référence et du carbonate de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Le carbonate de lithium a été introduit afin de favoriser la formation du verre. Les différences de taux de colémanite et de FUI3 permettent d'estimer l'efficacité des deux types de charges lors d'une action conjointe, en choisissant de favoriser l'une ou l'autre. Les caractéristiques principales de ces formulations sont présentées dans le Tableau E-2 et le Tableau E-3.

Tableau E-2: Caractéristiques des fondants FUI3 et FUI11 (données fournisseur)

Charge	d <sub>10</sub> (μm)	d <sub>50</sub> (μm)	d <sub>90</sub> (μm)	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>ramollissement</sub> (°C)	Formule chimique
FUI3	0,70	4,23	9,77	6,32	3,16	470	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZnO, Na <sub>2</sub> O
FUI11	3,01	18,3	50,72	3,48	6,33	380	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO

Tableau E-3: Caractéristiques des fondants FUI9 et FUI10 (données fournisseur)

Charge	d <sub>50</sub> (μm)	FUI3 (wt%)	Colémanite (wt%)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (wt%)
FUI9	8,76	20	30	50
FUI10	8,41	30	20	50

La visualisation MEB en contraste de phase de ces échantillons permet de mettre en évidence le caractère homogène de FUI3 et FUI11, et le caractère hétérogène de FUI9 et FUI10. La Figure E-1 représente les FUI3, FUI9 et FUI11 à un grossissement x1000. L'échantillon FUI10 est très semblable au FUI9.

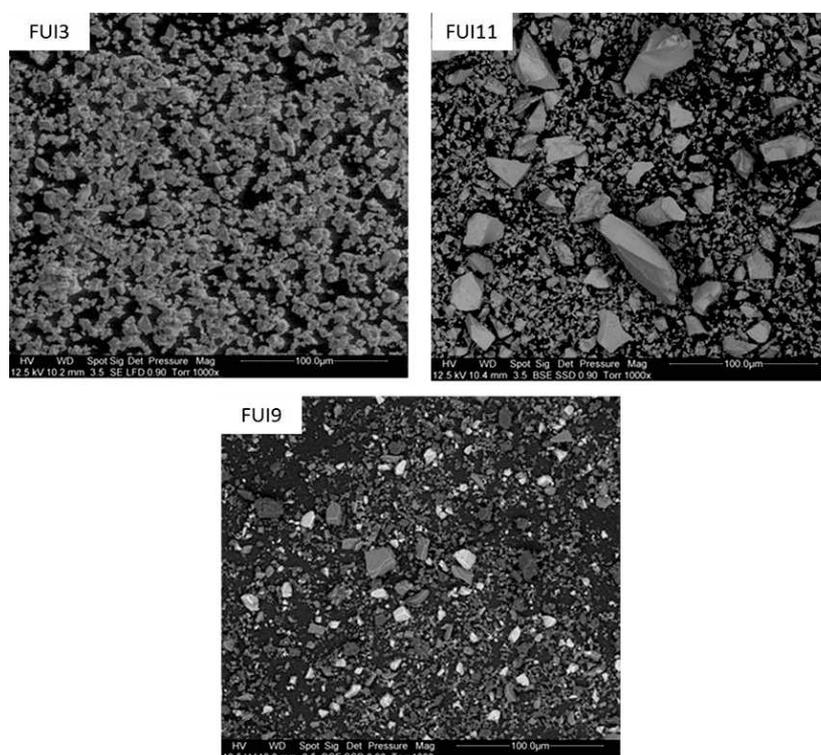


Figure E-1: Clichés MEB des échantillons FUI3, FUI9 et FUI11 (grossissement x1000)

La présence de différentes teintes, en contraste de phase, pour l'échantillon FUI9, montre bien qu'il s'agit d'un mélange de plusieurs composants. Des analyses EDX, réalisées à partir des clichés précédents, ont permis de mesurer les proportions des différents éléments présents (Tableau E-4).

Tableau E-4: Analyses EDX des fondants

% massique	FUI3	FUI9	FUI10	FUI11
<b>O</b>	41,8	44,1	53,7	23,8
<b>B</b>	14,1	10,9	7,8	3,0
<b>Si</b>	4,2	2,5	1,1	-
<b>Zn</b>	35,7	13,6	9,4	10,3
<b>Na</b>	4,2	2,4	1,0	-
<b>Bi</b>	-	-	-	62,9
<b>C</b>	-	14,6	16,5	-
<b>Ca</b>	-	9,4	8,1	-
<b>Li</b>	-	2,5	2,4	-

## II. Comportement des charges en température

### 1. Colémanite

De précédentes analyses effectuées sur l'ATH ont permis de décrire le profil de décomposition de la charge. La perte d'eau de structure correspond au passage de la forme ATH (cristalline) à la forme alumine, de composition  $Al_2O_3$  (en grande partie amorphe), forme sous laquelle sera retrouvée la charge en majorité dans le résidu. La perte s'effectue en deux étapes, en passant par la forme intermédiaire boehmite, monohydratée [55]. Les analyses ATG de la colémanite montrent également deux étapes de décomposition. La montée en température a été effectuée de 20 à 800°C à 1 °C/min (Figure E-2).

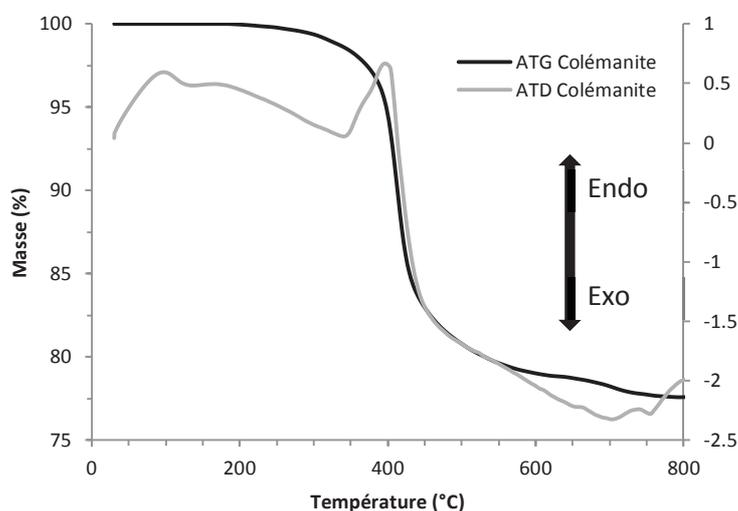


Figure E-2: Analyse thermogravimétrique de la colémanite de référence

La première perte de masse, vers 350-400 °C, correspond à la perte de l'eau de l'échantillon. La seconde décomposition, vers 650-700 °C, est liée à la transformation de la structure intermédiaire amorphe en borate de calcium cristallin [107]. La perte de masse, peu significative à cette échelle, pourrait correspondre à une quantité d'eau de structure résiduelle. Ces observations sont confirmées par des analyses DRX. Des analyses de la colémanite chauffée à 200 (Figure E-3), 600 (Figure E-4) et 800 °C (Figure E-5) ont été effectuées.

## E. Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme

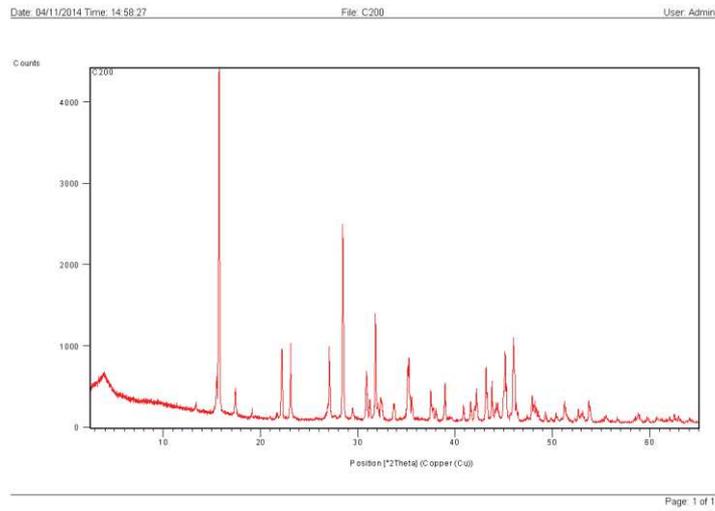


Figure E-3: Diffractogramme DRX de l'échantillon de colémanite chauffée à 200 °C

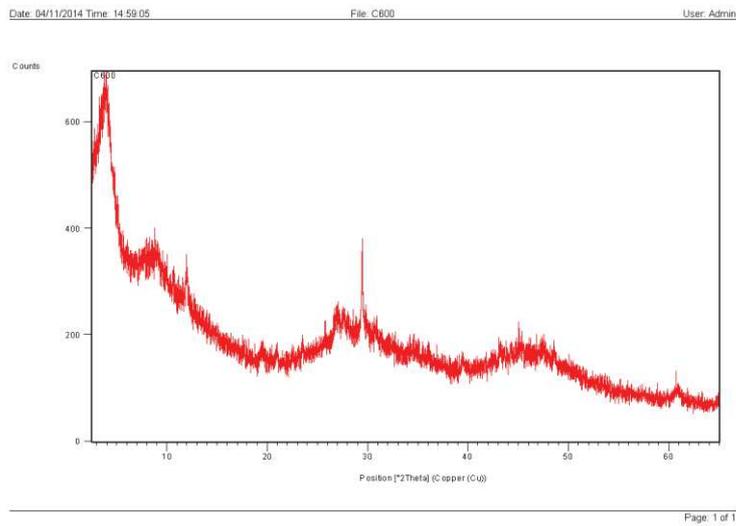


Figure E-4: Diffractogramme DRX de l'échantillon de colémanite chauffée à 600 °C

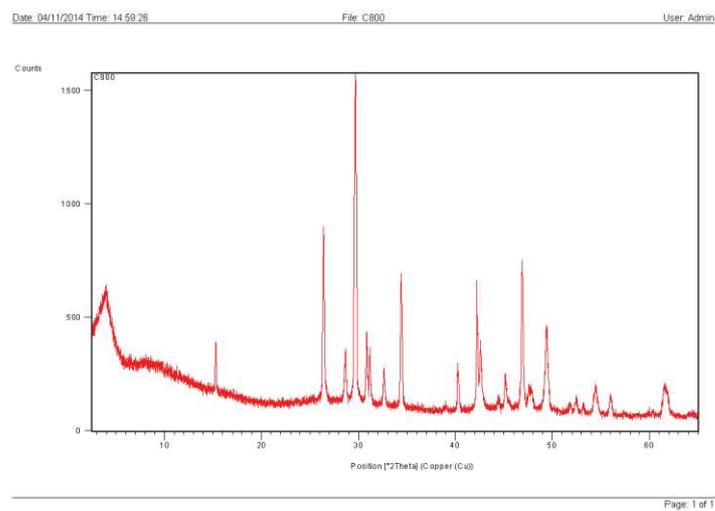


Figure E-5: Diffractogramme DRX de l'échantillon de colémanite chauffée à 800 °C

## E. Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme

Le diffractogramme DRX à 200 °C correspond à celui de la colémanite brute, les pics étant en accord à plus de 80 % à ceux de référence donnés par le logiciel d'analyse. La montée en température, après la libération de l'eau de structure, conduit à un composé amorphe avec présence de composés dérivés du borate de calcium initial tels que l'inoite ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_6(\text{OH})_{10}, 8\text{H}_2\text{O}$ ) ou la parasibirskite ( $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ). Sur le plan macroscopique, l'échantillon se présente toujours sous la forme d'une poudre.

Le phénomène de recristallisation après 700 °C montre clairement la mise en place d'une nouvelle structure minérale, qui se traduit par le frittage à chaud de l'échantillon [109], que l'on qualifiera de céramisation. Du point de vue analytique, une quantité de parasibirskite ( $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ) cristalline a été mise en évidence, ainsi qu'une majorité de borate de calcium cristallin ( $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ ).

Ces observations font ressortir le fait que des températures minimales sont requises afin d'observer la céramisation. Les températures adéquates pourraient alors être atteintes dans un incendie en conditions ventilées. Les deux actions de la colémanite pourraient conférer une amélioration de la réaction au feu d'un polymère (effet endothermique et céramisation), et pourraient se manifester distinctement lors d'un test au cône calorimètre en fonction de l'irradiance imposée. Dans un scénario relatif à une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup> et aspiration d'air, l'eau est à même d'être d'abord éliminée avant l'ignition, retardant la flamme, puis l'apparition de la flamme permettra aux particules de se lier, afin de jouer un rôle de ciment lors de la formation d'une structure barrière protégeant le résidu.

L'observation des résidus met en évidence la formation de cavités. L'étude de la diatomite dans l'EVA/ATH a laissé supposer que la haute viscosité à chaud d'un composite induisait la formation d'une structure expansée en conservant plus longtemps les gaz de décomposition au sein du polymère. Les composites EVA/ATH/colémanite ont été testés au rhéomètre ARES et ne confirment pas ce constat. La Figure E-6 présente la comparaison entre la tendance trouvée entre le pHRR et la valeur de  $\eta^*_0$  mesurée à l'aide d'un rhéomètre ARES pour les formulations EVA/ATH/Charge à base de silice, et les résultats de composite contenant 10, 30 et 60 % en masse de colémanite.

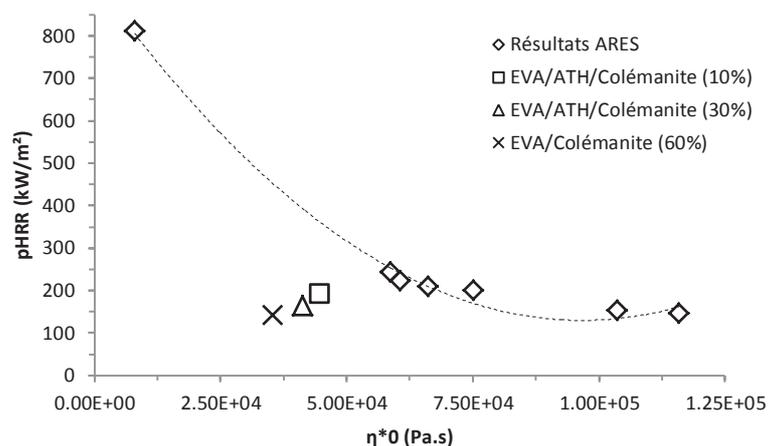


Figure E-6: Mesure au rhéomètre ARES de composites EVA/ATH/Colémanite chargés à 60 % en masse

Bien que les pHRR mesuré pour les échantillons contenant de la colémanite soit faibles, la viscosité dans les conditions de la mesure (160 °C) est également relativement faible. Cependant, les résidus de combustion présentent une structure de mousse solide, significatif de la présence d'un effet barrière (Figure E-7).

Cette structure expansée est semblable à celle obtenue en présence de diatomite. L'existence d'une telle structure a été reliée à la performance de l'effet barrière. L'action de la colémanite semble ne pas être basée sur les propriétés rhéologiques du composite mais sur sa capacité à maintenir la couche par frittage à haute température (700-750 °C).

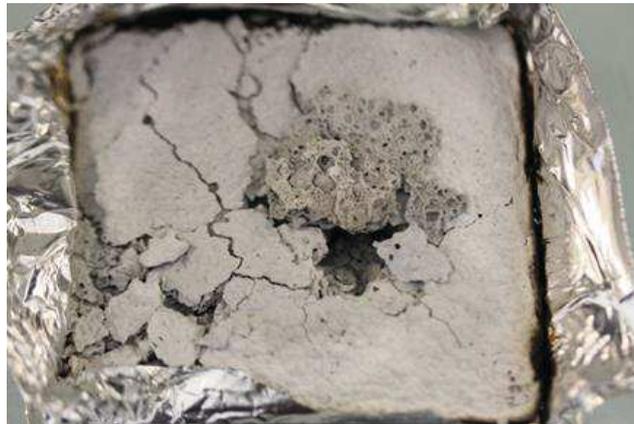


Figure E-7: Résidu de cône calorimètre d'un échantillon d'EVA chargé à 40%ATH et 20%Colémanite

## 2. Fondants

Les analyses ATG, réalisées sur les fondants entre 20 et 800°C avec une montée en température de 1 °C/min, confirment le fait que les échantillons FUI9 et FUI10 sont des mélanges de plusieurs constituants. En effet, ces fondants perdent de la masse à la même température que la colémanite seule, du fait de la libération d'eau. La décomposition du carbonate de lithium ayant lieu vers 1300 °C [193], sa perte de masse n'a pas été mesurée dans l'intervalle de température étudié en ATG. La Figure E-8 représente les courbes obtenues pour les quatre fondants utilisés.

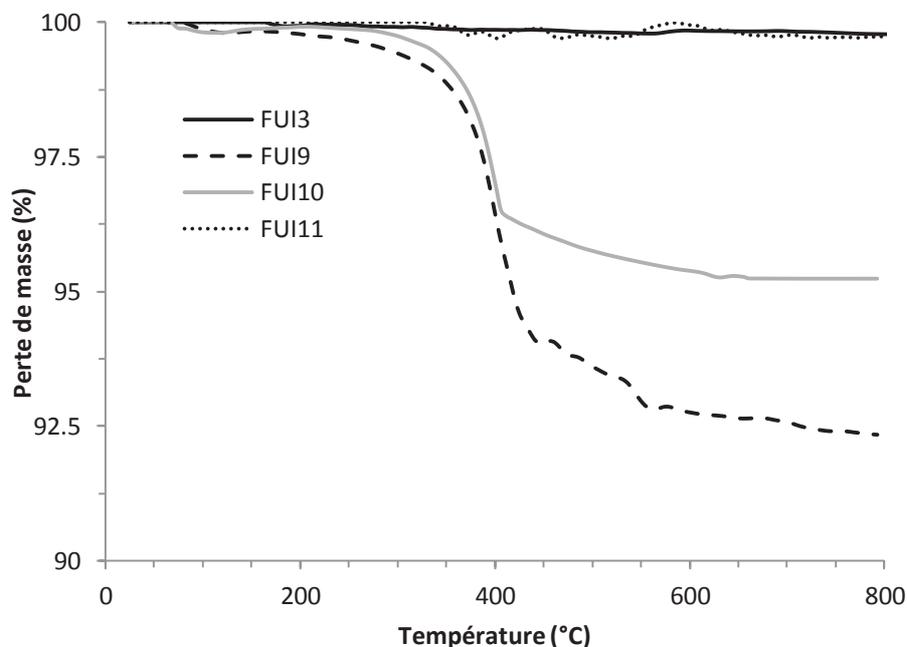


Figure E-8: Courbes ATG des différents fondants fournis par Emaux Soyer

Les pertes de masse mesurées en ATG correspondent à la libération d'eau de la colémanite. La quantité libérée est d'environ 7,7 % pour le FUI9 (30 % de colémanite initialement) et 4,8 % pour le FUI10 (20 % de colémanite initialement). En remontant au taux théorique de colémanite présent dans le mélange, la perte moyenne d'eau pour la colémanite présente dans le FUI9 est estimée à 25-26 % et celle dans le FUI10 à environ 24 %.

L'analyse DRX des échantillons FUI3 et FUI11 à température ambiante met en évidence le caractère amorphe de ces fondants. Une analyse a également été effectuée sur les charges chauffées à 1000 °C, refroidies et broyées. Il n'a pas été possible d'analyser les fondants lors de la montée en température, grâce au four pouvant s'adapter à la DRX, la vitrification lors du refroidissement pouvant détériorer l'appareillage. La Figure E-9 présente le spectre DRX du FUI3.

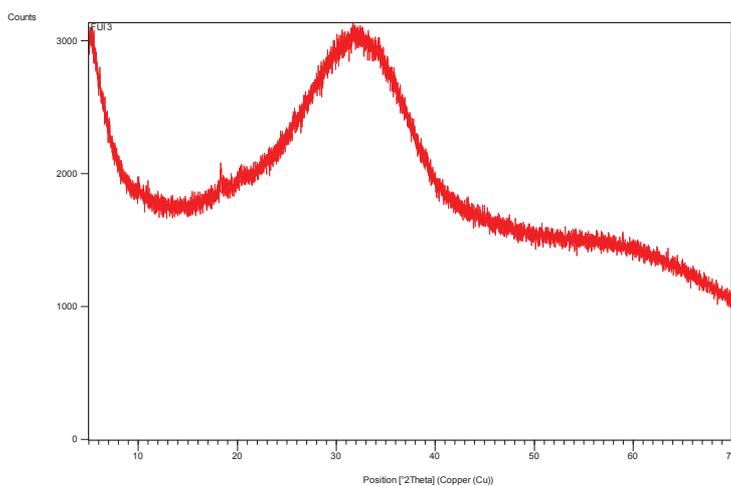


Figure E-9: Diffractogramme DRX de l'échantillon FUI3

Le spectre est quasi-identique pour le fondant FUI11. L'allure du spectre est caractéristique d'une structure amorphe. Après un chauffage à 1000 °C et un nouveau broyage après refroidissement, les échantillons présentent des raies caractéristiques d'une structure cristalline. La Figure E-10 présente le spectre DRX du FUI3, et la figure E-11 le spectre DRX du FUI11 chauffés à 1000 °C.

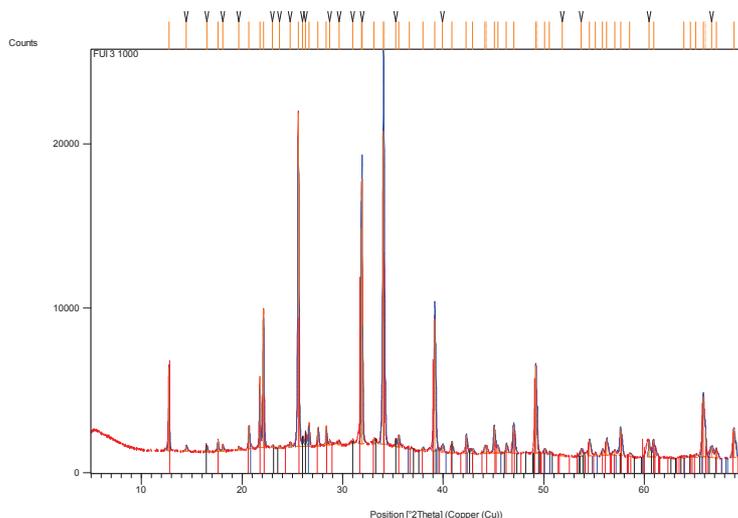


Figure E-10: Diffractogramme DRX de l'échantillon FUI3 après chauffage à 1000 °C

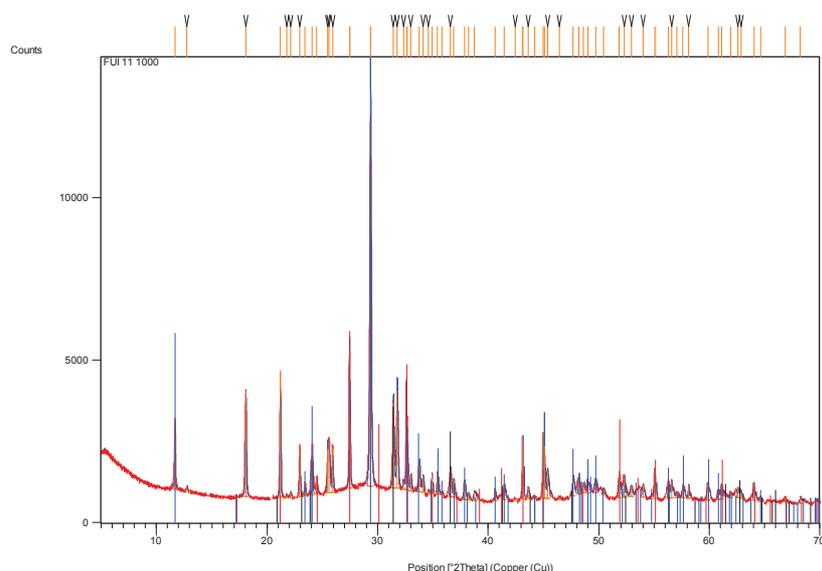


Figure E-11: Diffractogramme DRX de l'échantillon FUI11 après chauffage à 1000 °C

Le spectre du FUI3 (Figure E-10) présente une structure cristalline, identifiée comme étant essentiellement constituée de Willemite ( $\text{SiO}_4$ ) et de quartz ( $\text{SiO}_2$ ) cristallins. Le spectre du FUI11 présente également une part cristalline importante, identifiée comme étant composée principalement d'oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) cristallin (Figure E-11). Le refroidissement lent du fondant, lors de la préparation à 1000 °C, favorise la formation de zones cristallines dans l'échantillon, aidée par l'accroissement de la cohésion de l'échantillon.

Pour ce qui est des mélanges de charges FUI9 et FUI10, l'analyse DRX des échantillons initiaux laisse apparaître une structure cristalline (Figure E-12). Il s'agit en fait de la superposition des spectres de diffraction de la colémanite et du carbonate de lithium, le FUI3 étant amorphe.

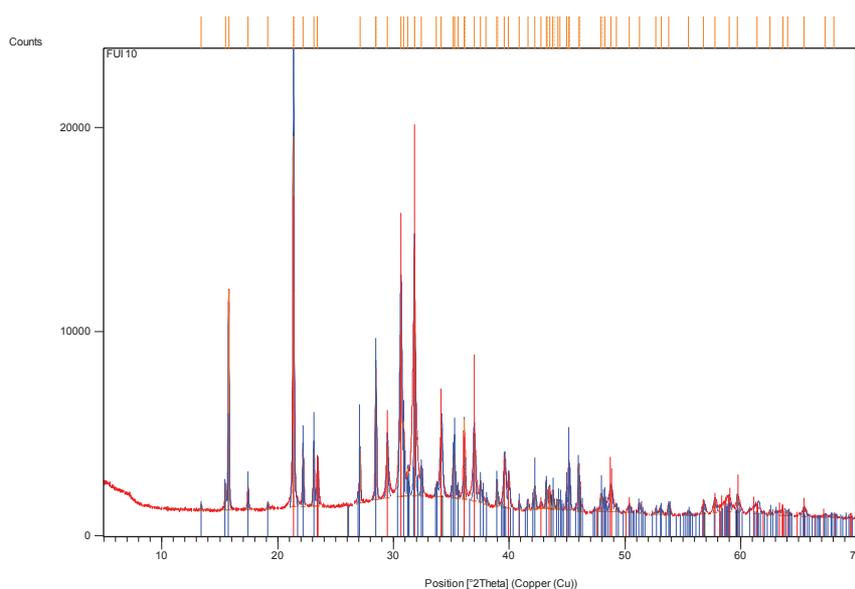


Figure E-12: Diffractogramme DRX de l'échantillon FUI10

Après chauffage à 1000 °C, l'échantillon présente toujours une structure cristalline, bien que les raies de diffraction correspondent à d'autres espèces (Figure E-13). Du quartz et de la willemite ont pu être identifiés, correspondant à la formation d'une structure cristalline lors du refroidissement de la part de FUI3. Pour ce qui est de la colémanite et du carbonate de lithium, il semble qu'une recombinaison chimique ait eu lieu, lors du chauffage et du refroidissement. En effet, l'analyse du diffractogramme laisse supposer la présence de borate de lithium ( $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ), ainsi que de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ). Il semble qu'il n'y ait pas d'interaction entre le fondant et les autres charges.

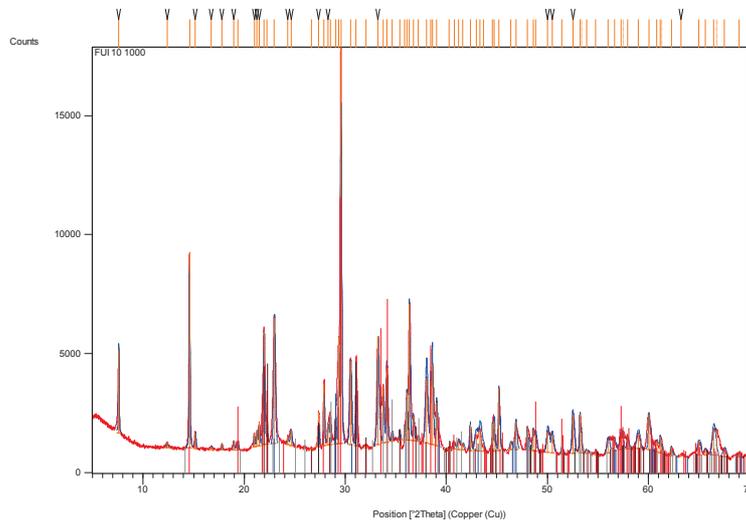


Figure E-13: Diffractogramme DRX de l'échantillon FUI10 après chauffage à 1000 °C

### 3. Essais sur poudres sèches

#### 3.1 Épiradiateur et DRX

Afin de prévoir les effets des fondants dans le cas de composites EVA/ATH, des essais ont été effectués sur des mélanges de poudres. Des mélanges ATH (SH15)/Fondant ont donc été réalisés, puis testés de plusieurs façons. Le comportement macroscopique du mélange a été observé lors d'un chauffage utilisant l'épiradiateur, et le comportement microscopique des mélanges a pu être étudié au MEB, par le biais d'une platine chauffante. Le dispositif utilisant l'épiradiateur est représenté sur la Figure E-14. Pour cet essai, seuls le FUI11 et la colémanite ont été testés, les mélanges FUI9 et FUI10, ainsi que le FUI3 conduisant à des situations difficilement analysables à l'échelle macroscopique. La teinte jaune prise par le FUI11 lors de son refroidissement, du fait de la présence de bismuth, facilite la visualisation de la charge dans la couche de poudres.

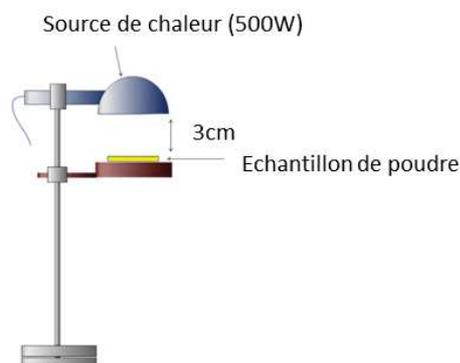


Figure E-14: Épiradiateur instrumenté

Soumis à l'irradiation de l'épiradiateur (irradiance estimée à 37 kW/m<sup>2</sup>), les particules de FUI11 seules se ramollissent, coagulent et forment une structure vitreuse. Le refroidissement entraîne la fissuration de l'échantillon, probablement du fait de contraintes apportées à la structure vitreuse par l'apparition de zones cristallines (Figure E-15).

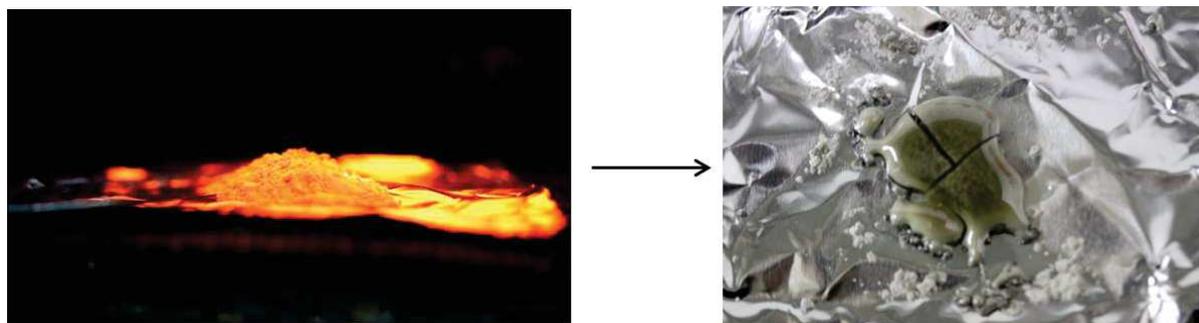


Figure E-15: Chauffage à l'épiradiateur du FUI11 seul

Dans le cas d'un mélange 50/50 de FUI11/ATH, le chauffage ne conduit pas à des modifications importantes de la forme de l'échantillon. Après refroidissement, des tâches jaunes sont visibles au sein de la couche de poudre. Elles mettent en évidence la présence d'une coagulation du FUI11 (Figure E-16). Les particules de fondant semblent s'être préférentiellement liées entre-elles, ne créant pas d'interactions avec l'ATH déshydratée, et ne jouant pas le rôle de ciment attendu. Le même comportement a été observé dans le cas d'un mélange 50/50 de FUI3/ATH.

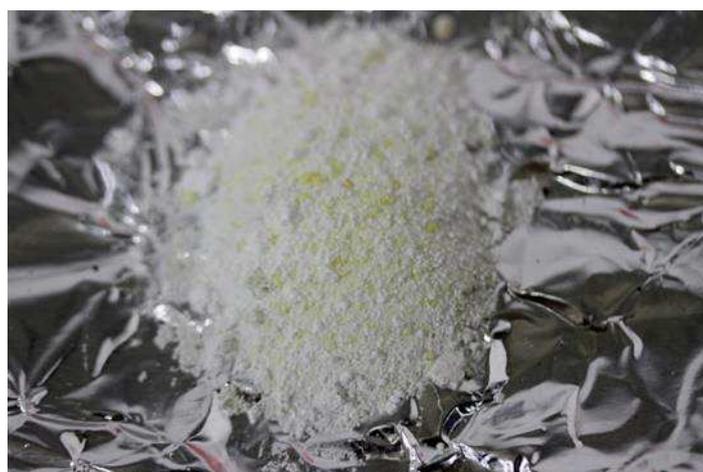


Figure E-16: Aspect d'un mélange 50/50 de FUI11/ATH après chauffage

L'analyse DRX des poudres obtenues après chauffage montre bien l'absence d'interaction entre l'ATH et les fondants. L'analyse du mélange 50/50 de FUI3/ATH chauffé précédemment (Figure E-17), laisse apparaître les mêmes raies que dans le cas du FUI3 chauffé à 1000 °C. Ces dernières correspondent à de la willémitte et du quartz cristallins. Une forme de courbe caractéristique d'une phase amorphe est également visible, correspondant à l'alumine obtenue après dégradation thermique de l'ATH. L'analyse des mélanges 50/50 de FUI11/ATH et FUI10/ATH conduit à la même observation. Les diffractogrammes laissent apparaître les mêmes raies que dans le cas des poudres seules chauffées à 1000 °C, ainsi qu'une phase amorphe correspondant à l'alumine.

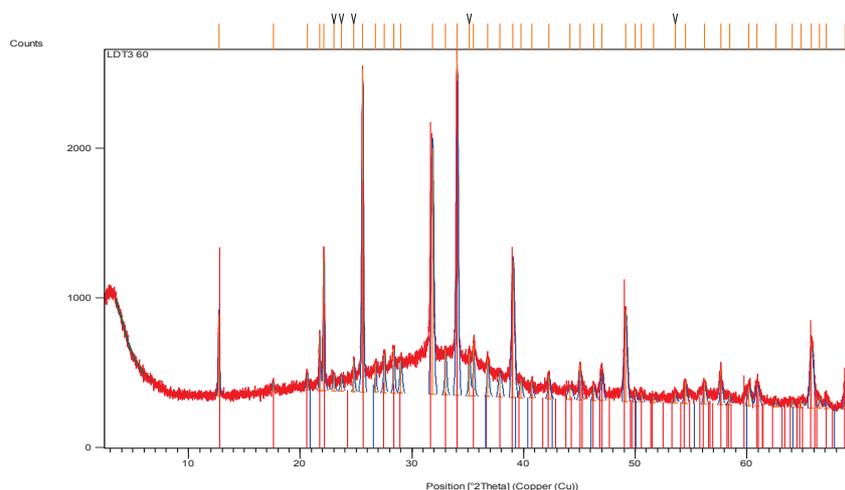


Figure E-17: Diffractogramme DRX du mélange 50/50 de FUI3/ATH après chauffage à l'épiradiateur

Dans le cas de la colémanite, le chauffage de l'échantillon seul conduit à une expansion de la couche de poudre, du fait de la libération d'eau lors de la décomposition thermique. Au bout d'un certain temps de chauffage, la structure se fige, du fait du frittage à chaud de la colémanite. Lors du refroidissement, l'échantillon conserve cette structure cohésive (Figure E-18).

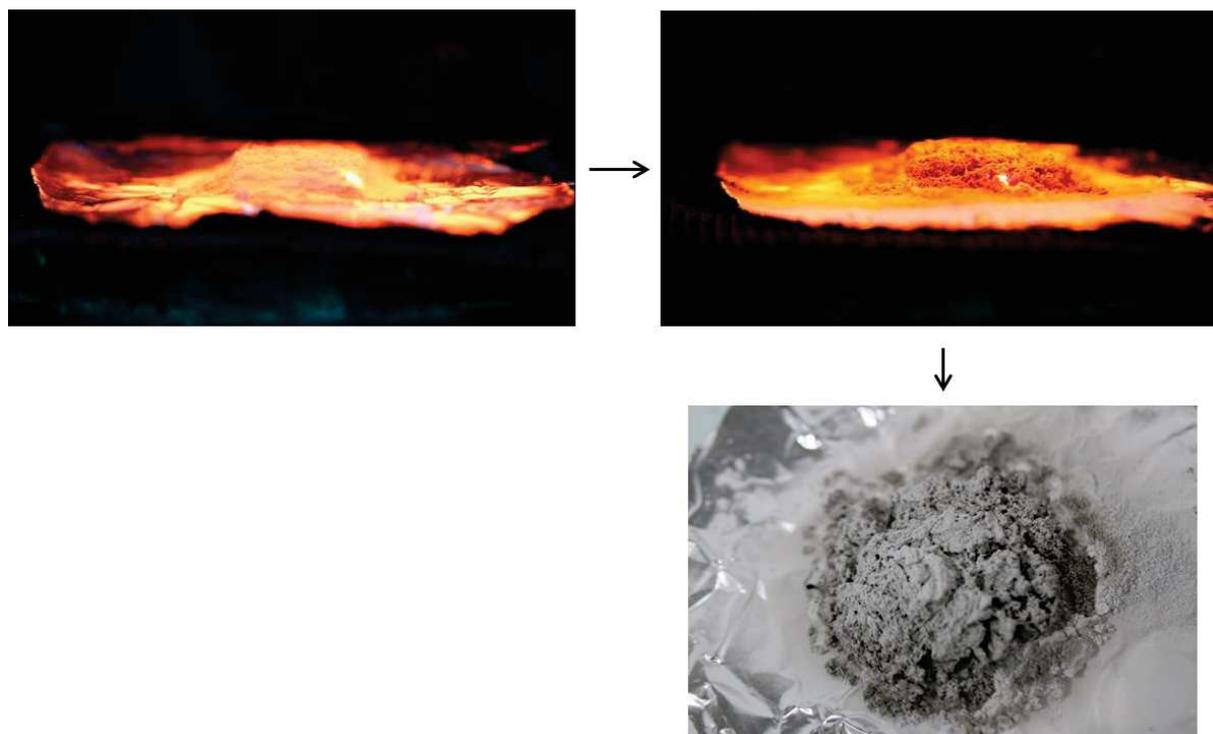


Figure E-18: Chauffage à l'épiradiateur de la colémanite seule

Dans un mélange 50/50 de colémanite/ATH, le comportement lors du chauffage est similaire à celui de la colémanite seule. Cependant, lors de l'observation de l'échantillon après refroidissement, plusieurs agrégats blancs sont dispersés dans la couche durcie de colémanite (Figure E-19). Ceci laisse à supposer que la colémanite forme une couche cohésive indépendamment de la présence d'ATH, qui ne participe donc pas à l'élaboration de la couche.



Figure E-19: Aspect d'un mélange 50/50 de colémanite/ATH après chauffage

L'analyse DRX du mélange 50/50 de colémanite/ATH conduit à la même conclusion que dans le cas des autres mélanges. En effet, le diffractogramme présente des raies correspondant à celles identifiées dans le cas de la colémanite seule à 800 °C (parasibirskite et borate de calcium), mais également une phase amorphe que l'on peut assimiler à l'alumine (Figure E-20).

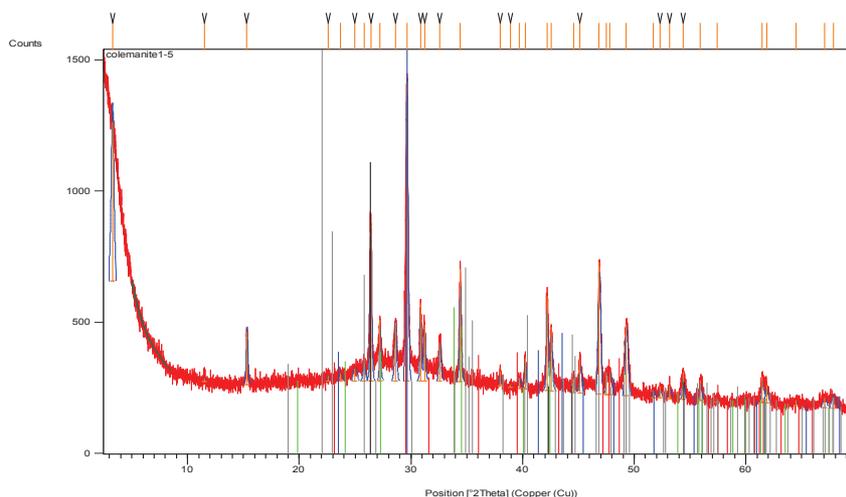


Figure E-20: Diffractogramme DRX du mélange 50/50 de colémanite/ATH après chauffage à l'ép irradiateur

### 3.2 MEB et platine chauffante

Afin de confirmer les observations effectuées sur les poudres sèches, le MEB a été utilisé, équipé d'une platine chauffante pouvant atteindre des températures proches de 1000 °C. Les mélanges 50/50 de FUI3/ATH, FUI11/ATH et FUI10/ATH ont été analysés. Le chauffage a été effectué entre 20 et 900 °C, avec une montée en température de 10 °C/min. La montée en température doit être stoppée afin de procéder à des observations MEB. Le grossissement utilisé est x2000.

Dans le cas de l'échantillon contenant le FUI3 ( $T_{\text{ramollissement}}=450-500$  °C), aucun changement n'est observé entre 20 et 400 °C. Au-delà de 400 °C, les contours de certaines particules s'arrondissent, jusqu'à définir deux populations distinctes aux alentours de 550 °C. La première population correspond aux particules arrondies (fondant ramolli) et la seconde population correspond aux particules d'ATH/Alumine, n'ayant pas subi de changement morphologique depuis le début du chauffage. Vers 600 °C, des agglomérats de billes de fondants se forment par coagulation.

## E. Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme

Celle-ci se poursuit jusqu'à ce que le fondant forme un milieu continu dans lequel sont dispersés les agglomérats d'alumine. Il y a donc une séparation des constituants du mélange au cours du chauffage, et il ne semble pas y avoir de réaction particulière entre le FUI3 et l'ATH. Les principaux clichés MEB sont regroupés sur la Figure E-21.

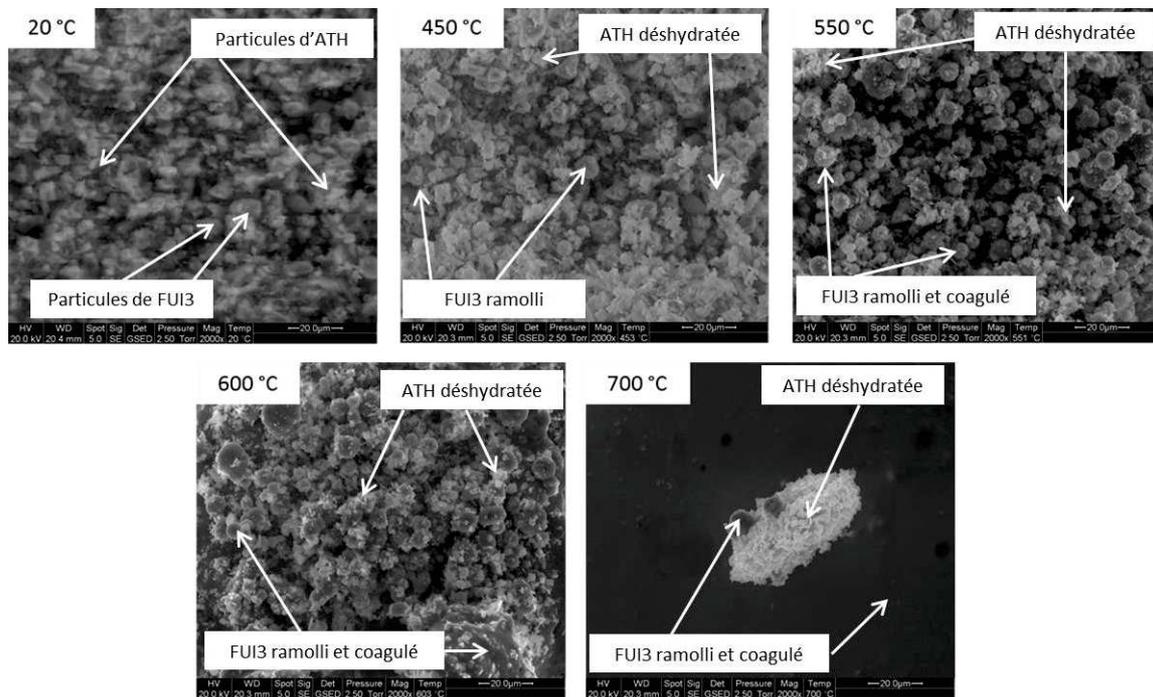


Figure E-21: Clichés MEB/platine chauffante sur le mélange 50/50 de FUI3/ATH (grossissement x2000 – échelle 20,0  $\mu\text{m}$ )

Dans le cas du mélange 50/50 de FUI11/ATH, les mêmes observations ont été effectuées. Les particules de fondant commencent à se ramollir vers 350-400 °C et s'arrondissent avant de coaguler. Une séparation du fondant coagulé et de l'alumine est observée à plus haute température. Les principaux clichés sont présentés sur la Figure E-22.

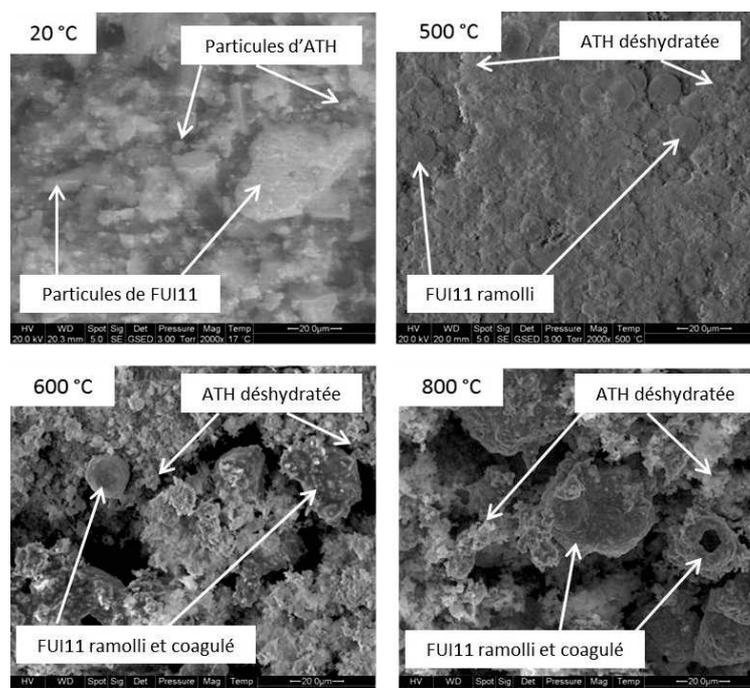


Figure E-22: Clichés MEB/platine chauffante sur le mélange 50/50 de FUI11/ATH (grossissement x2000 – échelle 20,0  $\mu\text{m}$ )

Pour ce qui est du mélange FUI10/ATH, le comportement observé au MEB diffère de celui des autres fondants. Du fait de la libération d'eau de la colémanite présente, les particules s'agencent de façon à faire apparaître des cavités vers 300-350 °C. Au-delà de 400 °C, les particules de FUI3 du mélange s'arrondissent et commencent à coaguler. Vers 700-750 °C, la structure d'éponge observée se fige et laisse apparaître des particules d'environ 2 µm, dissociées de l'ensemble. La prise de la colémanite ne semble pas réagir avec l'alumine, les deux populations de particules restant séparées. Les principaux clichés sont représentés dans la Figure E-23.

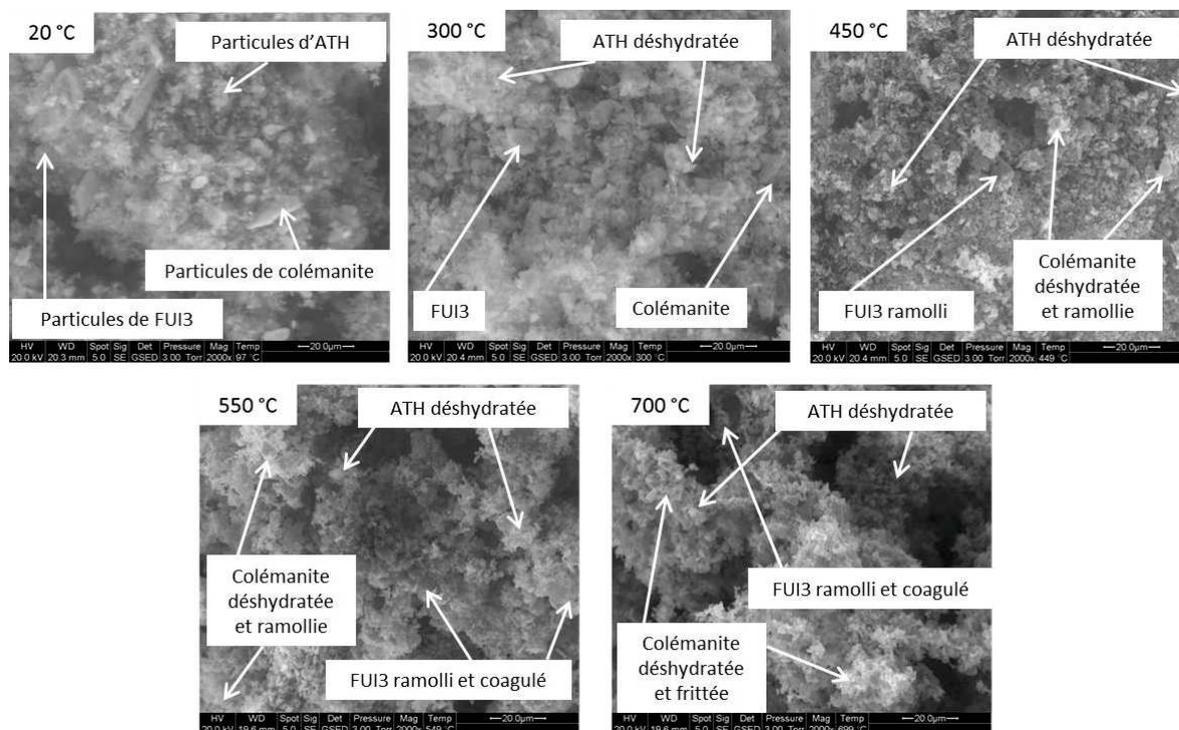


Figure E-23: Clichés MEB/platine chauffante sur le mélange 50/50 de FUI10/ATH (grossissement x2000 – échelle 20,0 µm)

Les expérimentations effectuées sur les poudres sèches laissent à penser que le ramollissement des fondants ne permet pas d'assurer un rôle de ciment par rapport à l'ATH, la coagulation étant favorisée. La présence de colémanite permet de créer un réseau cohésif à haute température (700-750 °C). Cependant, l'ATH/Alumine ne semble pas participer au réseau de borate de calcium formé par la colémanite. Pour la suite des essais, le comportement au feu de composites contenant les fondants fournis par Emaux Soyer sera évalué. La cohésion du résidu pourrait être apportée par la colémanite lors de la montée en température, des tests seront donc effectués sur l'utilisation de cette charge en tant que potentiel agent de synergie.

### III. Rôle de la colémanite sur les propriétés de réaction au feu

#### 1. Utilisation dans l'EVA

##### 1.1 Influence de la taille des particules

Plusieurs grades de colémanite ont été fournis par Emaux Soyer afin de déterminer l'influence de la taille des particules sur le comportement au feu de composites EVA/ATH. Le taux de charge global des composites est de 60 % en masse, et les mélanges ATH/Colémanite ont été réalisés avec un ratio 50/50.

## E. Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme

Les caractéristiques des grades de colémanite ont été présentées dans le Tableau E-1. Le Tableau E-5 présente les principaux résultats obtenus lors des essais au cône calorimètre. Les courbes HRR sont regroupées Figure E-24. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

Tableau E-5: Résultats au cône calorimètre des formulations EVA/30%ATH/30%Colémanite (effet de la taille de particules)

ATH/Colémanite	30%ATH/30%ColRef	30%ATH/30%Col1	30%ATH/30%Col2	30%ATH/30%Col3	30%ATH/30%Col4
TTI (s)	42	41	38	40	41
pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	163,8	187,4	174,7	167,7	204,2
HRR moyen (kW/m <sup>2</sup> )	61,4	75,9	61,3	69,8	86,4
THR (MJ/m <sup>2</sup> ) à 1000 s	70,1	79,7	66,9	78,2	107,3
Perte de masse (%)	52,7	53,8	53,1	53,2	53,1
TSR (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	267,3	326,6	320,7	324,6	470,6

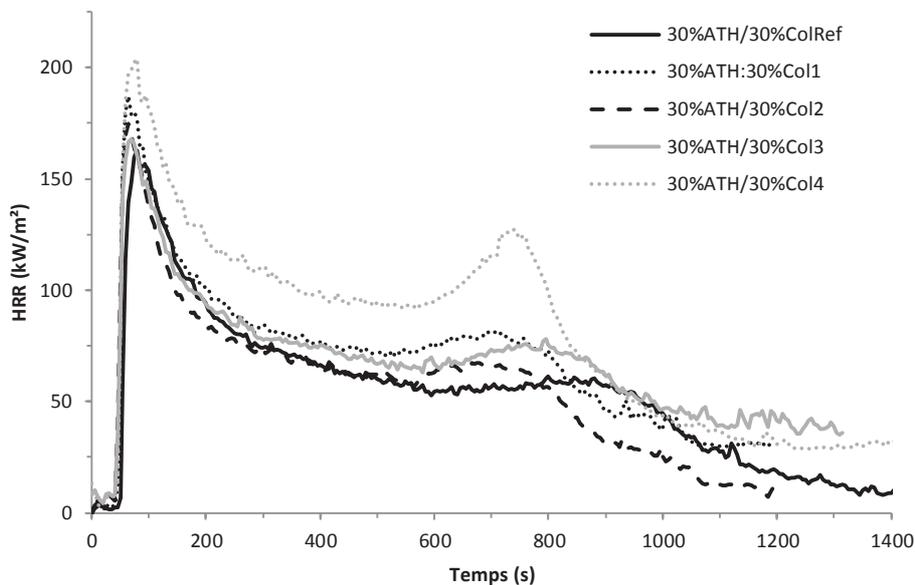


Figure E-24: Courbes HRR des formulations EVA/30%ATH/30%Colémanite (effet de la taille de particules)

Entre 20 et 10  $\mu\text{m}$  (ColRef puis Col1 à 3), il semble que la taille des particules de colémanite ne modifie pas de façon significative le comportement au feu des composites. Les pHRR sont plus faibles que celui de l'ATH seule (221,4 kW/m<sup>2</sup>), et les courbes HRR présentent des second pHRR retardés, significatifs d'un effet barrière. Dans le cas de la colémanite de plus petite taille (Col4 d'environ 5  $\mu\text{m}$ ), la courbe présente un pHRR principal plus important (204,2 kW/m<sup>2</sup>) et un second pHRR relativement intense, d'environ 130 kW/m<sup>2</sup>. La diminution de la taille de la colémanite n'améliore pas de façon significative le comportement au feu d'un composite EVA/ATH. La quantité de fumées émise lors de l'essai ne change pas entre les échantillons Col1, Col2 et Col3 (environ 320-330 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>). Une quantité plus importante a été émise durant l'essai sur la Col4, et une quantité plus faible a été mesurée dans le cas de la colémanite de référence. Ces différences peuvent être reliées à l'efficacité de l'effet barrière, ralentissant la diffusion de fumées au cours de l'essai.

La colémanite de référence conserve le meilleur compromis entre le pHRR et un effet barrière efficace. La colémanite de référence a donc été conservée pour les expérimentations ultérieures.

### 1.2 Influence du taux de colémanite

Une série d'essais a été réalisée en faisant varier la proportion de colémanite dans un des composites EVA/ATH. Le taux de charge global reste de 60 %, avec un pas de 10 % en 10 % pour la proportion en colémanite. Les tests ont tout d'abord été réalisés au cône calorimètre. L'ATH utilisée est la SH15, tandis que la colémanite est une matière première utilisée par Emaux Soyer dans la fabrication de céramiques, avec un diamètre moyen de particules d'environ 20  $\mu\text{m}$ . Les résultats sont présentés dans le Tableau E-6, et les courbes HRR correspondantes sur la Figure E-25. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

Tableau E-6: Essais au cône calorimètre de compositions d'EVA contenant de la colémanite à différents taux de colémanite

ATH/Colémanite	60%/0%	50%/10%	40%/20%	30%/30%	20%/40%	10%/50%	0%/60%
TTI (s)	53	60	41	42	38	39	40
pHRR ( $\text{kW}/\text{m}^2$ )	221,4	188,3	188,5	163,8	139,8	151,2	141,6
HRR moyen ( $\text{kW}/\text{m}^2$ )	107,5	134,3	67,5	61,4	62,0	64,7	61,5
THR ( $\text{MJ}/\text{m}^2$ ) à 1000 s	97,9	82,4	73,6	70,1	63,5	66,3	57,8
Perte de masse (%)	59,6	57,8	54,4	52,7	44,6	43,6	37,1
TSR ( $\text{m}^2/\text{m}^2$ )	838,3	389,2	376,5	267,3	236,0	189,5	154,4

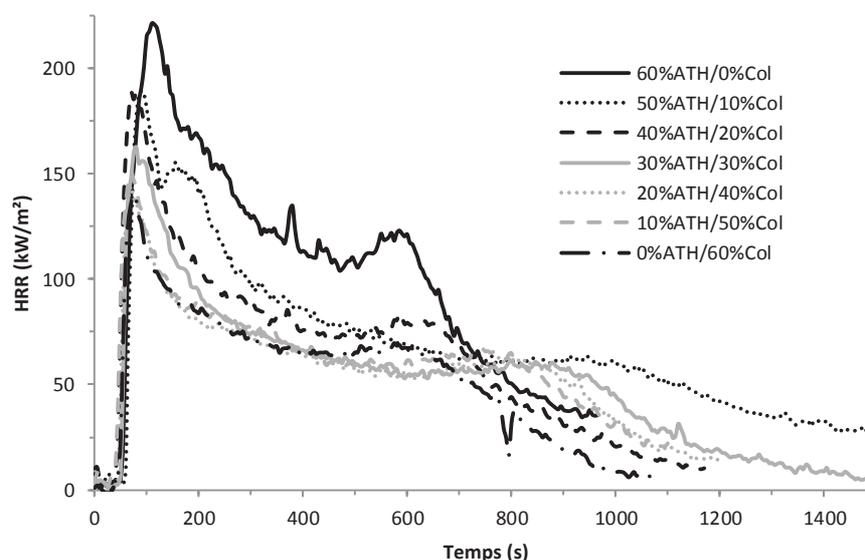


Figure E-25: Courbes HRR des compositions d'EVA contenant de la colémanite à différents taux de colémanite

Les résultats montrent qu'il ne semble pas exister de réelle synergie entre l'ATH et la colémanite, dans le sens où la colémanite apporte seule les performances nécessaires à l'efficacité lors d'un essai au feu. Plus la quantité de colémanite est importante et plus le pHRR se trouve réduit et la courbe présente un effet barrière performant. Le fait que la colémanite perde entre 22 et 28 % de sa masse d'eau de structure (Figure E-2) participe à la mise en place de performances intéressantes.

L'augmentation de la teneur en colémanite s'accompagne d'une diminution du THR, ainsi que de la perte de masse. L'écart avec la perte de masse théorique laisse à penser que l'action de la colémanite avec la température permet de conserver du polymère résiduel en fin d'essai, réduisant le débit calorique. Ses caractéristiques céramisantes peuvent également apporter une contribution, en particulier du point de vue de la formation d'une couche barrière résistante et cohésive.

De plus, la quantité de fumées émises lors de l'essai au cône calorimètre diminue également lorsque la quantité de colémanite augmente. L'introduction de 10 % de colémanite permet de diminuer le TSR de plus de 400 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>, par rapport à l'échantillon contenant uniquement de l'ATH. Dans le cas de l'échantillon chargé avec 60 % de colémanite, le TSR est réduit jusqu'à environ 150 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>. L'action de la colémanite, lors d'essais au cône calorimètre, permet donc d'agir en tant que suppresseur de fumées, limitant leur émission. La mesure de l'opacité des fumées au cours du temps des échantillons contenant 0, 10, 30 et 60 % de colémanite est présentée dans la Figure E-26, confirmant les valeurs de TSR. En effet, la présence de colémanite permet de réduire l'émission de fumées, cette réduction étant plus importante lorsque la quantité de charge augmente.

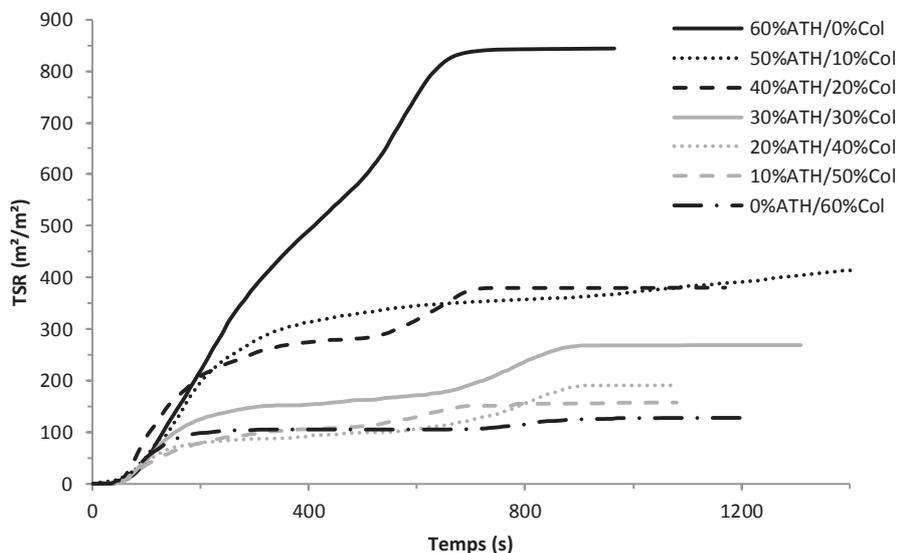


Figure E-26: Quantité de fumées émises lors des essais au cône calorimètre d'EVA contenant de la colémanite en fonction du taux de colémanite

Afin de mettre en évidence les propriétés retardatrices de flammes liées à l'utilisation de l'ATH, des essais d'autoextinguibilité ont été effectués à l'épiradiateur instrumenté. Le principe de l'essai normalisé NF P 92-505 est d'enflammer un échantillon de 70x70x4 mm<sup>3</sup> à l'aide de l'épiradiateur, puis de le retirer afin de déterminer la durée de combustion avant l'extinction. Après celle-ci, l'épiradiateur est remis en place jusqu'à une nouvelle ignition. L'essai se déroule pendant 5 minutes, en mesurant le temps d'ignition, le nombre d'inflammations et leurs durées. Cet essai de validation a été effectué sur les formulations 60%ATH/0%col, 50%ATH/10%Col et 30%ATH/30%Col. Les temps d'ignition mesurés sont quasiment identiques, respectivement de 76, 75 et 77 s. Les autres résultats sont présentés dans la Figure E-27.

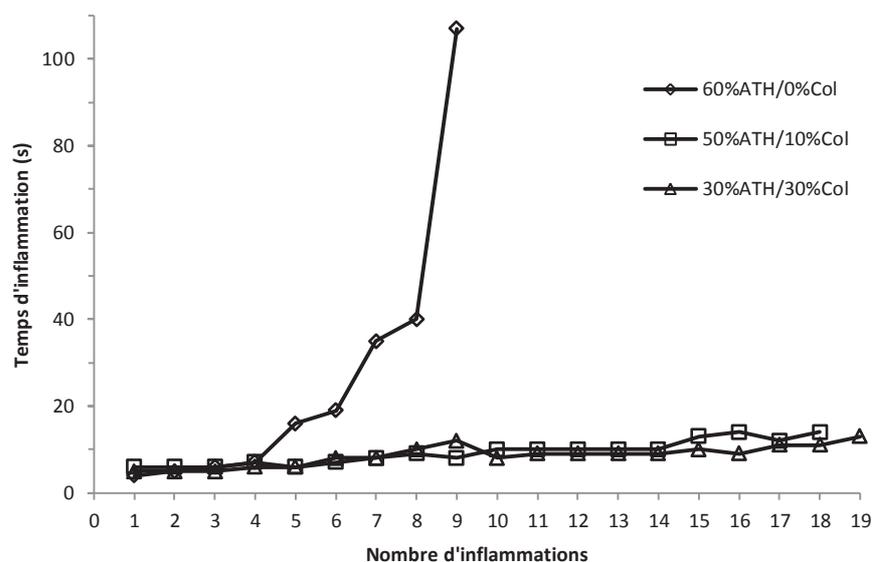


Figure E-27: Résultats des essais effectués à l'épiradiateur instrumenté

Au cours des 5 minutes de l'essai, la formulation 60%ATH/0%Col s'est enflammée 9 fois, la formulation 50%ATH/10%Col 18 fois et la formulation 30%ATH/30%Col 19 fois. Après la quatrième inflammation, la flamme s'est maintenue de plus en plus longtemps pour l'échantillon contenant 60 % d'ATH. La dernière inflammation ayant duré plus de 100 s.

Le caractère au-extinguible de l'ATH se montre donc limité au bout d'un certain moment de la dégradation thermique. Pour ce qui est des formulations contenant de la colémanite, elles suivent toutes les deux le même schéma. Bien que la durée d'inflammation augmente au fur et à mesure, elle ne dépasse jamais les 14 s. Visuellement, la flamme s'éteint dès le retrait de la source de chaleur. La colémanite permet donc d'apporter un caractère auto-extinguible à l'EVA, que ce soit à 10 ou 30 % de charge. La couche barrière formée lors de la combustion apporte une stabilité thermique limitant le développement de la flamme.

### 1.3 Composites EVA/MDH

Le principe d'action de l'hydroxyde de magnésium (MDH) est semblable à celui de l'ATH, et se base aussi sur la réaction de libération d'eau lors de la décomposition thermique de la charge. La principale différence entre ATH et MDH est la plage de température de décomposition, située entre 180 et 220 °C pour l'ATH et entre 250 et 300 °C pour le MDH. Le choix de l'un ou l'autre dépend de la température de mise en œuvre du polymère nécessitant l'ajout de la charge, qui peut être plus élevée dans le cas de l'emploi de MDH [75]. Introduit dans l'EVA, le MDH seul ne permet en général pas d'apporter de cohésion au résidu de combustion [61]. L'utilisation de mélanges MDH/Colémanite permet donc d'étudier plus facilement l'apport de cohésion pouvant provenir de la colémanite. Les essais ont été effectués en utilisant, en tant que charge, le Magnifin® H-10 (Martinswerk), possédant un d50 entre 0,80 et 1,10 µm. Les résultats sont présentés dans le Tableau E-7, et les courbes HRR correspondantes sur la Figure E-28. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

## E. Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme

Tableau E-7: Essais au cône calorimètre de composites EVA/ATH et EVA/MDH (influence de l'ajout de colémanite)

	EVA	60%ATH	60%MDH	30%MDH/30%Col	30%ATH/30%Col
TTI (s)	37	53	77	41	42
pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	810,2	221,4	289,5	308,4	163,8
HRR moyen (kW/m <sup>2</sup> )	338,2	107,5	134,3	137,5	61,4
THR (MJ/m <sup>2</sup> )	153,9	97,9	100,1	105,3	77,7
Perte de masse (%)	100,0	59,6	57,1	54,8	52,7
TSR (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	2426,5	838,3	709,9	652,8	267,3

L'utilisation de MDH dans l'EVA ne permet pas la mise en place d'effet barrière avec formation d'une structure cohésive. L'aspect de la courbe HRR, obtenue au cône calorimètre, et du résidu en fin de test le confirment. L'eau libérée permet tout de même de réduire le pHRR, ainsi que la durée de l'inflammation. Un composite contenant de l'ATH présente un profil de dégradation thermique plus performant, cela met en évidence l'importance du choix du couple charge/matrice.

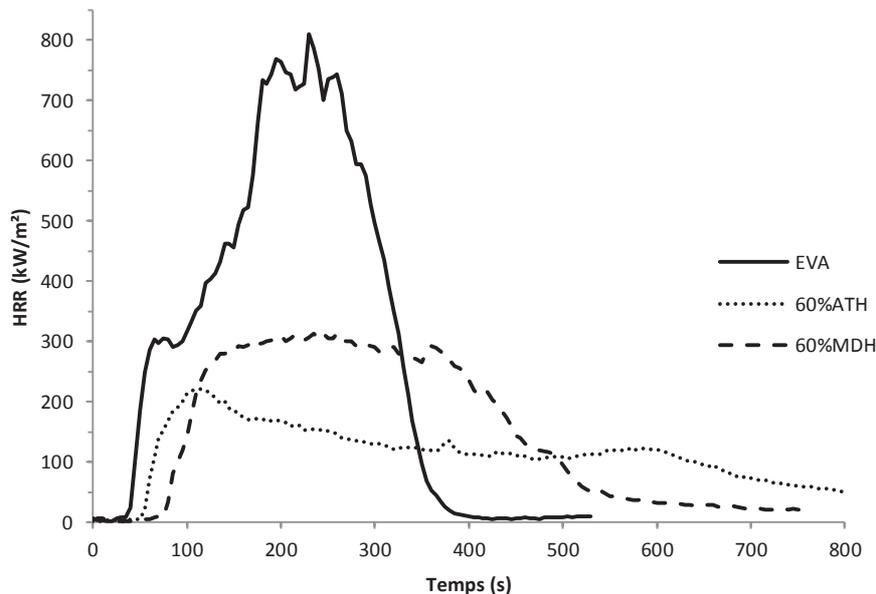


Figure E-28: Influence du type de charge sur la courbe HRR

Comparé aux résidus obtenus en utilisant de l'ATH, celui provenant d'un composite EVA/MDH chargé à 60 % est essentiellement composé de cendres noires volatiles, ne formant en aucun cas une couche cohésive et protectrice (Figure E-29).



Figure E-29: Résidu de cône calorimètre d'un composite EVA/MDH (60 wt%)

L'ajout de colémanite dans un composite EVA/MDH permet de faire ressortir le rôle de cette charge dans les phénomènes retardateurs de flamme. En effet, la présence d'une part de colémanite permet à l'effet barrière d'être plus performant, du fait d'un frittage de la couche en formation. La colémanite permet d'apporter une cohésion aux cendres issues de la combustion de l'EVA/MDH.

Cela se traduit sur les courbes au cône calorimètre par un pHRR bien défini (d'une intensité semblable à celle mesurée pour le MDH seul), suivi par une diminution progressive du débit calorifique, typique de la mise en place d'un effet barrière. Les performances restent cependant moins intéressantes que dans le cas de l'ATH (Figure E-30).

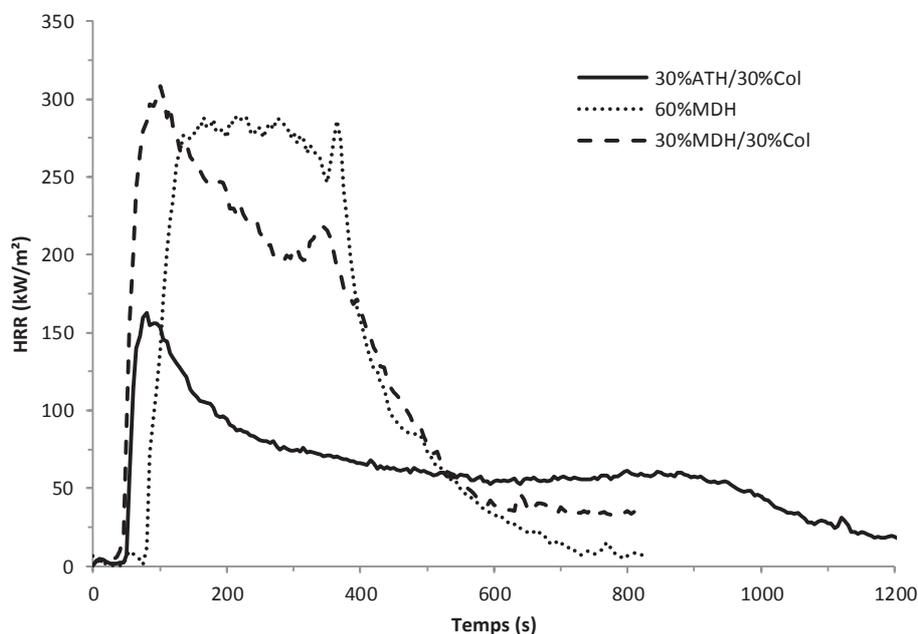


Figure E-30: Effet de la colémanite sur le débit calorifique d'un composite EVA/MDH

L'ignition du polymère, ainsi que le pHRR, arrivent plus tôt pour l'échantillon contenant de la colémanite. L'eau libérée par l'hydroxyde de magnésium étant en moindre quantité (composite à 30 % MDH et 30 % colémanite), il est attendu que l'apparition de la flamme ne soit pas autant retardée. Le profil de la courbe laisse apparaître une diminution de HRR après le premier pic, suivie de l'apparition d'un second pic, signe de la fissuration de la structure barrière.

## E. Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme

En association avec le MDH, la charge ne permet cependant pas de jouer le même rôle de suppresseur de fumées que dans le cas d'un composite à base EVA/ATH, comme représenté dans la Figure E-31.

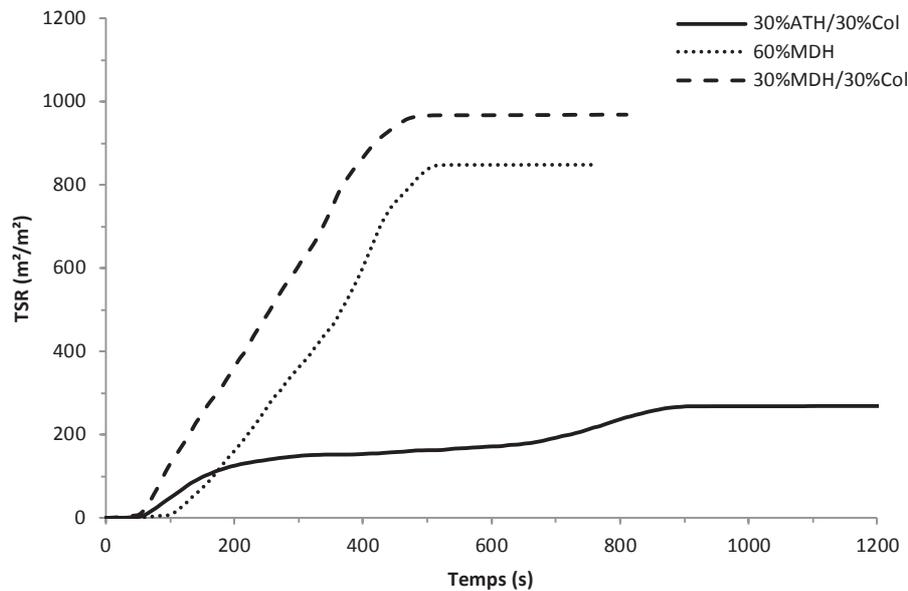


Figure E-31: Quantité de fumées émises lors des essais au cône calorimètre (effet de la colémanite sur un composite EVA/MDH)

Pour le résidu, les cendres volantes visibles dans le cas d'un composite EVA/MDH, laissent place à une fine couche cohésive (Figure E-32). La colémanite semble donc bien avoir un effet de fondant, dans un premier temps, puis de durcissant par la suite.



Figure E-32: Résidu de cône calorimètre d'un composite EVA/MDH/Colémanite

## 2. Utilisation dans l'EMA

### 2.1 Comportement au feu de l'EMA

L'EMA est un thermoplastique obtenu par copolymérisation d'éthylène et d'acrylate de méthyle. Il s'agit d'une alternative à l'EVA, possédant une plus haute viscosité et une meilleure stabilité thermique. La différence de structure des deux matériaux est rappelée dans la Figure E-33.

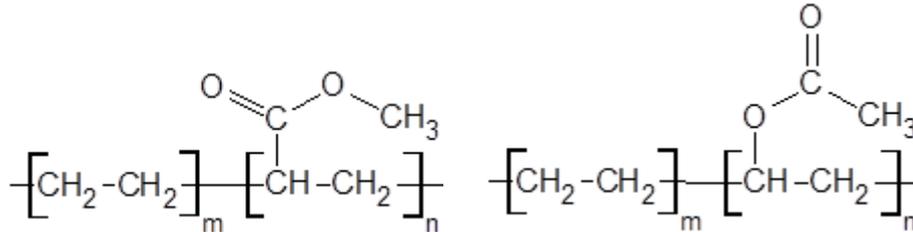


Figure E-33: Structures de l'EMA (gauche) et de l'EVA (droite)

Pour ce qui est du comportement thermique du copolymère EMA, la décomposition débute vers 400-420 °C, par coupure de chaîne aléatoire. Du fait de mesures ATG, la dégradation complète semble se dérouler en une étape, entre 400 et 480 °C [36]. De ce fait, l'identification détaillée des espèces chimiques formant l'atmosphère inflammable reste peu précise dans la littérature.

Concernant le comportement au feu de ces matrices, des essais au cône calorimètre ont été effectués à 50 kW/m<sup>2</sup> (Figure E-34) afin de comparer l'EMA avec l'EVA.

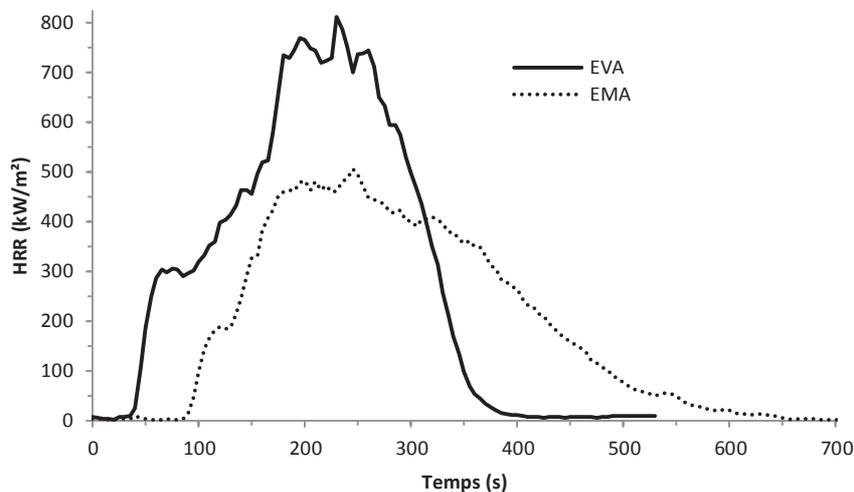


Figure E-34: Courbes HRR de l'EVA et de l'EMA vierges

Le pHRR de l'EVA est plus intense, bien que celui de l'EMA apparaisse au bout d'un temps relativement semblable. La dégradation de l'EMA se déroule sur une plus longue durée, limitant le dégagement ponctuel de chaleur. Visuellement, l'ébullition du matériau, visible dès le début de l'échauffement pour l'EVA, est retardée dans le cas de l'EMA. Le matériau passe tout d'abord par une étape de charbonnement de la surface avant d'entrer en ébullition et d'entraîner l'apparition de la flamme. La modification du profil de dégradation thermique au cône calorimètre sera investiguée en relation avec l'apport de charges minérales.

## 2.2 Composites EMA/ATH

Dans un premier temps, des matériaux semblables à ceux réalisés avec l'EVA ont été mis en forme par extrusion et injection. Les paramètres des process restent semblables à ceux employés pour l'EVA. Des plaques de cône calorimètre de 100x100x4 mm<sup>3</sup> ont été réalisées par la suite.

La série d'essais comporte de l'EMA vierge, de l'EMA chargé à 60 % en ATH (SH15) et de l'EMA chargé à 30 % en ATH et 30 % en colémanite. Les tests ont été effectués au cône calorimètre, sous une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>. Les résultats sont présentés dans le Tableau E-8, et les courbes HRR correspondantes dans la Figure E-35. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

Tableau E-8: Résultats de cône calorimètre de composites EMA/ATH/Colémanite

	EVA	EMA	EMA/60%ATH	EMA/30%ATH/30%Col
TTI (s)	37	55	49	39
pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	810,2	545,3	237,2	201,0
HRR moyen (kW/m <sup>2</sup> )	338,2	207,3	94,6	83,5
THR (MJ/m <sup>2</sup> )	153,9	133,7	78,6	84,0
Perte de masse (%)	100,0	100,0	56,3	46,2
TSR (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	2426,5	2401,4	705,3	406,6

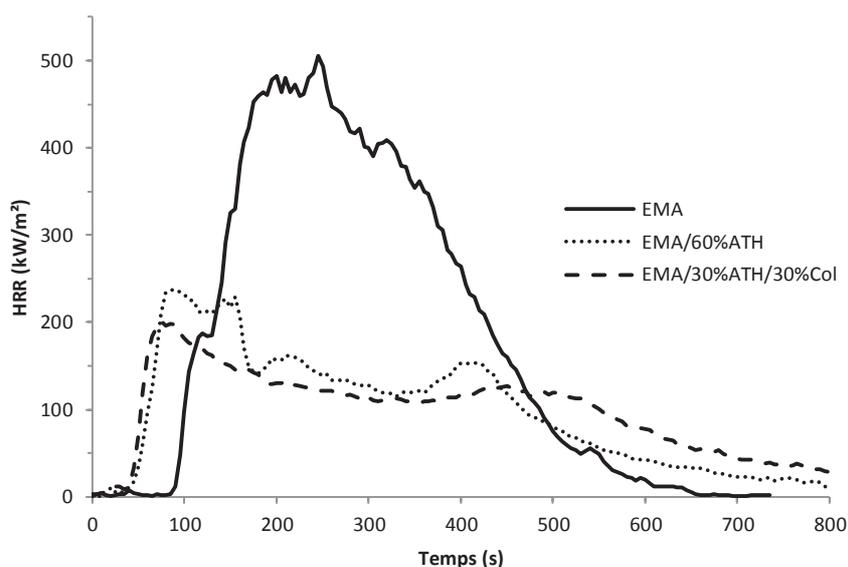


Figure E-35: Courbes HRR de composites EMA/ATH/Colémanite

La présence d'une grande partie d'ATH permet de réduire de façon significative le débit calorifique de l'EMA. Le profil de courbe HRR semble cependant moins bien défini que dans le cas d'un composite EVA/ATH. La présence de plusieurs pics entrecoupés par des paliers, met bien en évidence la formation d'une structure barrière, bien que la stabilité ne semble pas aussi performante. Les pics multiples sont significatifs d'une fissuration de la couche protectrice. En remplaçant une part de l'ATH par de la colémanite, on observe un profil de dégradation à deux pics, tout comme la diminution du pHRR. Le profil global montre cependant une efficacité moins prononcée que dans le cas d'un composite EVA/ATH/Colémanite (40/30/30), dans lequel le pHRR diminue jusqu'à des valeurs proches de 150 kW/m<sup>2</sup>.

La difficulté de stabilisation de la couche barrière peut être liée au comportement du matériau chargé lors de l'exposition à la source de chaleur. Contrairement à un composite à base d'EVA, l'EMA chargé gonfle de manière significative une fois exposé à la source de chaleur du cône calorimètre (Figure E-36). Ce gonflement est dû aux gaz de décomposition, associé à la viscosité importante de l'EMA.



Figure E-36: Résidu de combustion d'un composite EMA/30%ATH/30%Col

Ce gonflement diffère de ceux observés dans le cas de la mise en place d'une structure expansée, dans le sens où il s'agit plutôt de gonflements locaux liés à la source de chaleur. Dans le cas des composites à base d'EVA, l'expansion de la couche est plus homogène. Bien que le gonflement soit visible lors de la décomposition thermique du matériau, la forme générale est conservée dans le résidu, en présence de colémanite. Ceci met à nouveau en évidence le caractère fondant et cohésif apporté par la charge.

### 2.3 Composites EMA/MDH

Lors du choix d'un retardateur de flamme, la température d'action de ce dernier doit en général concorder avec celle de décomposition de la matrice. L'ATH se décompose aux alentours de 180 °C, tandis que l'EMA commence à se dégrader vers 300 °C. L'utilisation de MDH, se dégradant aux alentours de 250-300 °C, semble donc plus pertinente. Les mêmes composites que précédemment ont été réalisés, en remplaçant l'ATH par le MDH. Un échantillon à 50 % de MDH et 10 % de colémanite a également été préparé (Tableau E-9 et Figure E-37). Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

Tableau E-9: Résultats de cône calorimètre de composites EMA/MDH/Colémanite

	EMA	EMA/60%MDH	EMA/50%MDH/10%Col	EMA/30%MDH/30%Col
TTI (s)	90	61	59	41
pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	505,3	188,7	167,8	166,4
HRR moyen (kW/m <sup>2</sup> )	207,3	108,8	63,5	66,1
THR (MJ/m <sup>2</sup> )	133,7	126,4	68,8	73,7
Perte de masse (%)	100,0	54,0	47,2	45,1
TSR (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	2401,4	1640,9	440,2	321,0

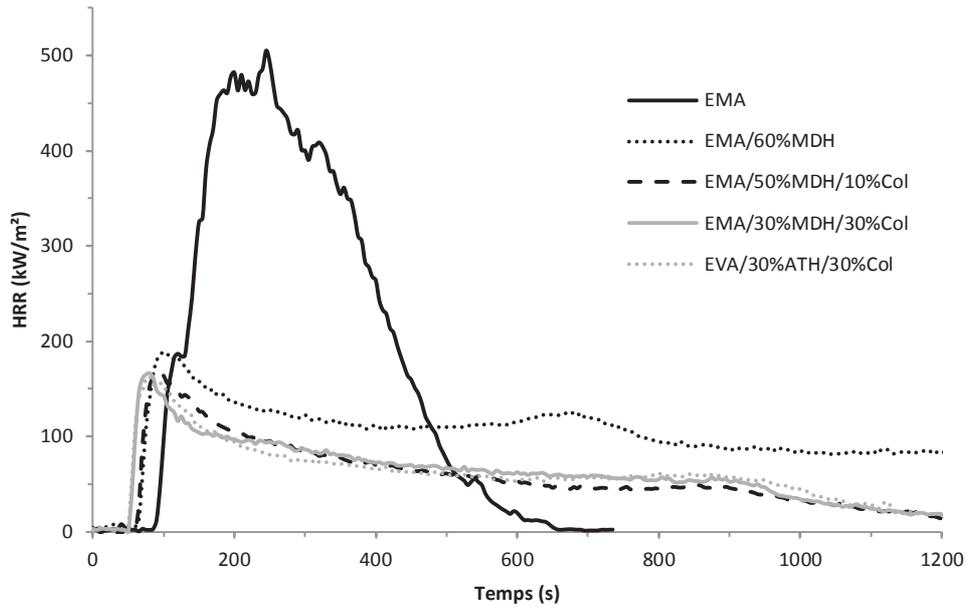


Figure E-37: Courbes HRR de composites EMA/MDH/Colémanite (comparaison avec EVA/ATH/Colémanite)

L'ajout de MDH permet bien d'améliorer le comportement au feu de l'EMA. Le profil de dégradation à deux pics est visible, caractéristique de la mise en place d'un effet barrière. Contrairement au composite EVA/MDH, le résidu de combustion semble cohésif, sans partie charbonnée volante (Figure E-38).



Figure E-38: Résidu de combustion d'un composite EMA/MDH

L'ajout de colémanite amène aux mêmes observations que dans le cas d'un composite EMA/ATH/Colémanite, dans le sens où le matériau gonfle sous l'action de la chaleur, tandis que la charge entraîne un frittage de la croûte en formation. La différence au niveau du pHRR est peu significative, alors que l'ajout de colémanite permet la mise en place d'un effet barrière plus performant, avec une réduction, un décalage et une atténuation du second pic HRR.

Les courbes des échantillons contenant 10 et 30 % de colémanite sont relativement semblables. L'augmentation de la part de charge n'est donc pas nécessaire pour l'amélioration des propriétés au feu, 10 % suffisent à apporter une bonne résistance au niveau de l'effet barrière, et ce malgré la fissuration rapide de la couche en formation.

## IV. Rôle des fondants sur les propriétés retardatrices de flamme

### 1. Influence des fondants dispersés dans la masse (composites EVA/ATH/Fondants)

Plusieurs fondants, nommés FUI3, 9, 10 et 11 ont été formulés par Emaux Soyer afin d'être testés. Les 3 et 11 sont des verres frittés et broyés, les 9 et 10 sont des mélanges constitués de colémanite, de FUI3 et de carbonate de lithium, à différentes proportions. Les températures de ramollissement des FUI3 et 11 sont respectivement de 470 et de 380 °C. Les formulations suivantes ont donc été réalisées, toujours à 60 % de charge dans l'EVA :

50%SH15 + 10% FUI3  
 50%SH15 + 10% FUI9  
 50%SH15 + 10% FUI10  
 50%SH15 + 10% FUI11  
 50%SH15 + 5% FUI3 + 5% FUI11

La Figure E-39, représente les courbes HRR obtenues lors des essais au cône calorimètre.

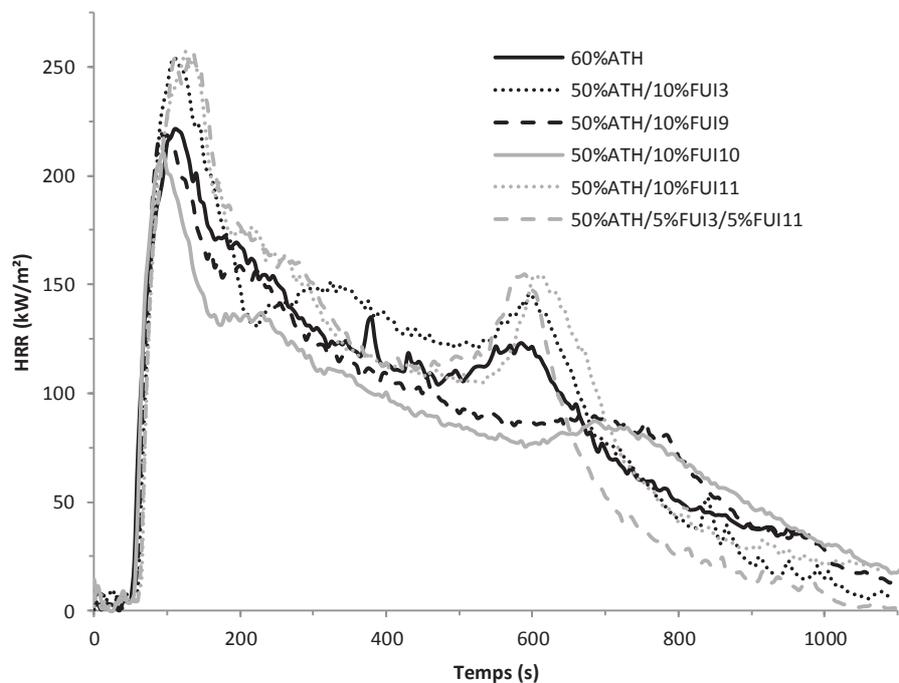


Figure E-39 : Résultats des essais au cône calorimètre des formulations contenant 10 % de fondants

Des essais à 50 kW/m<sup>2</sup> font ressortir deux tendances distinctes, en fonction des types de fondants. Les FUI3 et 11 présentent un pHRR plus intense, bien que retardé, et une faible efficacité de l'effet barrière. Les FUI9 et 10 quant à eux ont un pHRR réduit et un effet barrière significatif. Le composite contenant 60 % d'ATH possède un profil de débit calorifique intermédiaire entre les deux catégories de fondants (Tableau E-10). Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

## E. Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme

Tableau E-10: Résultats d'essais au cône calorimètre des formulations contenant 10 % de fondants

	EVA	10%FUI3	10%FUI9	10%FUI10	10%FUI11	5%FUI3/5%FUI11	60%ATH
<b>TTI (s)</b>	37	58	56	54	60	60	53
<b>pHRR (kW/m<sup>2</sup>)</b>	810,23	254,30	219,92	210,39	257,03	257,72	221,37
<b>t pHRR (s)</b>	230	110	90	95	125	135	110
<b>mean HRR (kW/m<sup>2</sup>)</b>	338,21	101,14	97,02	80,78	103,27	94,17	107,52
<b>THR (MJ/m<sup>2</sup>)</b>	153,92	104,72	95,56	92,52	105,33	97,93	97,91
<b>Perte de masse (%)</b>	100	57,46	57,90	58,68	56,39	58,18	59,60
<b>FPI</b>	0,046	0,228	0,255	0,257	0,233	0,233	0,239
<b>mARHE (kW/m<sup>2</sup>)</b>	456,1	140,0	130,0	117,9	146,0	148,1	135,9
<b>TSR (m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>)</b>	2426,46	775,86	501,26	388,44	708,85	782,33	838,27

Les FUI3 et 11 retardent bien le pHRR, qui est également plus intense, d'où une valeur de FPI (TTI/pHRR) plus faible. Cependant, le profil de débit calorifique présente un effet barrière moins efficace. Concernant les FUI9 et 10, les pHRR restent proches de celui de l'échantillon à 60% d'ATH, la principale amélioration étant la formation d'une structure barrière expansée plus isolante et cohésive.

Les mêmes observations que précédemment ressortent sur la structure des résidus de combustion. Les FUI3 et 11 conduisent à la formation d'une fine croûte, cassante, tandis que les FUI9 et 10 forment une structure de « mousse solide » expansée.

Il semble que l'efficacité apportée par les FUI9 et 10 provienne surtout de la présence de la colémanite, dont la présence conduit à la formation d'une structure barrière plus performante.

Un montage simple peut être réalisé afin de tirer des informations supplémentaires sur l'action des fondants lors d'un essai au feu. Sous une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup> au cône calorimètre, la surface de la plaque d'essai est filmée à l'aide d'une caméra thermique, mesurant l'évolution de la température au cours du temps (Figure E-40).

Deux formulations ont été choisies afin de représenter les deux comportements mis en évidence lors des essais précédents: la formulation d'EVA contenant 50 % d'ATH et 10 % de FUI10, et celle contenant 50 % d'ATH et 10 % de FUI11.

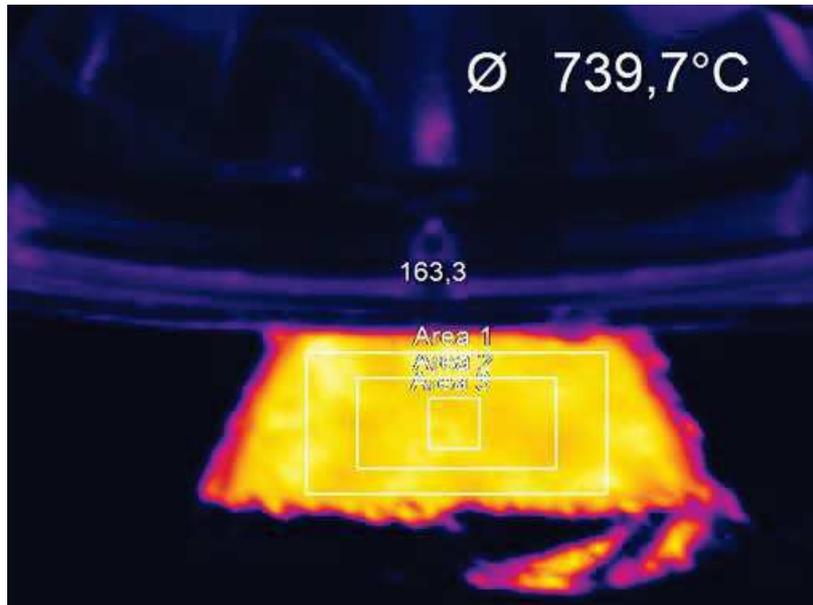


Figure E-40 : Image provenant de l'observation en caméra thermique de la formulation contenant 50 % d'ATH et 10 % de FUI10

Les résultats de l'évolution de la température en fonction du temps sont représentés dans la Figure E-41, la courbe rouge correspondant à l'échantillon contenant le FUI11 et la bleue à celui contenant le FUI10.

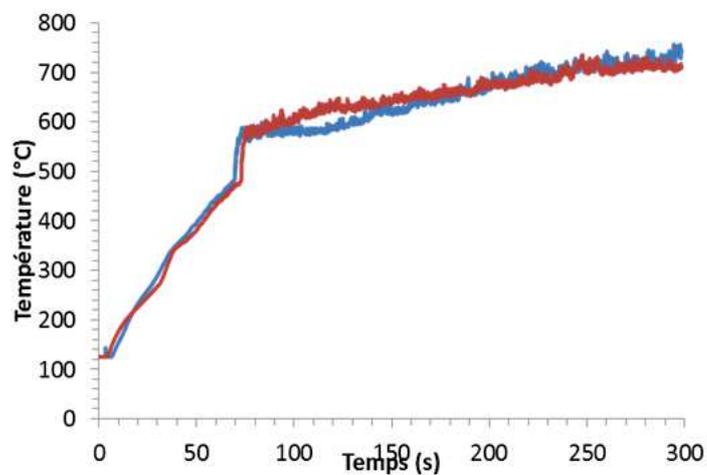


Figure E-41: Variation de la température de deux échantillons de composites lors d'un essai au cône calorimètre (mesure par caméra thermique)

Un léger décrochage est visible à partir de 100 s. Un autre, plus fin, se trouve aux alentours de 50 s. Un zoom de cette zone est présenté dans la Figure E-42.

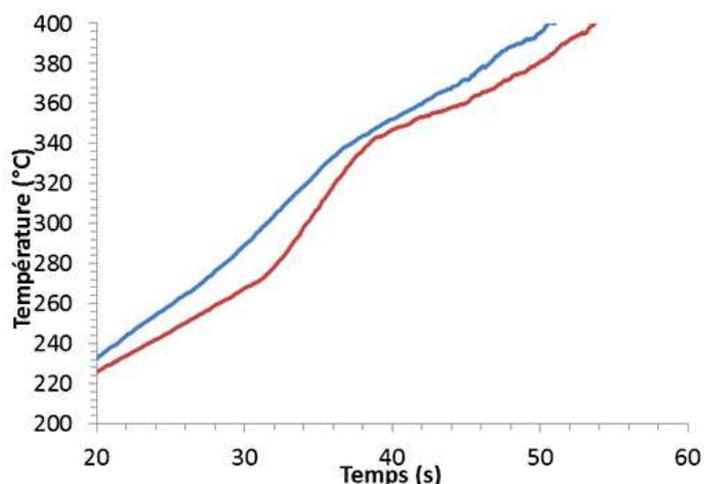


Figure E-42: Zoom du premier décrochage entre les deux courbes d'évolution de la température

La première variation de température a lieu aux alentours de 300-360 °C, ce qui est assez proche de la température de ramollissement du FUI11. Le décrochage de la courbe rouge pourrait correspondre à la zone d'action du fondant, ayant lieu à une température proche de sa température de ramollissement. Par la suite, un saut de température vers 500 °C correspond à l'ignition du matériau, qui a lieu avant le second décrochage. Vers 600-650 °C, la courbe bleue montre un retard dans l'évolution de la température ; ceci pourrait correspondre à la zone d'action du FUI10, et donc de la colémanite, libérant son eau vers 500 °C de façon endothermique, et pouvant ralentir l'augmentation de la température.

## 2. Influence des fondants dans un système multicouches

### 2.1 Comportement de composites EVA/Fondant

Dans un premier temps, l'effet des fondants sur la décomposition thermique du polymère a été étudié. Des essais au cône calorimètre ont tout d'abord été réalisés sur des plaques 100x100x40 mm<sup>3</sup>, chargées à 60 % des différents composés étudiés (FUI3, FUI11 et colémanite). Pour observer l'influence de la quantité de fondant, une formulation contenant 30 % de FUI3 a été réalisée. Les plaques ont été réalisées par thermocompression. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

D'après les résultats présentés dans la Figure E-43 et le Tableau E-11, la colémanite se montre toujours plus efficace, du fait de la libération de 24 % d'eau vers 400 °C, et de son frittage à chaud, tandis que les fondants se ramollissent sans se décomposer. Ces essais montrent que la densité et la quantité de fondant sont des paramètres importants afin que le ramollissement puisse former une couche par coagulation des particules, permettant de recouvrir l'ensemble de la surface.

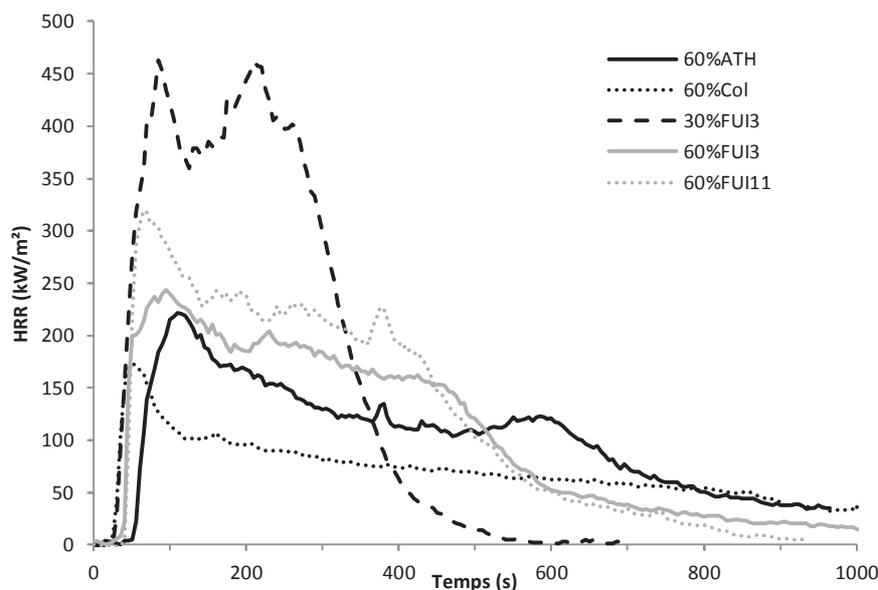


Figure E-43: Essais au cône calorimètre des composites EVA/Fondant

Tableau E-11: Résultats des essais au cône calorimètre des composites EVA/Fondant

	TTI(s)	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	t pHRR (s)	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	mARHE (kW/m <sup>2</sup> )	Perte de masse (%)	TSR (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )
<b>60%ATH</b>	53	221,4	110	97,9	135,9	59,6	838,3
<b>60%Col</b>	40	141,6	65	61,8	83,8	37,1	154,4
<b>60%FUI3</b>	44	243,3	95	106,4	175,8	49,9	682,9
<b>30%FUI3</b>	35	463,3	85	121,9	341,4	61,7	1363,5
<b>60%FUI11</b>	41	343,3	65	113,4	226,6	42,9	1458,3

Bien que l'effet des fondants sur la dégradation thermique de l'EVA soit limité, les structures formées en fin d'essais permettent d'estimer leur influence. Il a déjà été montré que la présence de colémanite seule conduit à la formation d'une structure cohésive et expansée, liée à un effet barrière très efficace. Le résidu de combustion du FUI3 chargé à 60 %, quant à lui, présente une structure vitreuse recouvrant la surface du porte-échantillon. La structure durcie lors du refroidissement et crée un résidu cohésif.

Cependant, le refroidissement lent du verre fondu conduit également à la formation de zones cristallisées. Ces dernières créent des contraintes avec les zones amorphes, entraînant la fissuration spontanée de la surface (Figure E-44). Une comparaison par mesure DRX de ce résidu avec un échantillon de FUI3 chauffé et refroidi permet de repérer une fraction cristalline, absente de la charge lors de son introduction dans l'EVA. Par analyse DRX, la fraction cristalline observée semble être composée de willémite, de formule  $Zn_2(SiO_4)$  (Figure E-45).



Figure E-44: Résidu de combustion d'un composite EVA/FUI3 (60 %)

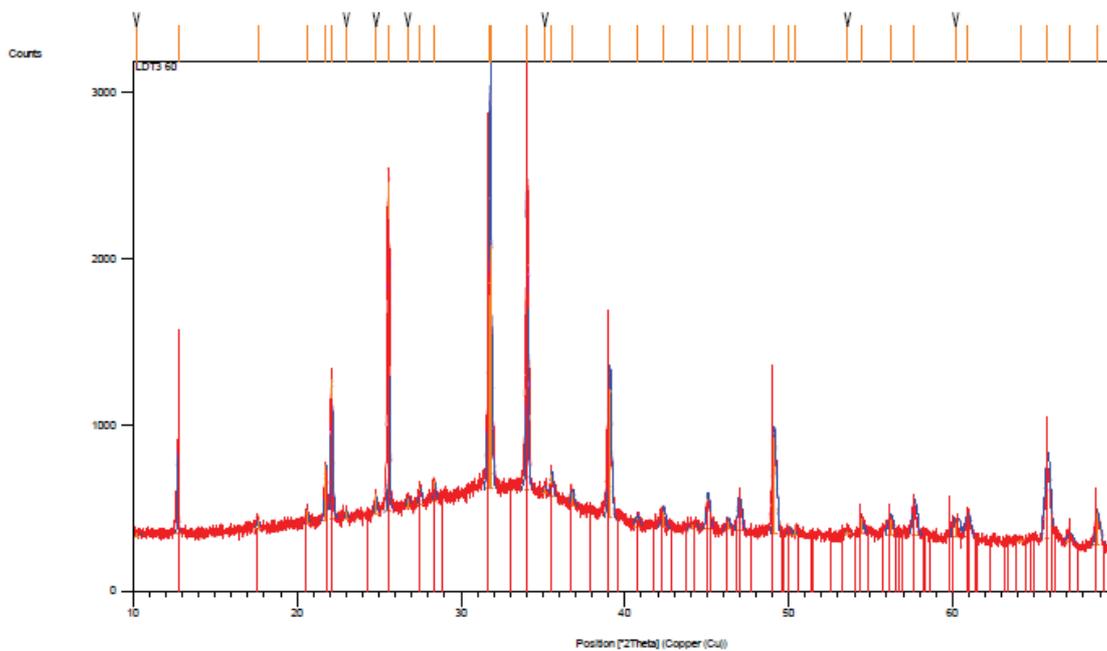


Figure E-45: Mesures DRX du résidu de combustion EVA/FUI3 (bleu) et d'un échantillon de FUI3 chauffé à 1000 °C puis refroidi (rouge)

Pour ce qui est du composite EVA/FUI3 chargé à 30 %, il semble que la quantité de fondant introduit ne permette pas de recouvrir la surface disponible de manière efficace, bien que la structure obtenue après refroidissement soit cohésive (Figure E-46).



Figure E-46: Résidu de combustion d'un composite EVA/FUI3 (30 %)

Le FUI11 présente un autre aspect du comportement d'un verre après ramollissement. La coagulation forme en effet une couche cohésive, mais de volume bien moins important que dans le cas du FUI3. Ici, l'importante densité du matériau (environ 6,5) entraîne le dépôt au fond du porte-échantillon de la couche vitrifiée, qui ne permet pas non plus de recouvrir l'ensemble de la surface. Tout comme le composite EVA/FUI3 chargé à 30 %, la couche obtenue après refroidissement est cohésive (Figure E-47).



Figure E-47: Résidu de combustion d'un composite EVA/FUI11 (60 %)

Ces premiers essais ont montré qu'il est possible de créer une couche de protection vitrifiée à partir de fondant, en supposant que la quantité de particules soit suffisante pour recouvrir la surface disponible.

## 2.2 Influence de l'épaisseur de la couche EVA/Fondant

### 2.2.1 Couche épaisse

Afin d'appliquer les observations effectuées sur les composites précédents, des systèmes bi-couches ont été réalisés afin de séparer les effets de l'ATH et des fondants. Dans un premier temps, le système sera composé d'une couche de 4 mm d'un composite EVA/ATH, et d'une couche supérieure de 1,5 mm d'un composite EVA/fondant. Chaque composite est chargé à 60 % en masse. Ces échantillons ont été réalisés par thermocompression, par le biais de moules de 100x100 mm<sup>2</sup> d'épaisseurs différentes (Figure E-48).

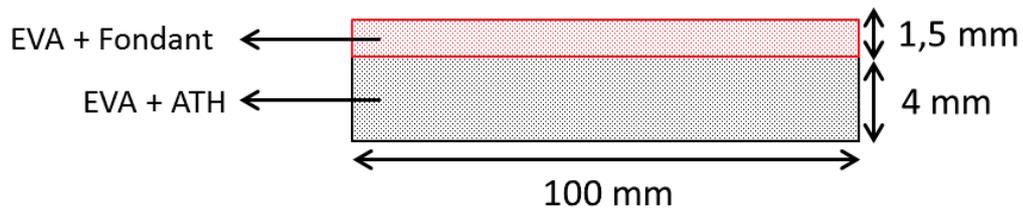


Figure E-48: Schématisation du système cœur-peau réalisé

Dans un but de comparaison, un échantillon contenant de la colémanite à la place des fondants a été réalisé. Les plaques sont ensuite testées au cône calorimètre à 50 kW/m<sup>2</sup>, la couche contenant le fondant est exposée au flux de chaleur. Les résultats sont présentés dans la Figure E-49 et le Tableau E-12. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

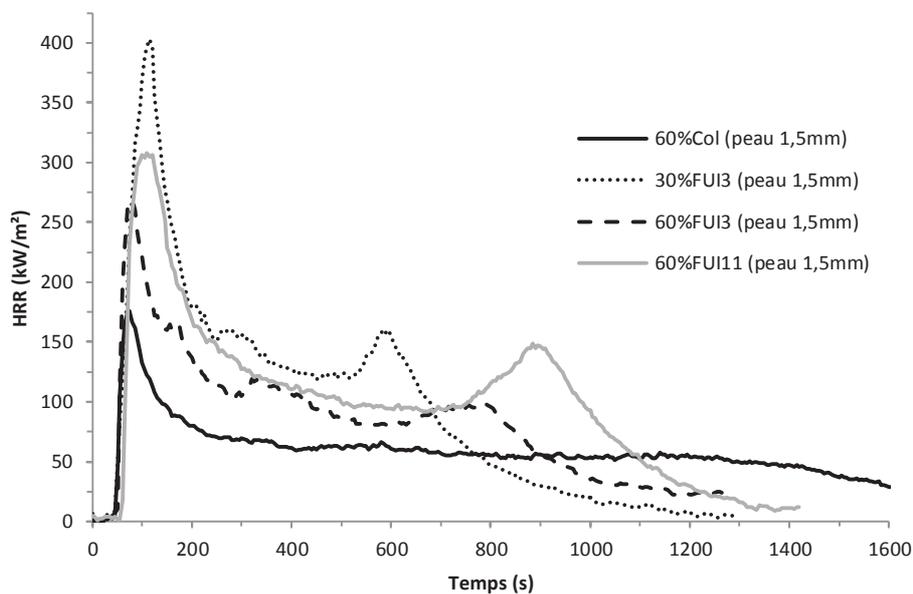


Figure E-49: Essais au cône calorimètre de systèmes cœur (4 mm) - peau (1,5 mm)

## E. Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme

Tableau E-12: Résultats des essais au cône calorimètre des systèmes cœur (4 mm) – peau (1,5 mm)

	TTI (s)	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	t pHRR (s)	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	mARHE (kW/m <sup>2</sup> )	Perte de masse (%)	TSR (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )
60%ATH (peau 1,5 mm)	56	207,3	105	135,1	125,3	57,4	767,6
60%Col (peau 1,5 mm)	46	179,5	70	86,5	111,6	46,7	180,4
60%FUI3 (peau 1,5 mm)	58	257,8	85	105,5	136,3	54,6	1082,1
30%FUI3 (peau 1,5 mm)	50	402,9	115	122,9	200,2	61,7	1339,6
60%FUI11 (peau 1,5 mm)	61	308,1	110	139,1	166,6	55,2	1599,4

Pour des systèmes cœur-peau (EVA/ATH 4 mm – EVA/fondant 1,5 mm), l'utilisation de fondants en couche supérieure permet d'améliorer l'effet barrière et d'assurer la cohésion du résidu, mais uniquement pour les couches chargées à 60% en fondant. Pour la formulation chargée à 30 % en FUI3, la coalescence des particules de fondants ne permet pas de recouvrir l'ensemble de la surface, et donc d'assurer la protection. Le résidu de combustion du système cœur-peau contenant 60 % de FUI3 est présenté dans la Figure E-50. La présence d'une couche contenant de la colémanite permet d'obtenir un comportement au feu équivalent à celui d'une plaque de 4 mm chargée à 60 % en colémanite.



Figure E-50: Résidu de combustion d'un système cœur-peau EVA/ATH (4 mm)-EVA/FUI3 60 % (1,5 mm)

La stabilité de la couche de fondant formée lors de l'essai au cône reste toute relative. En effet, la formation de bulles à la surface est visible à l'échelle macroscopique, mais semble être ralentie par la viscosité apparente du verre fondu. Les gaz de décomposition alimentent tout de même la flamme, entraînant des valeurs de débit calorifique plus élevées. L'épaisseur de la couche de fondant obtenue permet donc de ralentir la cinétique de diffusion des gaz vers la flamme. Cependant, la couche de polymère contenant les fondants ne bénéficie pas de mécanismes retardateurs de flamme. Sa décomposition participe donc grandement au débit calorifique.

## E. Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme

Les conclusions tirées des caractérisations des composites EVA/Fondant peuvent également s'appliquer ici pour les systèmes avec une couche chargée en FUI3 (30 %) et en FUI11. La coagulation des fondants ne recouvre pas l'ensemble de la couche inférieure, laissant une partie de l'ATH en contact avec l'air. Cependant, la cohésion globale du résidu semble être assurée, l'alumine résiduelle étant contenue sous le réseau de verre fondu (Figure E-51 et Figure E-52).



Figure E-51 : Résidu de combustion d'un système cœur-peau EVA/ATH (4 mm)-EVA/FUI3 30 % (1,5 mm)



Figure E-52: Résidu de combustion d'un système cœur-peau EVA/ATH (4 mm)-EVA/FUI11 60 % (1,5 mm)

### 2.2.2. Couche fine

Souhaitant limiter la quantité de matière inflammable présente dans les systèmes précédents comportant uniquement des fondants dans la couche superficielle, il a été choisi de déposer une couche mince sur le composite de référence EVA/ATH de 4 mm d'épaisseur. Les couches minces ont été réalisées à partir des composites EVA/fondant par thermocompression, directement entre les plaques de la presse, protégées par des feuilles de téflon. Ce moyen permet d'obtenir un film relativement homogène, d'une épaisseur inférieure à 0,2 mm. Selon la même méthode que précédemment, ces systèmes cœur-peau ont été testés au cône calorimètre (Figure E-53 et Tableau E-13). Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

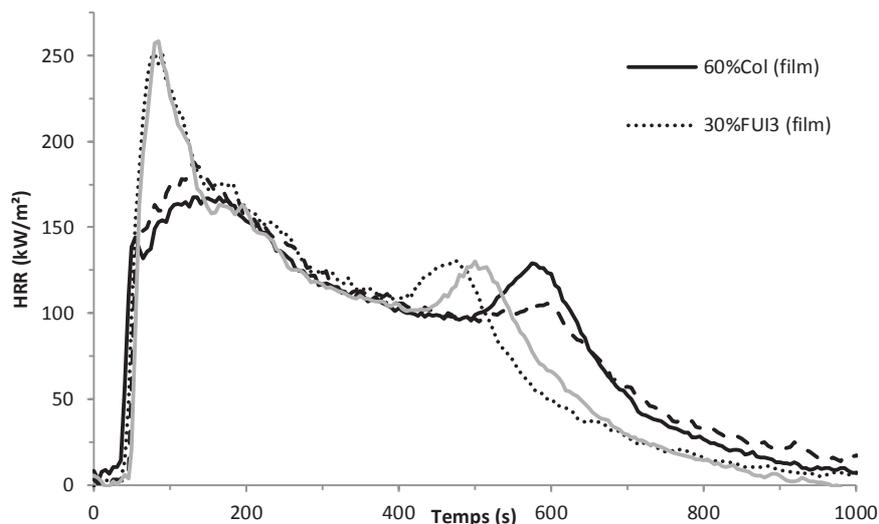


Figure E-53: Essais au cône calorimètre de systèmes cœur (4 mm) - peau (film)

Tableau E-13: Résultats des essais au cône calorimètre de systèmes cœur (4 mm) – peau (film)

	TTI (s)	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	t pHRR (s)	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	mARHE (kW/m <sup>2</sup> )	Perte de masse (%)	TSR (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )
60%ATH	53	221,4	110	97,9	135,9	59,6	838,3
60%Col (film)	39	167,8	130	85,5	129,6	59,5	1003,6
60%FUI3 (film)	51	188,0	130	85,6	130,7	54,5	551,2
30%FUI3 (film)	47	251,5	90	87,3	151,1	60,1	715,3
60%FUI11 (film)	50	258,1	85	90,8	153,5	56,2	629,2

En déposant un film de moins de 0,2 mm, la protection apportée par le FUI3 (60 %) et la colémanite est similaire, que ce soit au niveau de la réduction du pHRR ou par rapport à la formation d'une couche barrière. L'effet barrière est alors amélioré, par rapport au composite EVA/ATH de référence, et la cohésion de la couche de verre permet de maintenir le résidu après combustion. La couche formée reste fine, et est donc tout de même relativement fragile. La teneur en FUI11 et FUI3 (30 %) dans le film ne permet pas de recouvrir l'ensemble de la surface, n'apportant pas de protection supplémentaire.

## E. Utilisation de charges minérales de vitrification en tant que retardateurs de flamme

Les courbes HRR montrent également que l'effet de la colémanite se trouve amoindri du fait de l'épaisseur du film, ne permettant pas une efficacité sur l'effet barrière similaire à celle d'une couche plus épaisse. En effet, le mARHE a été mesuré à 111,6 kW/m<sup>2</sup> pour une peau de 1,5 mm chargée en colémanite, tandis que la valeur passe à 129,6 kW/m<sup>2</sup> dans le cas d'un film.

Ces valeurs restent cependant supérieures à celle mesurée dans le cas d'un composite EVA/Colémanite chargé à 60 %, avec un mARHE de 83,8 kW/m<sup>2</sup>. Pour ce qui est de la peau chargée en FUI3, les valeurs de mARHE restent proches, quelle que soit l'épaisseur. Une légère diminution est cependant observée dans le cas du film, avec une valeur de 130,7 kW/m<sup>2</sup>, contre 136,3 kW/m<sup>2</sup> pour la couche épaisse. Il est envisageable de réaliser d'autres expérimentations, afin de déterminer l'influence de l'épaisseur sur les performances de la colémanite.

Les résidus des échantillons utilisant la colémanite (60 %) et le FUI3 (60 %) présentent un aspect semblable (Figure E-54 et Figure E-55). La couche protectrice recouvrant la surface est noircie et relativement fine. Des fissures sont également visibles. L'aspect des résidus des autres échantillons n'est pas significatif, la présence de la couche de verre fondu étant peu discernable.



Figure E-54: Résidu de combustion d'un système cœur-peau EVA/ATH (4 mm)-EVA/FUI3 60 % (film)



Figure E-55: Résidu de combustion d'un système cœur-peau EVA/ATH (4 mm)-EVA/colémanite 60 % (film)

Ces derniers essais ont montré que la présence d'une fine couche d'EVA, contenant suffisamment de fondant ou de colémanite, permet d'apporter un léger effet barrière et conduit à la formation d'un résidu relativement cohésif.

Au cours de certains essais au cône calorimètre faisant intervenir le FUI3 (60 %), la cohésion de la couche de verre lors de l'essai au feu a pu être évaluée de façon phénoménologique. En effet, des colonnes de flammes ont pu être observées aux endroits fissurés par la pression des gaz de combustion. Ces flammes n'ayant pas été visibles à d'autres endroits de la surface de l'échantillon en feu, l'efficacité du fondant sur l'effet barrière n'est donc pas négligeable. Une association avec une charge capable de conduire à un frittage (comme la colémanite ou le borate de zinc) pourrait compenser les processus de fissuration [101].

Afin d'étudier les mécanismes de mise en place et résistance des couches de fondants, des essais au cône calorimètre pourraient être réalisés à des irradiances plus faibles, ou encore en utilisant une caméra thermique.

### 2.2.3. Dépôt de poudre (émaillage)

Afin d'étudier l'effet des fondants et de la colémanite en tant que couche de protection de composite EVA/ATH, il a été choisi de déposer une couche de poudre directement sur la surface d'une plaque 100x100x40 mm<sup>3</sup> destinée au cône calorimètre, de façon similaire à un processus d'émaillage. Des échantillons d'EVA chargés à 60 % en ATH ont été réalisés par thermocompression sous forme de plaques, puis laissés à refroidir dans le moule en acier. Ensuite, 10 g de poudre ont été déposés sur chaque plaque avant de procéder à une nouvelle thermocompression à 170 °C. Le but est ici de ramollir les plaques réalisées précédemment afin de figer une couche fine de poudre à la surface de façon relativement homogène. Après la compression, le surplus de poudre est nettoyé et les échantillons peuvent être testés au cône calorimètre. Deux formulations ont été réalisées, à savoir un composite EVA/ATH avec un dépôt de colémanite et un composite EVA/ATH avec un dépôt de FUI3. Dans chaque cas, une pesée des échantillons avant et après le dépôt a permis de déterminer qu'environ 3,5 g de poudre ont été fixés à la surface à chaque fois. Les essais ont été réalisés au cône calorimètre sous une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup> et les résultats sont présentés dans le Tableau E-14 et la Figure E-56. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons par formulation. Les résultats obtenus au cône calorimètre sont très proches au sein d'une même série.

Tableau E-14: Résultats des essais au cône calorimètre de systèmes cœur (4 mm) – peau (dépôt de poudre)

	TTI (s)	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	t pHRR (s)	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	mARHE (kW/m <sup>2</sup> )	Perte de masse (%)	TSR (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )
60%ATH	53	221,4	110	97,91	135,9	59,6	838,3
Dépôt de Col	57	186,7	120	78,25	115,1	58,9	784,9
Dépôt de FUI3	58	190,0	115	76,85	109,2	55,6	648,5

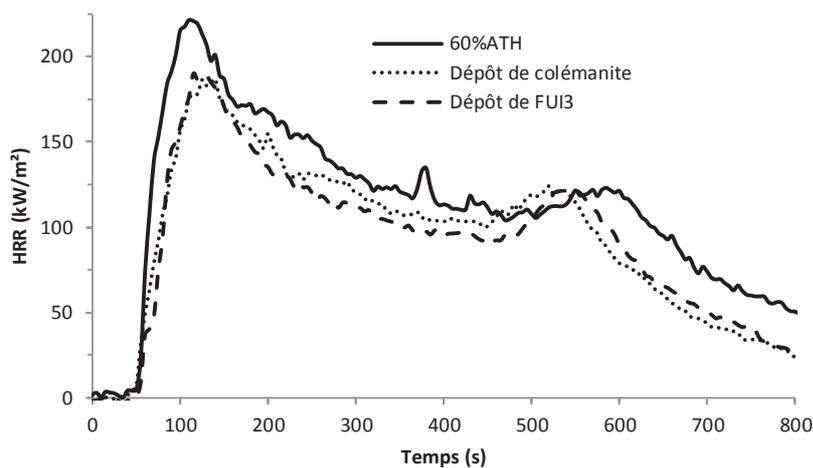


Figure E-56: Essais au cône calorimètre de systèmes cœur (4 mm) - peau (dépôt de poudre)

Le dépôt d'une couche de poudre à la surface de l'échantillon EVA/ATH permet de réduire le pHRR d'environ 30 kW/m<sup>2</sup>. Le THR est également réduit, d'environ 20 MJ/m<sup>2</sup>, indiquant qu'une partie du polymère n'a pas été totalement dégradée durant l'essai. En relation avec la diminution de la valeur du mARHE, il semble que la présence d'une fine couche de poudre à la surface de l'échantillon améliore l'effet barrière. Il y a cependant très peu de différence entre les résultats obtenus avec la colémanite et ceux obtenus avec le FUI3.

Les résidus de combustion de ces échantillons présentent le même aspect. La couche de poudre déposée a formé une croûte lors de l'essai au cône calorimètre, bien que cette dernière soit fragile du fait de sa fine épaisseur. La quantité déposée permet d'améliorer légèrement le comportement au feu d'un composite EVA/ATH en apportant une protection supplémentaire, mais n'est pas suffisante pour assurer la cohésion de l'échantillon au cours et en fin de combustion. La Figure E-57 présente les résidus obtenus en fin d'essai au cône calorimètre.



Figure E-57: Résidus de combustion de composites avec dépôt de poudre (FUI3 en haut et Colémanite en bas)

### V. Conclusion

L'utilisation de fondants dans des thermoplastiques a été étudiée, suivant deux voies distinctes. La première a été d'introduire de la colémanite, matière première utilisée dans la fabrication de verres, afin de former une structure vitreuse in-situ. De fait d'une libération d'eau endothermique, ainsi que d'un frittage à haute température, la colémanite s'est révélée être une charge retardatrice de flamme efficace dans des composites EVA/ATH. En effet, les mécanismes retardateurs de flamme de la charge agissent à la fois en phase gazeuse et en phase solide, de par la mise en place d'une couche barrière cohésive. Cependant, il ne semble pas exister d'effet de synergie entre l'ATH et la colémanite, dans le sens où la colémanite seule est plus efficace qu'une combinaison des deux charges. Des essais réalisés sur poudres sèches ont permis de confirmer la mise en place d'une structure solide à haute température par action de la colémanite. L'ATH semble cependant ne pas participer à la structure, se retrouvant sous forme d'agglomérats d'alumine, séparés de la colémanite cohésive.

Dans le cas de composites EMA/MDH, l'ajout de colémanite permet d'améliorer légèrement le comportement au feu, de part une réduction du pHRR et la mise en place d'un effet barrière. L'écart avec l'échantillon de référence (EMA/60%MDH) est cependant moins important que dans le cas d'ajout de colémanite dans un composite EVA/ATH. La quantité de colémanite présente dans un échantillon EMA/MDH ne semble pas avoir une grande influence sur les propriétés finales du matériau. En effet, des résultats similaires ont été trouvés avec 30 % et 10 % de colémanite. Un composite EMA/50%MDH/10%Colémanite permet cependant d'atteindre les mêmes performances retardatrices de flamme qu'un composite EVA/30%ATH/30%Colémanite lors de mesures au cône calorimètre.

La seconde voie d'étude a été d'introduire des verres broyés, réalisés préalablement par l'entreprise Emaux Soyer, pour produire un ramollissement de ces composés à basse température (aux alentours de 400-500 °C) et assurer la cohésion du résidu de combustion par formation d'une structure vitreuse. Deux échantillons homogènes ont été testés (FUI3 et FUI11), ainsi que deux mélanges (FUI9 et FUI10). L'introduction de 10 % de ces poudres dans un échantillon EVA/ATH a montré que les échantillons homogènes perturbaient la formation de la couche barrière lors des essais au feu, conduisant à une perte de performance. Les mélanges se sont révélés plus efficaces, améliorant légèrement les propriétés mesurées, du fait de la présence d'une fraction de colémanite. Cette dernière reste cependant plus performante introduite seule dans les composites. Les essais sur poudre sèche ont montrés que les particules de fondants coagulent après leur ramollissement, ne jouant pas le rôle de liant attendu entre les particules d'ATH/Alumine. La coagulation crée par la suite des points de fragilisation dans la couche barrière, diminuant sa stabilité et sa cohésion.

Afin d'étudier la contribution spécifique des fondants, il a été proposé de réaliser des systèmes cœur-peau afin de séparer ces charges des ATH. La présence d'une plus grande concentration locale de fondant serait en mesure de former une couche protectrice plus efficace. Les premiers essais laissent à penser qu'il est nécessaire d'utiliser une quantité de fondant importante et de relativement faible densité, afin de conduire à la formation d'une couche homogène. Dans le cas d'un système bi-couche comprenant une couche d'EVA/ATH de 4 mm chargée à 60 % et une couche d'EVA/FUI3 de 1,5 mm chargée à 60 %, le comportement au feu n'a pas été amélioré.

Ceci peut être dû à la présence d'une grande quantité de polymère ne se trouvant pas en contact avec le retardateur de flamme, l'ATH, et participant au débit calorifique global. L'action du FUI3 a cependant permis la formation d'une structure cohésive à la surface du résidu de combustion. En remplaçant le FUI3 par de la colémanite, le comportement au feu se trouve grandement amélioré.

La réalisation de systèmes cœur-peau comprenant un film de 0,2 mm chargé en fondant permet d'améliorer le comportement au feu par rapport à l'échantillon EVA/ATH de référence. À cette échelle, les effets retardateurs de flamme apportés par le FUI3 et la colémanite sont équivalents, se basant essentiellement sur la formation d'une couche permettant la cohésion du résidu, ainsi qu'un léger effet barrière. La même observation a été effectuée dans le cas de l'étude de dépôts de FUI3 et de colémanite à la surface du matériau. Bien qu'un effet barrière se manifeste lors de l'essai au cône calorimètre, la fine épaisseur de la couche vitreuse ne permet pas d'apporter un caractère cohésif suffisant au résidu, celle-ci étant trop cassante. Un effet retardateur de flamme de la part des fondants peut être amené dans le cas d'un système cœur-peau. Il est cependant nécessaire d'utiliser une quantité de charge suffisamment importante, et de faible densité, afin de pouvoir former une couche relativement homogène.

L'épaisseur de la peau est également un paramètre important à prendre en compte. Dans le cas d'une couche trop épaisse, la quantité de matrice polymère qui n'est pas ignifugée participe plus fortement au débit calorifique. Dans le cas d'une couche trop fine, la structure vitreuse formée est trop fragile pour assurer une cohésion efficace du résidu. L'efficacité d'un système cœur-peau contenant des fondants dépend de différents paramètres. Tout d'abord, la couche de verre fondu formée permet de ralentir la diffusion des gaz de décomposition thermique vers la flamme, du fait d'une haute viscosité. Cependant, la dégradation de la matrice contenant les fondants ne bénéficie pas d'effet retardateur de flamme. Dans ce cas, la quantité d'EVA présente doit être limitée en optimisant l'épaisseur de la peau par rapport à l'effet protecteur des fondants. Du fait de la vitrification lors du refroidissement, les fondants permettent d'assurer la cohésion du résidu de combustion, à condition d'être en quantité suffisante.

L'optimisation du volume final de fondant, basé sur des considérations de densité et de taux de charge massique, reste par conséquent à réaliser. Dans tous les cas, la colémanite se révèle être une charge retardatrice de flamme plus performante que l'ATH, agissant à la fois sur le débit calorifique, sur l'effet barrière et la cohésion du résidu de combustion. Du point de vue industriel, la colémanite pourrait tout à fait remplacer certains agents de synergie utilisés dans le domaine de la câblerie, comme les borates ou la montmorillonite. La substitution de l'ATH par de la colémanite permet de conserver une viscosité relativement basse, adaptée aux exigences industrielles. Il s'agit de plus d'un produit très peu transformé, facilement disponible et d'un coût proche de celui des agents de synergie habituels. L'étude des performances mécaniques et de réaction au feu de formulations de câblers contenant de la colémanite serait intéressante, et en particulier du point de vue de la cohésion des résidus de combustion.



---

# Chapitre F : Modification des propriétés de surface des ATH

---



## F. Modification des propriétés de surface des ATH

---

Nous avons montré dans les chapitres précédents que l'amélioration du comportement au feu de composites à base EVA/ATH pouvait être conditionnée par la présence de composés annexes, comme la diatomite et la colémanite. Afin de mettre en évidence l'importance de la dispersion et de l'interface charge-matrice, nous examinerons dans ce chapitre quelques traitements de surface de l'ATH. Les molécules de greffages ont été synthétisées à partir d'un monomère phosphoré, le MAPC1. Différentes molécules ont été testées afin d'agir sur l'interface charge-matrice, la dispersion de l'ATH, ainsi que sur un aspect promoteur de charbonnement visant à encore améliorer le comportement du matériau lors de sa décomposition thermique.

### I. Caractérisation de formulations de gaines de câbles (essais Acome)

#### 1. Contexte

L'un des objectifs du projet SAFIRE a été d'étudier l'apport aux propriétés retardatrices de flamme d'ATH broyée via une nouvelle méthode, dans un composite à base EVA. L'entreprise Alteo a donc réalisé différents grades d'ATH par broyage au jet de vapeur, qui ont été testés du point de vue du comportement au feu et des propriétés mécaniques. Par rapport à une ATH de référence (OL-104 LEO avec un  $d_{50}$  de 1,9  $\mu\text{m}$ ), les grades nommés SH15 et SH30N (présentant respectivement un  $d_{50}$  de 1,5 et 3  $\mu\text{m}$ ) ont permis d'améliorer le comportement au feu de composites EVA/ATH lors d'un essai au cône calorimètre, que ce soit du point de vue du débit calorifique ou de l'effet barrière. Les propriétés mécaniques d'allongement à la rupture présentaient des valeurs supérieures à 100 % de la longueur de l'échantillon normalisé, ce qui est en accord avec les spécifications requises pour une application dans le domaine de la câblerie. Afin d'étudier une possible application industrielle de ces charges, des échantillons ont été envoyés à l'entreprise de câblerie Acome, associée au projet SAFIRE, dans le but de réaliser des essais de validation sur des formulations de câbles types. Les essais ont été réalisés par Acome, en comparaison avec l'ATH de référence sur des formulations de câbles chargées à 64% en masse. Les principaux essais réalisés visaient le comportement au feu des échantillons (UL94, LOI), mais également le comportement mécanique via l'allongement à la rupture. Une comparaison a été effectuée par la suite entre ces tests de validation réalisés par la société Acome et les résultats obtenus au C2MA, afin d'en extraire des corrélations.

#### 2. Comparaison des essais Acome/C2MA

Les tests réalisés sur les formulations de câbles ont concerné des essais de caractérisation classiques des propriétés au feu d'un matériau (LOI, UL94, propagation de flamme...). Des différences majeures sont cependant à signaler entre ces essais et les essais effectués depuis le début du projet SAFIRE avec les ATH Alteo. Tout d'abord, les formulations préparées par Acome n'ont pas été basées sur une matrice EVA, mais sur une formulation PE. Le taux de charges n'était également pas le même : 64 % pour les formulations Acome au lieu de 60 % pour les composites réalisés au C2MA. Pour finir, la forme des éprouvettes lors des essais au feu différait également. En effet, l'essentiel des tests feu réalisés au C2MA sont basés sur des éprouvettes en forme de plaque, tandis qu'Acome a mis en forme des câbles extrudés, plus adaptés à leurs normes de validation.

## F. Modification des propriétés de surface des ATH

La comparaison des valeurs obtenues avec ces différents essais est donc difficile, du fait des incertitudes liées aux variations des différents paramètres. Cependant, des corrélations peuvent être tirées des observations. Le Tableau F-1 résume les conclusions tirées des essais de validation réalisés par Acome, ainsi que les observations effectuées lors d'essais au C2MA, afin de comparer l'influence des ATH utilisées.

Tableau F-1: Comparaison des essais sur les formulations de gaines de câbles (Acome) et des expérimentations réalisées au C2MA

ATH	OL 104-LEO	SH15	SH30N
<b>Allongement à la rupture (Acome)</b>	141,32 %	108,82 %	97,23 %
<b>Allongement à la rupture (C2MA)</b>	147,1±5,4 %	140,2±3,6 %	121,9±7,3 %
<b>Conclusions essais feu (Acome)</b>	-gouttes enflammées	-pas de gouttes enflammées	-pas de gouttes enflammées
<b>(UL94 vertical et Propagation de flamme)</b>	-résidu fragile et friable	-résidu reste sur le câble, mais fragile	-résidu reste sur le câble, légèrement cohésif  -léger gonflement du char
<b>Conclusions essais feu (C2MA)</b>	-pHRR=268,2 kW/m <sup>2</sup>	-pHRR=221,4 kW/m <sup>2</sup>	-pHRR=212,3 kW/m <sup>2</sup>
<b>(Cône calorimètre, Épiradiateur instrumenté et Propagation de flamme)</b>	-gouttes enflammées  -résidu non-cohésif et fragile	-pas de gouttes enflammées  -résidu légèrement cohésif, mais cassant	-pas de gouttes enflammées  -résidu cohésif, expansé mais fragile

Les séries d'essais d'allongement à la rupture d'Acome ont montré que la valeur de l'allongement passait de 140 à 110% en remplaçant l'OL-104 LEO par le SH15, puis à 97 % avec le SH30N. Cette valeur passe donc légèrement en-dessous de la barre des 100 % d'allongement, mentionnée dans le cahier des charges. Les essais au feu de validation (UL94, LOI...), font ressortir le fait que la substitution de l'OL-104 LEO par le SH15 ou le SH30N permet d'éliminer la présence de gouttes enflammées durant les essais, et que le résidu formé semble plus cohésif et plus résistant.

Bien que les valeurs d'allongement à la rupture diffèrent, la même évolution est observée, pour les essais effectués au C2MA avec l'EVA. Les valeurs chutent de 150% d'allongement pour l'OL-104 LEO à 140 % pour le SH15 et 120 % pour le SH30N. Pour ce qui est des résultats d'essais au feu (cône calorimètre, épiradiateur...), la suppression de gouttes enflammées, ainsi que la formation d'un résidu plus cohésif, sont également observées.

Dans chaque cas, les mêmes tendances sont observées, que ce soit du point de vue de l'amélioration du comportement au feu ou de la diminution des propriétés mécaniques. Or, la chute de l'allongement à la rupture est le facteur limitant l'utilisation industrielle des produits d'Alteo pour les formulations de câbles. Il est donc nécessaire d'identifier les paramètres entraînant cette chute de propriétés. Les caractérisations seront toujours réalisées à partir de formulation à matrice EVA, ce polymère étant très utilisé seul dans le domaine de la câblerie.

Les mêmes tendances ont été observées entre les composites réalisés au C2MA et les formulations d'Acome, pour ce qui est des propriétés mécaniques. L'extrapolation des résultats à partir de la matrice EVA peut donc rester pertinente.

### 3. Caractérisation des charges utilisées

Dans un premier temps, l'objectif est d'identifier les paramètres qui impactent les propriétés d'allongement à la rupture et qui font que celles-ci sont meilleures dans le cas de l'OL-104 LEO. Généralement, l'état de dispersion des charges dans une matrice polymère conditionne les propriétés mécaniques [194]. En ce qui concerne les charges étudiées, une observation au MEB de composites chargés à 60 %, réalisés par extrusion, permet d'évaluer cette dispersion (Figure F-1). Les images ont été réalisées en contraste de phase.

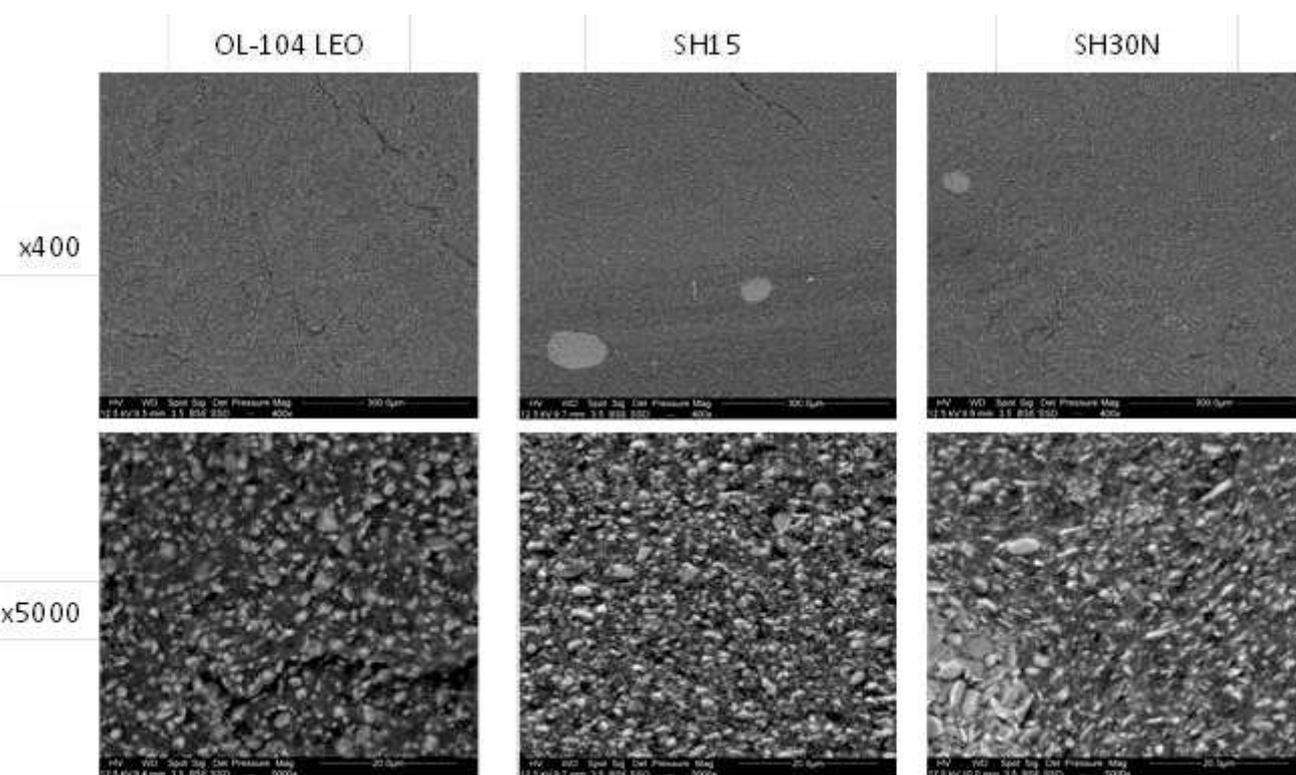


Figure F-1: Clichés MEB de composites EVA/ATH chargés à 60 % en masse (grossissement x400 – échelle 300,0 µm et grossissement x5000 – échelle 20,0 µm)

Seul le composite EVA/OL-104 LEO ne présente aucun agglomérat, et montre donc une dispersion optimale des ATH. Dans le cas des charges SH15 et SH30N, quelques agglomérats de plusieurs dizaines de µm sont visibles. Il est connu que la présence de grosses particules peut entraîner des amorces de rupture lors d'essais mécaniques. Sachant que la composition chimique des charges est la même, les paramètres à même d'influencer la dispersion dans la matrice peuvent être la forme, la taille, la texture ou encore la présence d'un traitement de surface.

## F. Modification des propriétés de surface des ATH

L'analyse par granulométrie laser des ATH dans l'eau, ainsi que leur observation au MEB, montrent que l'OL-104 LEO, synthétisé par précipitation, possède une forme pseudo-sphérique. Les charges Alteo, obtenues par broyage, présentent des tailles et des formes plus variées, comme des plaquettes et des bâtonnets. L'existence de fragments de petite taille peut découler du processus de broyage. De ce fait, la distribution granulométrique des ATH broyées est plus large.

Les  $d_{50}$  sont relativement proches d'un échantillon à l'autre (entre 1,5 et 3,0  $\mu\text{m}$ ). Les mesures granulométriques ne permettent donc pas d'expliquer la différence de dispersion dans la matrice EVA. Les charges sont relativement proches d'un point de vue de la taille, mais diffèrent sur le facteur de forme qui résulte de leur mode de préparation. L'effet du broyage provoque également la formation d'un éventail plus large de tailles de particules comme le montre les valeurs d'indice de polydispersité. Une dispersion de tailles beaucoup plus faible est observée dans le cas de l'OL-104 LEO. L'écart n'est cependant pas assez significatif pour expliquer les variations de dispersion dans la matrice. Les données granulométriques sont regroupées dans le Tableau F-2 et les images MEB des charges utilisées sont présentées Figure F-2.

Tableau F-2: Caractérisation des ATH par granulométrie laser dans l'eau

Échantillon	$d_{50}$ (données fournisseur)	$d_{10}$ Laser	$d_{50}$ Laser	$d_{90}$ Laser	Indice de Polydispersité ( $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ )
SH15	1,6 $\mu\text{m}$	0,47 $\mu\text{m}$	1,54 $\mu\text{m}$	3,24 $\mu\text{m}$	1,80
SH30N	3,0 $\mu\text{m}$	1,11 $\mu\text{m}$	3,07 $\mu\text{m}$	6,08 $\mu\text{m}$	1,62
OL-104 LEO	1,7-2,1 $\mu\text{m}$	1,41 $\mu\text{m}$	2,35 $\mu\text{m}$	4,07 $\mu\text{m}$	1,13

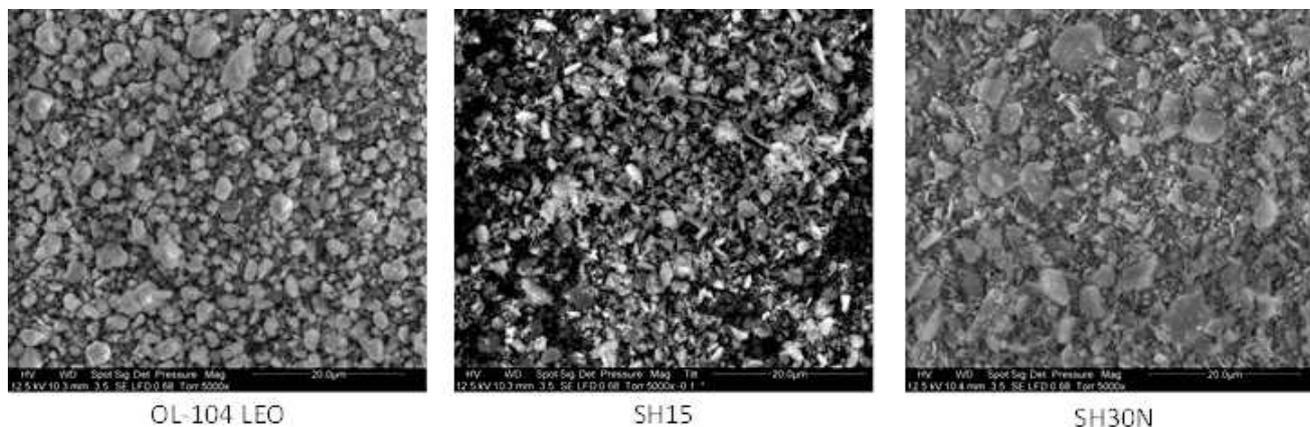


Figure F-2: Clichés MEB des charges d'ATH OL-104 LEO, SH15 et SH30N (grossissement x5000 – échelle 20,0  $\mu\text{m}$ )

Ces charges d'ATH ont également été étudiées par analyse thermogravimétrique (Figure F-3). Cette analyse ne permet pas d'observer de perte de masse due à un traitement de surface qui expliquerait les différences de dispersion. Cependant, elle apporte un début de réponse au fait que les propriétés feu sont moins bonnes dans le cas de l'OL-104 LEO. En effet, la quantité d'eau libérée par cette charge, mesurée par ATG, est moins importante que pour les deux autres. Les mesures ont été effectuées avec une montée en température de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre 20 et 800  $^{\circ}\text{C}$ .

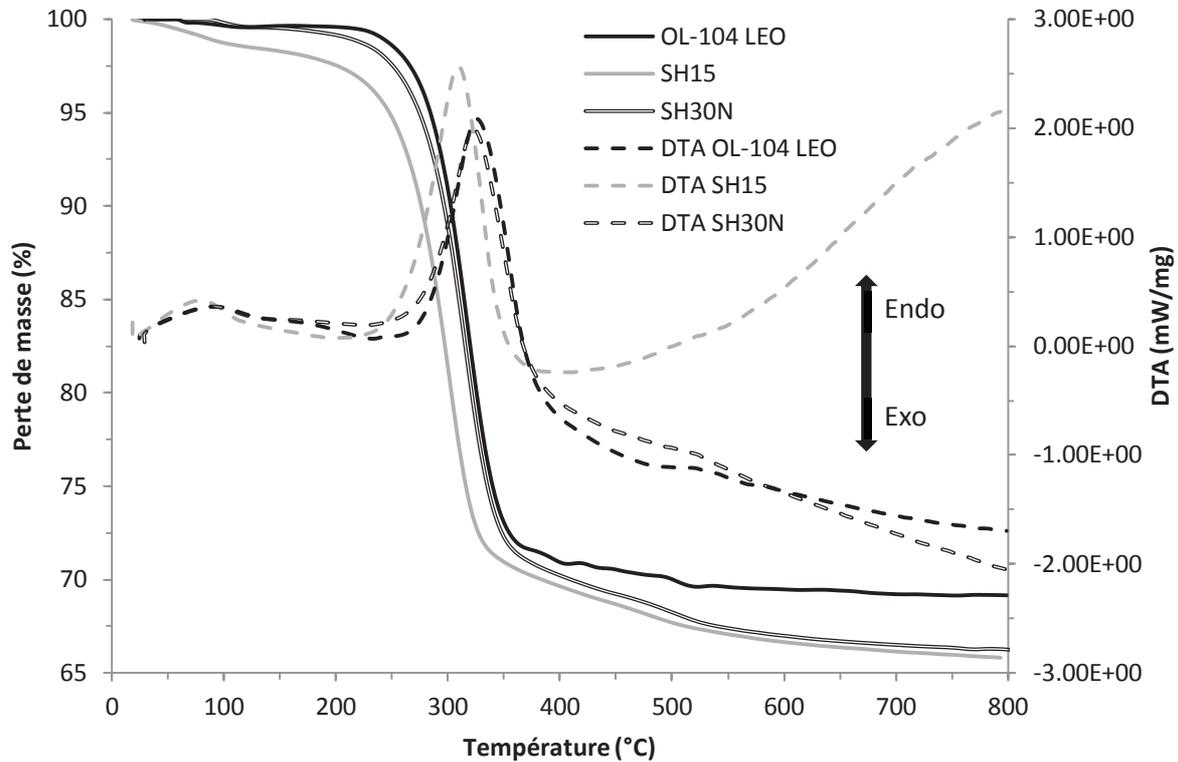


Figure F-3: Analyse ATG des charges seules

Une perte d'environ 28,9 % d'eau est obtenue dans le cas de l'OL-104 LEO, contre une perte d'environ 33,7 % pour le SH15 et le SH30N. La perte de masse théorique correspondant à l'eau contenue dans l'ATH étant de 34,6 %, il est possible qu'une fraction plus ou moins grande de boehmite (ou d'alumine) soit présente dans les échantillons broyés. Il a été montré lors de la préparation des charges Alteo, que les chocs inhérents au processus de broyage entraînent la formation d'une fraction de boehmite à la surface des particules obtenues [123]. La différence de quantité d'eau de la charge précipitée peut également venir du mode de préparation, dont les conditions peuvent conduire à un rendement plus faible en ATH. Des essais de comportement au feu ont également mis en évidence que la plus faible quantité d'eau libérée par la boehmite ne permettait pas d'atteindre les mêmes performances que l'ATH [57].

Une différence d'affinité de ces charges avec l'eau a pu être mise en évidence par le biais d'essais de sédimentation, à l'aide d'un dispositif Turbiscan. Le principe est de disperser par agitation un échantillon dans un milieu de suspension, puis de mesurer par transmission la sédimentation au cours du temps. La sédimentation est tout d'abord observée pendant les 30 premières minutes, puis à des intervalles de 12 et 24 h. Deux paramètres sont observés, à savoir l'épaisseur du dépôt au fond du tube d'analyse, ainsi que la valeur moyenne de transmission, traduisant le mode de sédimentation de l'échantillon (tout d'un bloc ou progressif). L'essai a été réalisé en dispersant 1 g de charge dans 9 g d'eau.

Les graphiques obtenus (Figure F-4) mettent clairement en évidence que la sédimentation de l'OL-104 LEO dans l'eau d'une part, et des charges Alteo d'autre part ne se déroulent pas de manière identique.

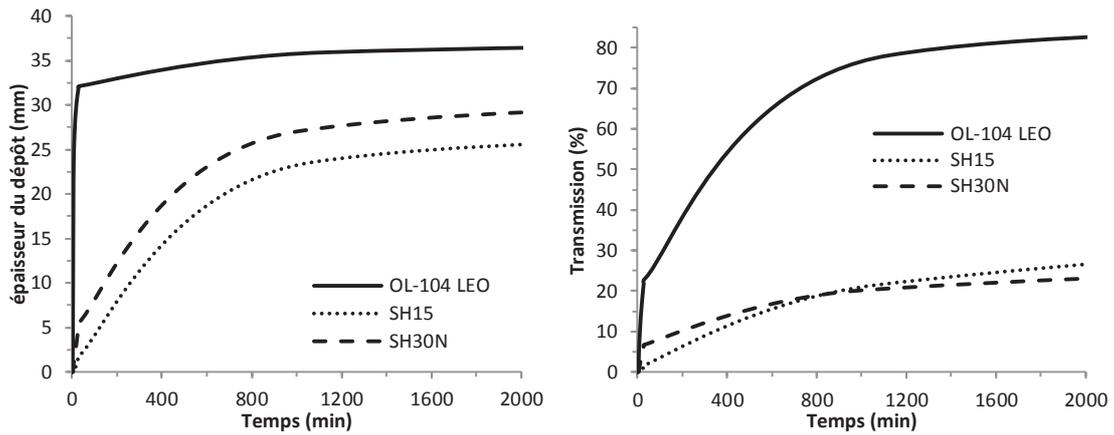


Figure F-4: Essais de sédimentation-épaisseur du dépôt (gauche) et valeur moyenne de transmission (droite)

L'OL-104 LEO sédimente presque entièrement durant les 30 premières minutes, tandis qu'une grande partie des particules des charges SH15 et du SH30N reste en suspension même après 1 semaine, comme le montre la Figure F-5.



Figure F-5: Sédimentation de SH15 et de l'OL-104 LEO dans l'eau (t+1 semaine)

Ces observations de sédimentation ainsi que les mesures de potentiel Zeta montrant une valeur négative pour l'OL-104 LEO (-21 mS/cm) et des valeurs positives pour les deux autres (respectivement 24 pour le SH15 et 27 mS/cm pour le SH30N), suggèrent que l'OL-104 LEO a subi un traitement de surface. Cette modification de surface expliquerait alors le meilleur état de dispersion obtenu avec cette charge dans l'EVA. Les mesures de potentiel Zeta ont également été réalisées dans l'eau, à une concentration de 0,1 % en masse, et sont présentées dans le Tableau F-3.

Tableau F-3: Mesure du potentiel Zeta des ATH OL-104 LEO, SH15 et SH30N

	Potentiel Zeta (mS/cm)
<b>OL-104 LEO</b>	-21,0±0,7
<b>SH15</b>	46,3±0,9
<b>SH30N</b>	45,7±1,4

Ces données mettent en évidence une forte répulsion entre les particules et donc une faible propension à l'agrégation, et ne permettent pas de conclure sur le comportement dans l'EVA. Des essais de sédimentation dans un milieu porteur ayant des caractéristiques polaires proche de celle de la matrice polymère (EVA ou PE), pourraient être envisagés pour mieux comprendre la capacité des charges à se disperser dans le polymère (en utilisant notamment les paramètres de Hansen [195]).

Du fait des résultats obtenus qui montrent une différence de signe du potentiel Zeta entre les charges, la présence d'un traitement de surface sur l'OL-104 LEO pourrait expliquer les propriétés mécaniques supérieures des composites correspondants, en raison d'une meilleure adhésion interfaciale charge-matrice.

L'évolution du potentiel Zeta au cours de la dégradation thermique des ATH va également dans le sens d'un traitement de surface sur l'OL-104 LEO. Des échantillons de chaque charge ont été chauffés à 160, 300, 400, 600 et 800 °C, puis dispersés à 0,1 % dans l'eau afin d'en mesurer le potentiel Zeta. La Figure F-6 présente les résultats obtenus.

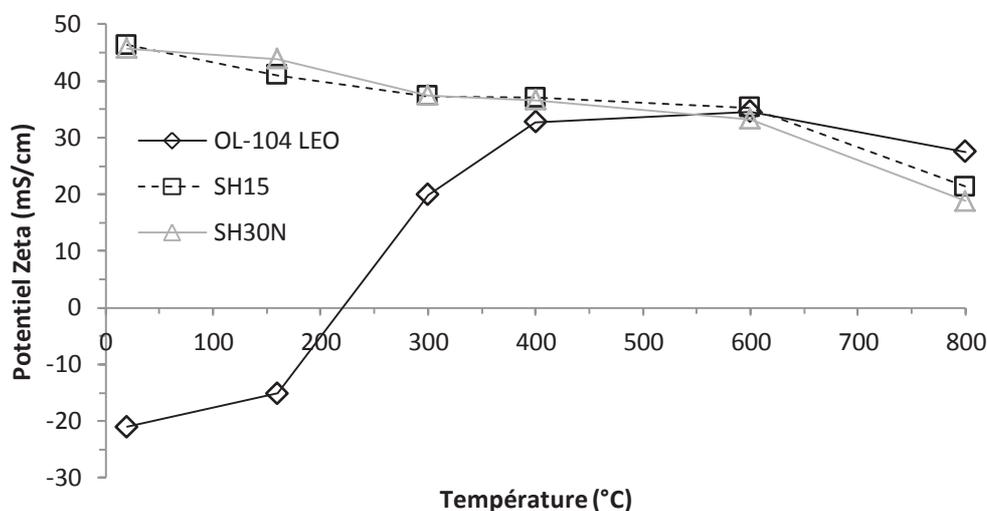


Figure F-6: Mesure du potentiel Zeta des charges d'ATH en fonction de la température

Le potentiel Zeta a des valeurs similaires pour les échantillons SH15 et SH30N et montre une diminution progressive avec l'augmentation de la température de traitement. Entre 20 et 600 °C, le potentiel des deux charges passe d'environ 46 mS/cm à environ 33 mS/cm. La chute est plus importante entre 600 et 800 °C, où le potentiel Zeta a une valeur d'environ 20 mS/cm pour les deux charges.

Dans le cas de l'OL-104 LEO, le potentiel Zeta est négatif jusqu'à 160 °C, s'annule vers 220 °C, puis atteint une valeur de 19,9 mS/cm à 300 °C.

Cette variation pourrait correspondre à la décomposition d'un traitement de surface qui se dégraderait entre 200 et 400 °C. À partir de 400 °C, le potentiel Zeta devient proche des mesures effectuées sur le SH15 et le SH30N.

Si on envisage la présence d'un greffage à la surface de l'OL-104 LEO, une dégradation thermique de ce traitement permettrait de retrouver des valeurs de potentiel Zeta proches de celle d'une ATH classique. Les résultats obtenus vont bien dans ce sens.

La présence d'un traitement chimique a également pu être mise en évidence par mesure au microcalorimètre à combustion (PCFC). Ce dispositif pyrolyse l'échantillon en atmosphère anaérobie à 1 K/s, puis les gaz sont ensuite brûlés dans une chambre de combustion, et le débit calorifique dégagé par les produits de décomposition est ensuite mesuré en fonction de la température, ainsi que l'énergie totale de dégradation. Concernant les mécanismes retardateurs de flamme pouvant être impliqués, cette technique ne prend pas en compte les phénomènes physiques comme la dilution de la phase condensée ou la formation d'une couche barrière [182].

Dans le cas de l'analyse d'une ATH classique, l'endothermie liée à la libération de l'eau n'est pas mesurée par le PCFC, dans le sens où l'eau dégagée n'est pas un élément combustible. L'analyse au PCFC du SH15 et du SH30N ne présente aucun pic de débit calorifique, tandis qu'un léger pic est visible lors de l'analyse de l'OL-104 LEO, d'une intensité de 16,3 W/g et apparaissant à 275 °C. Ceci met également en évidence la présence d'un traitement de surface organique sur la charge. La décomposition du traitement ayant lieu dans le même intervalle de température que la libération d'eau de l'ATH, la perte de masse qui lui correspond doit être masquée lors d'analyse ATD/ATG par cette perte d'eau.

L'analyse par pyrolyse couplée à une chromatographie gazeuse avec détecteur spectroscopie de masse (Py-GC/MS), n'a pas permis de détecter de dégagement de composés organiques dans le cas de l'OL-104 LEO. Il est donc considéré que les composés formés lors de l'étape de pyrolyse ne soient pas détectables dans nos conditions d'analyse (concentration ou masse molaire trop faible). La mise en place d'un traitement de surface pour améliorer la dispersion du SH15 ou du SH30N pourrait permettre d'améliorer les propriétés d'allongement à la rupture du composite EVA/ATH. Des essais dans cette optique seront réalisés par la suite.

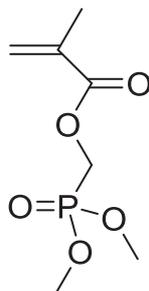
## II. Traitement de surface : copolymère p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>)

### 1. Stratégie de synthèse

L'objectif est ici de traiter les particules d'ATH avec agent de greffage pouvant permettre une meilleure compatibilité charge-matrice. Lors d'essais au feu réalisés au cours du projet SAFIRE, il a été montré que la viscosité du composite à l'état fondu jouait un rôle déterminant sur la formation d'une structure barrière lors des essais au feu. En effet, un composite présentant une haute viscosité à l'état fondu aura tendance à maintenir les gaz de décomposition plus longtemps dans l'échantillon et permettre la formation d'une couche barrière expansée, plus résistante et plus isolante thermiquement [113].

Ainsi, il a été choisi de traiter une ATH Alteo (le SH15) avec un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acide ((méthacryloyloxy)méthyl)phosphonique p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>), possédant les proportions molaires respectives 95/5 en chaque monomère. Ce copolymère a été obtenu à partir du méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de (diméthoxyphosphoryl)méthyl p(MMA-co-MAPC1)), par hydrolyse des fonctions méthylphosphonate. La partie MAPC1(OH)<sub>2</sub> du copolymère constitue la fonction d'accroche sur l'ATH et la partie MMA constitue la partie qui amène une meilleure affinité avec la matrice.

Les fonctions acides phosphoniques présentent, en effet, une réactivité avec les groupements hydroxyles en surface des charges d'ATH (formation de liaisons covalentes). La Figure F-7 présente la structure du MAPC1.



(diméthoxyphosphoryl)méthyl méthacrylate  
(MAPC1)

Figure F-7: Structure du MAPC1

## 2. Caractérisation des composés

### 2.1 Charge traitée

Le traitement de SH15 avec le copolymère p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) a été réalisé avec un taux de fonctionnalisation de 2,35 % massique, selon les mesures d'ATG. L'étape de traitement de surface est présentée dans le chapitre Matériaux & Méthodes. La dégradation thermique du traitement a été mesurée à 405 °C par le biais de la courbe DTG, ce qui est confirmé par l'analyse PCFC de la charge modifiée. Le PCFC montre, en effet, un pic centré sur 405 °C, avec une intensité de 24,7 W/g. Les analyses ATG sont présentées dans la Figure F-8.

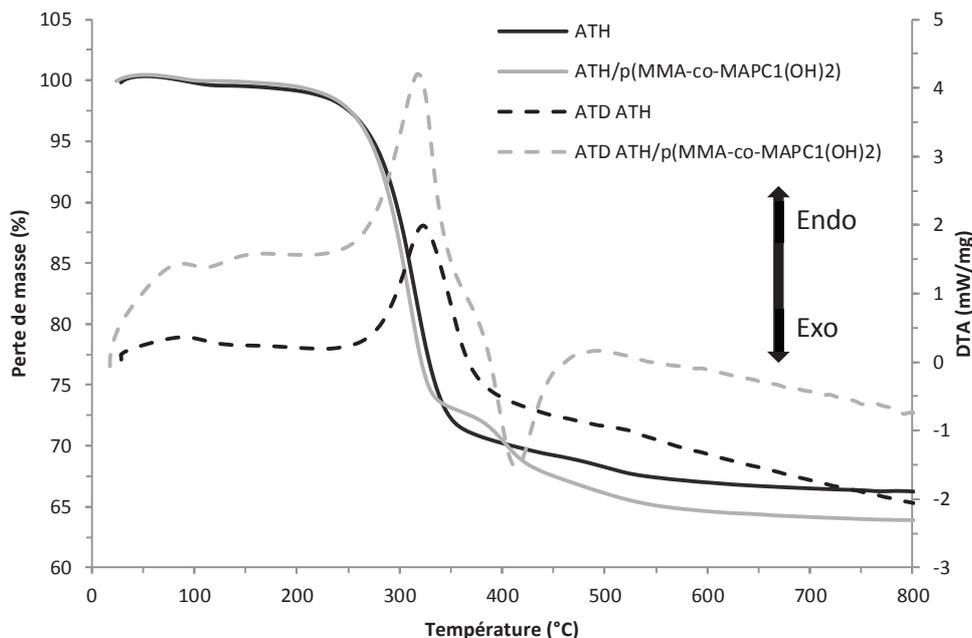


Figure F-8: Analyse ATG de l'ATH (SH15) traitée avec le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>)

Une analyse de potentiel Zeta correspondant à la modification du SH15 par le copolymère a été réalisée dans l'eau. Le potentiel Zeta passe de 46,3 mS/cm à  $-46,2 \pm 1,5$  mS/cm. Une formation d'agglomérats à l'interface air-eau est observée lors de la mise en solution. Cependant, l'agitation mécanique permet par la suite de disperser la charge dans l'eau. Des essais de sédimentation (Turbiscan) ont mis en évidence une sédimentation lente des charges dans l'eau. La Figure F-9 montre l'évolution de l'épaisseur du dépôt ainsi que de la transmission, mesurées au Turbiscan.

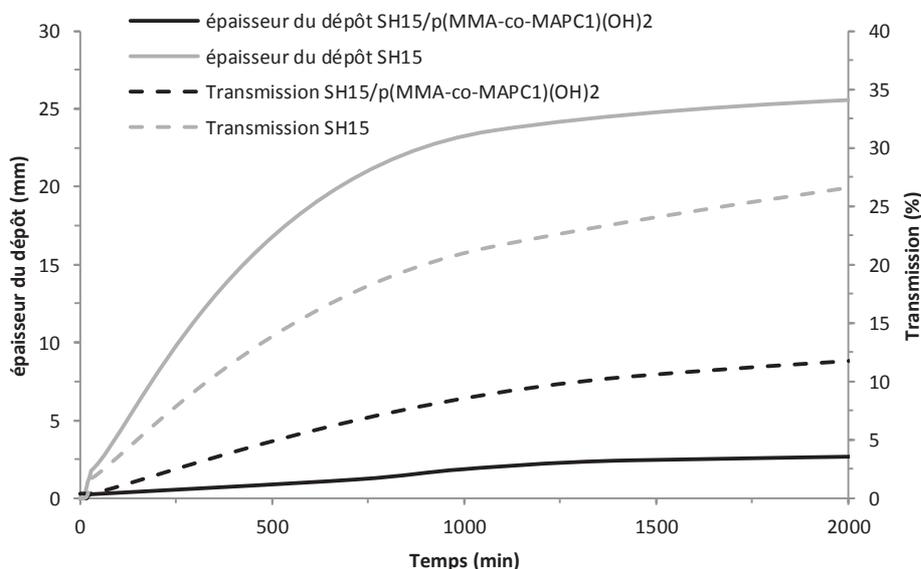


Figure F-9: Essais de sédimentation de l'ATH traitée (SH15) avec le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>)

La sédimentation lente de l'ATH traitée semble montrer un caractère hydrophile plus prononcé que dans le cas de la charge non traitée. Au bout de 24 h, le dépôt mesure environ 2,4 mm pour la charge traitée et 24 mm pour la charge seule. L'évolution lente de la transmission permet de mettre en évidence le caractère progressif de la sédimentation.

Cependant, au fur et à mesure de l'essai, une partie de la charge traitée en suspension se place à l'interface eau-air, dans la partie supérieure du tube d'analyse, ce qui tend à mettre en évidence au contraire une hydrophobisation. La Figure F-10 présente le tube d'analyse au bout de 48 h, avec la séparation de la charge.



Figure F-10: Visuel de l'essai de sédimentation de la charge traitée au p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>)

Des mesures de potentiel Zeta, ainsi que de granulométrie laser, ont été effectuées sur les populations de charge situées au fond et en haut du tube en fin d'essai de sédimentation. Pour les charges sédimentées, le potentiel Zeta a été mesuré dans l'eau à  $-45,2 \pm 1,3$  mS/cm, et le diamètre moyen ( $d_{50}$ ) des particules à environ  $1,6 \mu\text{m}$ . Cette population de charges devrait donc bien se disperser dans l'eau. Pour ce qui est des charges situées à la surface de la solution après sédimentation, le potentiel Zeta a été mesuré à  $-45,0 \pm 2,5$  mS/cm, mais le  $d_{50}$  est plus faible et égal à  $0,72 \mu\text{m}$ . Les charges situées en surface ont tendance à s'agglomérer et se dispersent très mal dans l'eau. Lors de la sédimentation, il semblerait que les particules se soient séparées en fonction de leur taille, les plus petites ayant tendance à se placer à l'interface eau-air. Les mesures de potentiel Zeta étant très proches, cela montre que le traitement de surface a été appliqué sur l'ensemble des charges, puisque la valeur du potentiel Zeta mesurée initialement sur le SH15 traitée avec le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) était de  $-46,2 \pm 1,5$  mS/cm.

Pour autant, il apparaît que le traitement de surface, compte tenu du nombre relativement élevé de fonctions acide phosphoniques disponibles, produise une agglomération des charges et confère un comportement notablement hydrophobe. De ce fait, les particules les plus légères tendent à se placer à l'interface eau-air, les forces de tension superficielle l'emportant sur les forces de gravité. Pour les particules ou agglomérats les plus gros et les plus lourds, la sédimentation s'effectue et de manière plus lente que pour les particules non traitées, en raison de molécules d'eau emprisonnées dans les agglomérats, ce qui réduit la densité globale de ces derniers.

## 2.2 Composites EVA/ATH

Par la suite, des composites à base d'EVA ont été réalisés au micro-compoundeur, à deux taux de charge différents, 10 et 60 % en masse. Les éprouvettes chargées à 60 % sont destinées aux caractérisations thermiques, mécaniques et rhéologiques (PCFC, ATG, épiradiateur, viscosité...), tandis que celles à 10 % permettent d'évaluer l'état de dispersion de la charge dans la matrice. Pour chaque formulation, environ 12 g de composites ont été obtenus, permettant de mettre en forme des pastilles de 2 cm de diamètre et d'1,5 mm d'épaisseur, ainsi que des éprouvettes ISO ½ en forme d'haltères. Une analyse MEB en contraste de phase permet d'estimer l'état de dispersion dans la matrice de la charge traitée (Figure F-11).

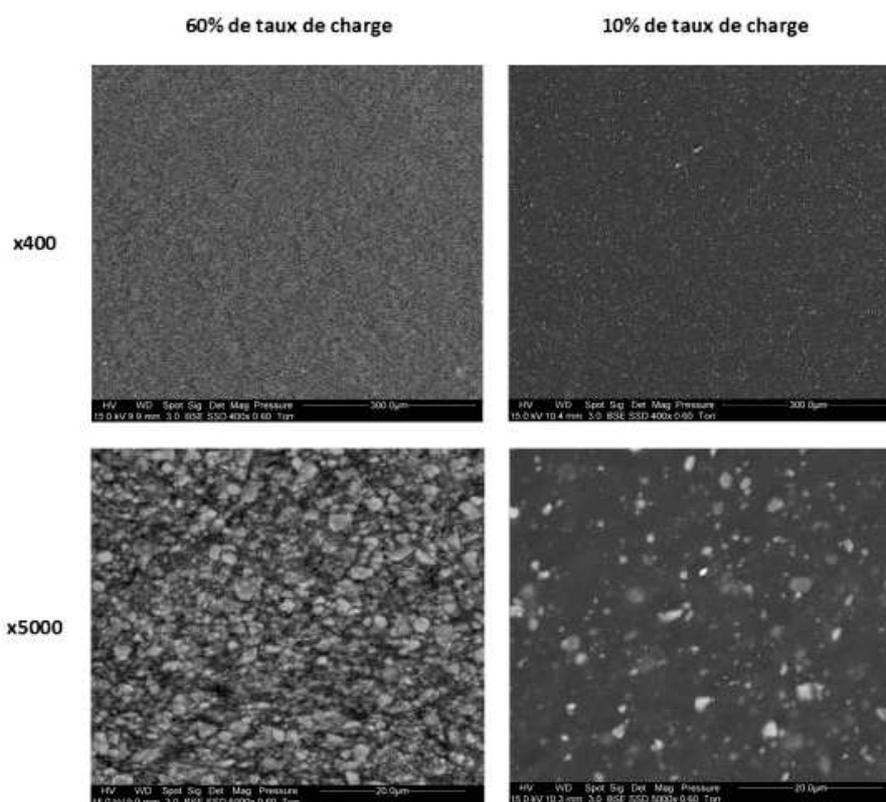


Figure F-11: Clichés MEB des composites EVA/SH15-p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) (grossissement x400 – échelle 300 µm et grossissement x5000 – échelle 20 µm)

La dispersion semble relativement homogène pour les deux taux de charges, du fait de l'absence d'agglomérats de particules. Cette dispersion a une influence sur les propriétés mécaniques du matériau, comme le montre les résultats d'allongement à la rupture. L'essai a été réalisé uniquement sur les échantillons chargés à 60 %. Ce taux est le plus proche du taux habituellement utilisé en câblerie (Tableau F-4). Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes ISO ½ en forme d'haltères, à l'aide d'une presse Zwick.  $\sigma_{\max}$  représente la contrainte maximale atteinte lors de l'essai d'allongement à la rupture.

Tableau F-4: Essais d'allongement à la rupture sur des haltères ISO ½ (moyennes sur 5 éprouvettes)

	EVA-60%OL-104 LEO	EVA-60%SH15	EVA-60%SH15- p(MMA-co-MAPC1)(OH) <sub>2</sub>
Allongement à la rupture (%)	75,3±6,2	60,5±4,7	72,6±4,1
$\sigma_{\max}$ (MPa)	6,9±0,2	7,0±0,3	7,7±0,9

La fonctionnalisation du SH15 avec le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) permet d'améliorer l'allongement à la rupture par rapport à la charge seule non traitée. En se basant sur les essais effectués sur les éprouvettes ISO ½, l'amélioration de la dispersion entraîne également l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau. Par rapport à la charge non modifiée, l'allongement augmente d'environ 12 %, rapprochant la valeur de celle obtenue avec l'OL-104 LEO (75,3 %). L'augmentation de la contrainte maximale pourrait être due à une interface plus cohésive entre la charge et la matrice, apportée par la présence des chaînes de PMMA.

### III. Traitement de surface : homopolymère p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>)

#### 1. Stratégie de synthèse

Afin de tenter d'améliorer le comportement au feu de composites à base d'EVA, un homopolymère p(MAPC1) a été synthétisé au C2MA. Une fois hydrolysé en p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>), une partie des fonctions acides phosphoniques peut réagir avec les fonctions hydroxyles de la surface des ATH et créer des liaisons covalentes. Il a été montré lors d'essais de traitement de surface réalisés au LPIM (Mulhouse), qu'un groupement phosphoré unique par agent de greffage (qui sert de fonction d'accroche), ne permettait pas d'atteindre une concentration suffisante en phosphore pour avoir une action comme retardateur de flamme. La présence d'une plus grande concentration de pourrait donc être bien plus efficace. L'homopolymère p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) ont pu être obtenu, et des premiers essais de décomposition thermique effectués sur cette molécule ont mis en évidence le caractère intumescent de ce polymère lors de la montée en température. Par la suite, le traitement de surface a été effectué sur de l'ATH (SH15) en milieu solvant (mélange éthanol/eau). Afin de favoriser un greffage maximal, un taux de 10 % massique de p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>), par rapport à la quantité de charge, a été utilisé.

#### 2. Caractérisation des composés

##### 2.1 Charge traitée

L'analyse ATG a mis en évidence un charbonnement lors de la dégradation thermique de l'homopolymère phosphoné, visualisé par un dépôt sur toute la surface du creuset d'analyse, ainsi que par la présence d'un résidu en fin d'essai. L'analyse a été effectuée sous air entre 20 et 800 °C, avec une vitesse de montée en température de 1 °C/min (Figure F-12).

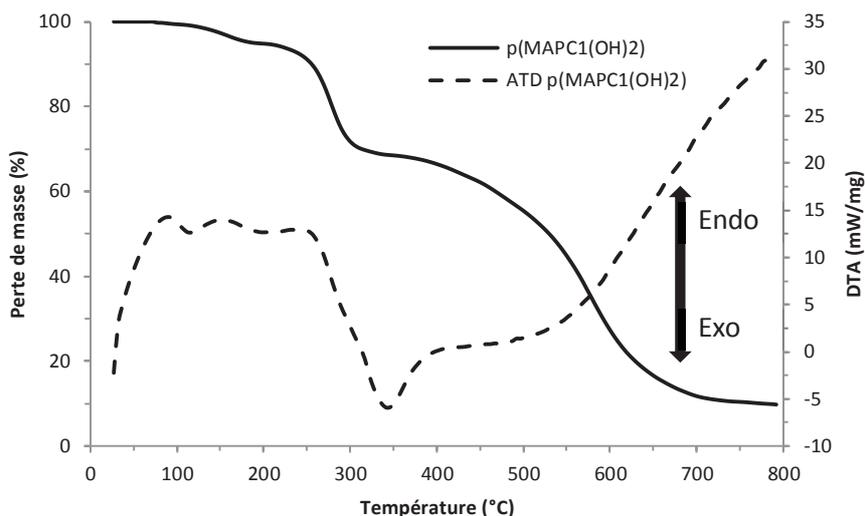


Figure F-12: Analyse ATG du p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>)

Dans les conditions de l'analyse, le p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) présente 9,8 % de masse résiduelle en fin d'essai. La perte de masse située à 300 °C correspond à la dégradation du groupement méthacrylate du MAPC1, tandis que la décomposition entre 400 et 700 °C est liée à l'élimination des groupements phosphorés. La comparaison avec l'analyse ATG de l'ATH (SH15) traitée permet d'estimer le taux de fonctionnalisation réellement présent (Figure F-13).

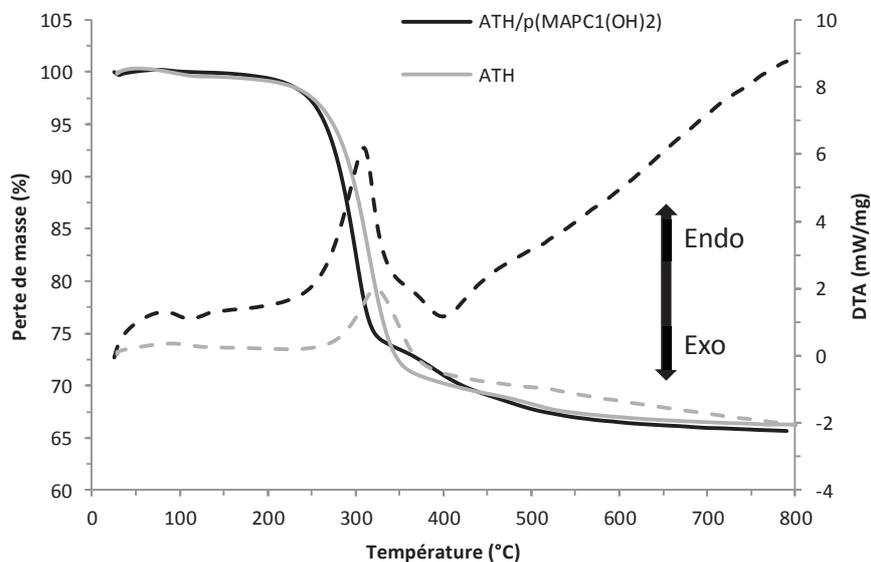


Figure F-13: Analyse ATG de l'ATH (SH15) traitée au p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>)

La différence de perte de masse entre l'ATH traitée et non traitée est d'environ 0,60 %. En prenant en compte la masse résiduelle liée au charbonnement du p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>), le taux de traitement peut être estimé à 0,65±0,06 % en masse. Ces données sont issues d'une moyenne calculée sur deux mesures ATG. Le début de la décomposition du SH15 traité semble avoir lieu à une température plus basse que pour la charge de référence. Le pic ATD de l'ATH brute est situé vers 320 °C, tandis que celui de la charge traitée se trouve aux alentours de 300 °C.

Il est donc possible que la décomposition du traitement de surface, qui débute vers 300 °C, catalyse la dégradation thermique de l'ATH à plus basse température. En ce qui concerne le potentiel Zeta de la charge fonctionnalisée, ce dernier a été mesuré à  $-51,0 \pm 0,8$  mS/cm dans l'eau, associé à une bonne dispersion. Des essais de sédimentation ont été réalisés sur les charges traitées, à l'aide du Turbiscan (Figure F-14).

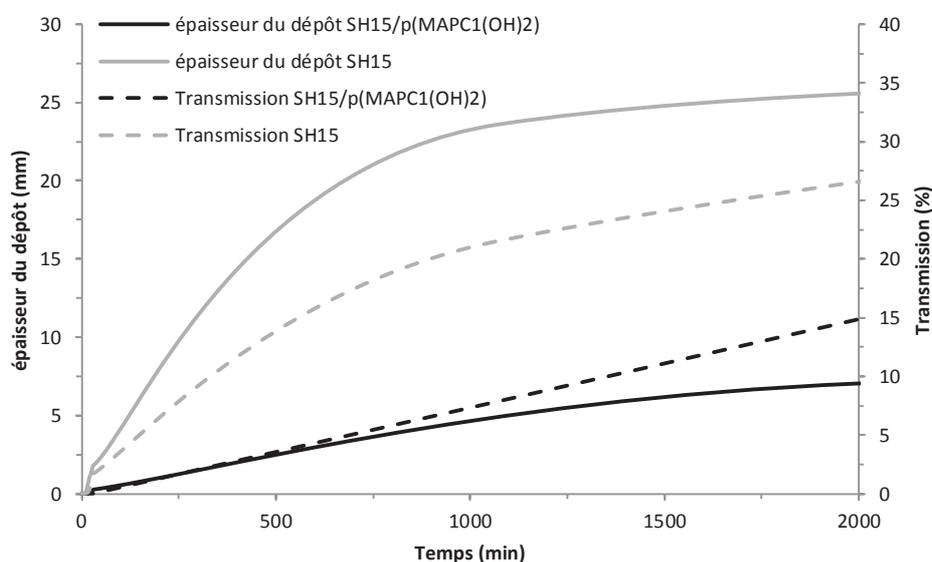


Figure F-14: Essais de sédimentation de l'ATH traitée avec le p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>)

Tout comme dans le cas du traitement de surface précédent, la sédimentation de l'ATH traitée au p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) est très lente. Au bout de 24 h, l'épaisseur du dépôt atteint environ 5 mm et le milieu reste trouble, comme indiqué par les faibles valeurs de transmission (environ 12 %). La sédimentation se fait de façon progressive, et l'ensemble des charges se dépose au fond du tube, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas de l'ATH traitée par le copolymère p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>).

### 2.2 Composite EVA/ATH

Tout comme dans le cas des formulations précédentes, des composites EVA/ATH traitée ont été réalisés au micro-compoundeur, puis mis en forme par le biais d'une mini-presse à injecter. Des échantillons chargés à 10 % et 60 % ont été réalisés sous forme de pastilles de 2 cm de diamètre et d'1,5 mm d'épaisseur, ainsi que des haltères ISO ½.

Une observation MEB en contraste de phase permet d'estimer l'état de dispersion dans la matrice de la charge traitée (Figure F-15).

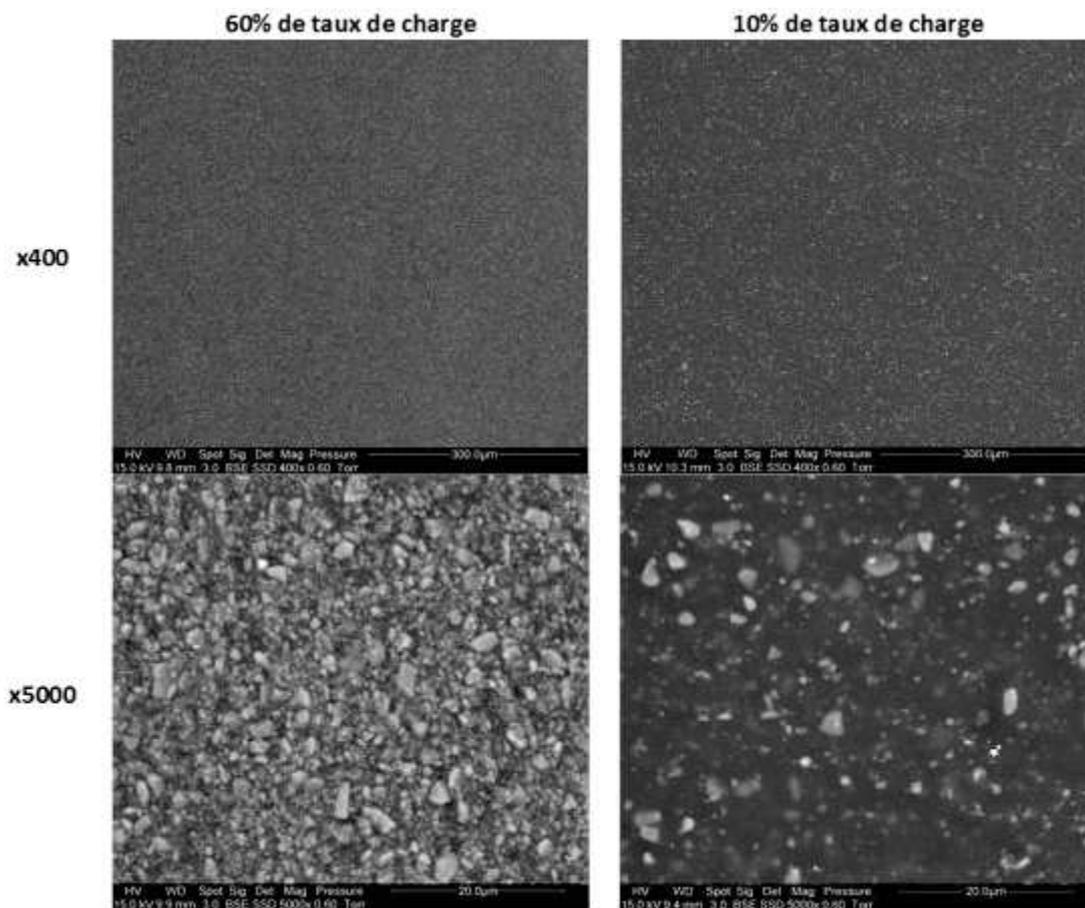


Figure F-15: Clichés MEB des composites EVA/SH15-p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) (grossissement x400 – échelle 300 μm et grossissement x5000 – échelle 20 μm)

Tout comme pour l'ATH fonctionnalisée au p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>), celle traitée au p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) présente une bonne dispersion dans la matrice EVA, avec une absence d'agglomérats de charges. L'homogénéité de la dispersion des particules d'ATH modifiées entraîne donc des modifications des propriétés mécaniques du matériau, comme le montre les résultats des essais d'allongement à la rupture présentés dans le Tableau F-5.

Tableau F-5: Essais d'allongement à la rupture sur des haltères ISO ½ (moyennes sur 5 éprouvettes)

	EVA-60%OL-104 LEO	EVA-60%SH15	EVA-60%SH15-p(MAPC1(OH) <sub>2</sub> )
Allongement à la rupture (%)	75,3±6,2	60,5±4,7	93,9±5,9
σ <sub>max</sub> (MPa)	6,9±0,2	7,0±0,3	6,9±0,2

La présence de p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) à la surface de l'ATH entraîne une augmentation de l'allongement à la rupture des éprouvettes par rapport aux autres échantillons. À l'échelle ISO ½, l'allongement atteint des valeurs proches de 94 %. D'autre part, la contrainte maximale ne change pas de façon significative par rapport aux autres formulations, et se situe aux alentours de 7 MPa. Cette valeur peut être liée à une interface entre la charge et la matrice peu différente de celle obtenue avec les autres charges. Bien que les essais à l'échelle ISO ½ soient prometteurs quant à l'utilisation de p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>), il peut être nécessaire d'étudier les formulations à l'échelle ISO 1.

## IV. Modification des propriétés de réaction au feu de composites EVA/ATH

Afin de mesurer les propriétés de réaction au feu des composites contenant des ATH traitées, des pastilles réalisées avec la mini-presse à injecter (environ 1 g) ont été étudiées à l'épiradiateur. Des mesures effectuées au PCFC ont également été comparées entre elles afin d'analyser les modifications de la décomposition thermique des échantillons. Des analyses ATG ont également été effectuées. Du fait de la faible quantité de matière disponible suite à la mise en œuvre des composites, il n'a pas été possible de réaliser des mesures à plus grande échelle, comme par exemple au cône calorimètre.

Durant l'essai à l'épiradiateur, les échantillons ont été chauffés sous une irradiance de 37 kW/m<sup>2</sup> afin d'observer l'ignition du matériau et la formation d'un résidu lors de la combustion. Le temps d'ignition a été mesuré, ainsi que l'évolution de la température sur la face exposée, à l'aide d'un pyromètre laser. En fin d'essai, des observations du résidu de combustion ont été effectuées. Le Tableau F-6 présente les temps et températures d'ignition des échantillons analysés, ainsi que le temps d'extinction de la flamme. Les masses des échantillons ont été mesurées à l'aide d'une balance de précision.

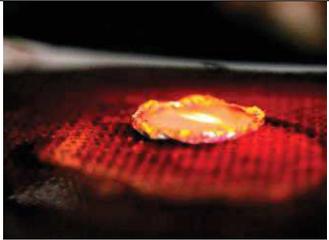
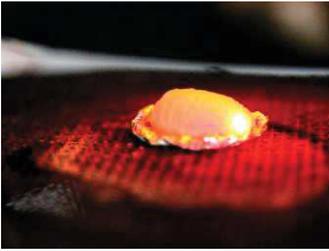
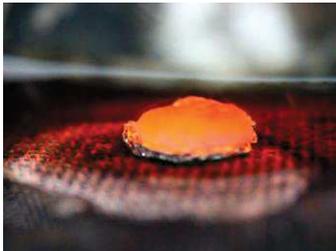
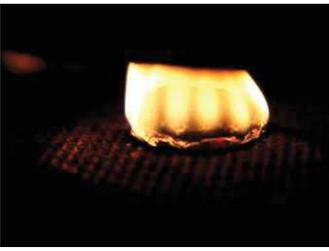
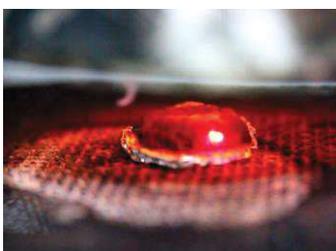
Tableau F-6: Mesures effectuées à l'épiradiateur (essais effectués sur 2 échantillons)

	EVA-60%SH15	EVA-60%SH15-p(MMA-co-MAPC1(OH) <sub>2</sub> )	EVA-60%SH15-p(MAPC1(OH) <sub>2</sub> )
<b>Temps d'ignition (s)</b>	63±5	52±3	72±8
<b>Température d'ignition (°C)</b>	430±10	405±15	440±15
<b>Temps d'extinction (s)</b>	124±15	140±10	182±20
<b>Masse initiale (g)</b>	1,093 (dont 0,651 de charges)	1,094 (dont 0,656 de charges)	1,070 (dont 0,642 de charges)
<b>Masse finale (g)</b>	0,433±0,029	0,446±0,041	0,411±0,037

Par rapport à la formulation de référence (EVA-60%SH15), la présence d'un traitement de surface modifie le temps d'apparition et la tenue de la flamme. Le greffage de l'ATH avec le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>), provoque l'apparition prématurée de la flamme, à une température plus basse. Dans le cas du p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>), un retard de l'ignition du matériau est observé, ainsi qu'une extinction plus tardive. L'alimentation de la flamme paraît donc plus diffuse, limitant possiblement le débit calorifique au cours du temps. La mesure de la consommation en oxygène est tout de même nécessaire afin de conclure. Le Tableau F-7 présente l'aspect des échantillons au cours de l'essai.

## F. Modification des propriétés de surface des ATH

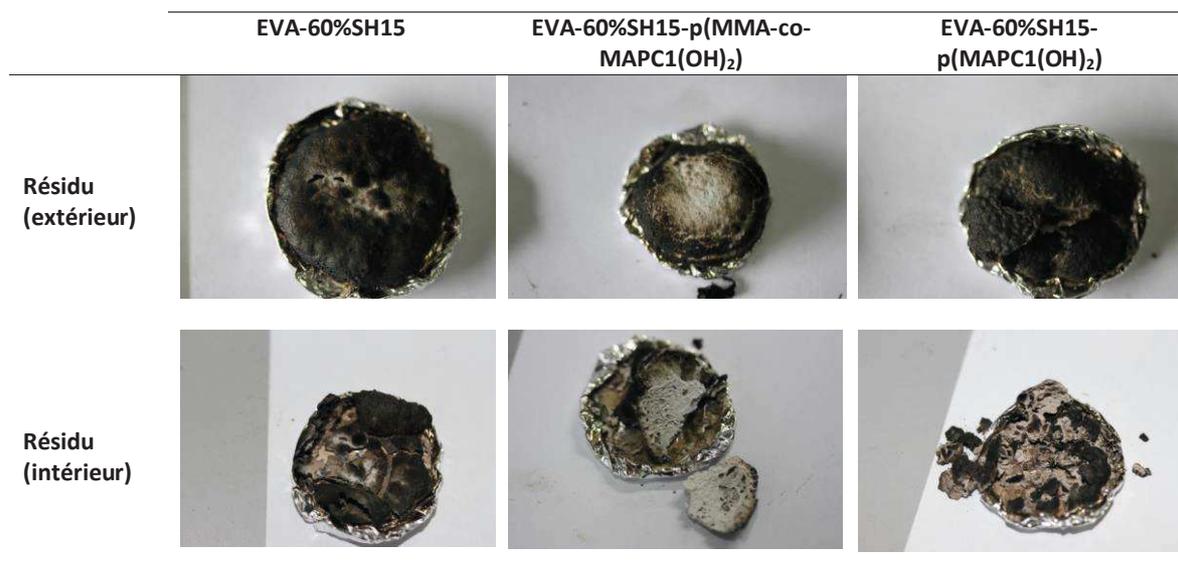
Tableau F-7: Essais de comportement au feu (épiradiateur)

	EVA-60%SH15	EVA-60%SH15-p(MMA-co-MAPC1(OH) <sub>2</sub> )	EVA-60%SH15-p(MAPC1(OH) <sub>2</sub> )
État initial			
30s			
60s			
120s			
180s			

## F. Modification des propriétés de surface des ATH

Le gonflement de l'échantillon au cours de l'essai est plus important dans le cas de l'ATH traitée avec le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>), et semble démarrer plus tôt, tout comme l'ignition de l'échantillon. Le gonflement est plus tardif et moins important dans le cas de l'utilisation d'ATH traitée par le p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>). Il semble cependant plus homogène que dans le cas des autres échantillons. L'aspect final de cet échantillon laisse penser que le taux de charbonnement est plus important que pour les deux autres formulations, du fait de l'absence de zones blanches en surface. Les images des résidus de combustion (Tableau F-8) permettent d'observer la structuration de la couche barrière.

Tableau F-8: Résidus d'essais à l'épiradiateur



L'aspect extérieur des résidus laisse en effet penser à un charbonnement plus intense pour l'échantillon contenant de l'ATH traitée par le p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>), dû probablement au traitement de surface de la charge d'ATH. En ce qui concerne la structuration des résidus obtenus, la formulation de référence a formé une croûte fine et cassante, peu cohésive. Celle de la formulation contenant l'ATH greffée avec le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) semble plus résistante et plus épaisse. Elle est constituée de cavités comme une mousse solide avec une cohésion importante. Pour la troisième formulation, la couche formée est plus cassante, mais la présence de cavités laisse penser qu'il y a eu une organisation des particules lors de l'essai au feu qui a pu apporter une bonne protection thermique et un effet barrière. Des essais d'autoextinguibilité ont été effectués pour les trois échantillons. Dans chaque cas, l'arrêt de l'exposition de l'échantillon à la source de chaleur entraîne la disparition de la flamme en 1 à 2 s, même pour la formulation contenant l'ATH non traitées.

En ce qui concerne l'analyse au microcalorimètre de combustion (PCFC), les formulations chargées à 60 % ont été testées, afin de mettre en évidence un potentiel effet du traitement de surface sur la dégradation de la matrice polymère (Figure F-16).

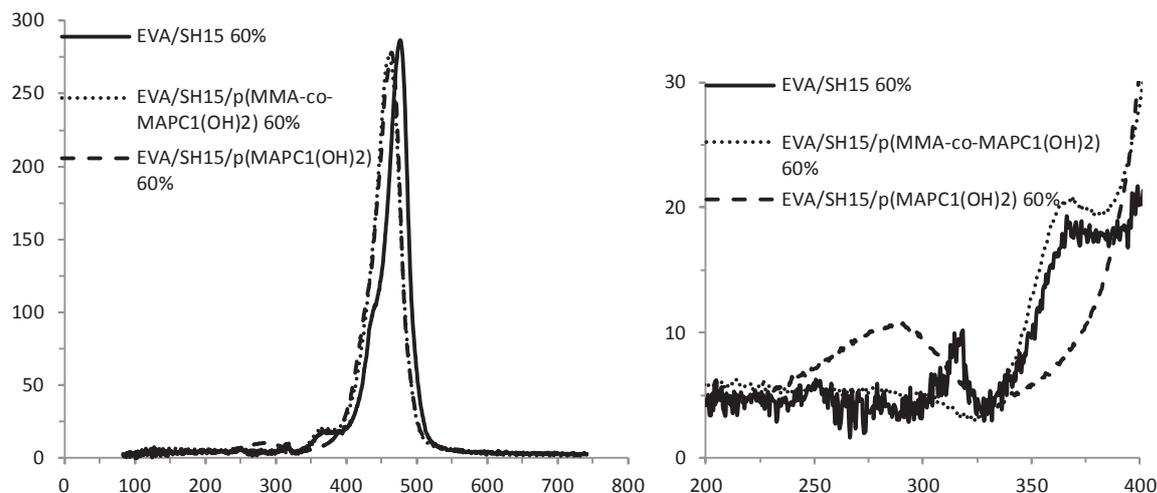


Figure F-16: Résultats PCFC des composites contenant des ATH traitées (gauche)-Zoom de la zone 200-400 °C (droite)

La formulation de référence présente un pHRR situé à environ 475 °C, et correspondant à une valeur de 286,7 W/g. Le début de la dégradation thermique semble avoir lieu vers 350 °C. Pour ce qui est des deux formulations contenant des ATH traitées, un léger décalage est visible au niveau du pHRR. Pour l'ATH traitée par le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>), le pHRR apparaît vers 460 °C avec une intensité de 274 W/g, tandis que pour l'ATH traitée par le p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>), le pHRR est de 278,2 W/g et apparaît vers 464 °C. Toutes ces valeurs restent très proches. La formulation contenant l'ATH traitée par le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) commence à se dégrader au même moment que celle contenant l'ATH non traitée, c'est-à-dire vers 350 °C.

Pour ce qui est de la formulation contenant l'ATH traitée par le p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>), une première variation du débit calorifique semble apparaître dès 250 °C, disparaissant vers 350 °C. Cette variation pourrait correspondre à une dégradation prématurée du groupe pendent de l'EVA. Les mesures de THR présentent également quelques différences. Les valeurs sont très proches pour la formulation de référence et celle contenant l'ATH greffée par le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) (respectivement 14,8 et 14,7 kJ/g), tandis que la troisième est inférieure (13,8 kJ/g). Cette différence nous laisse penser qu'une partie de la matrice est encore présente en fin d'essai dans le résidu, du fait de mécanismes de carbonnement. La présence du traitement de surface p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) pourrait donc catalyser partiellement la dégradation thermique de l'EVA et jouer le rôle de promoteur de carbonnement. Le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) quant à lui, semble essentiellement agir en phase condensée, en augmentant la viscosité du matériau à l'état fondu.

Afin de confirmer une modification de la dégradation thermique de l'EVA et l'apparition d'un phénomène de charbonnement, des mesures ATG ont été effectuées entre 20 et 800 °C sous air, avec une vitesse de montée en température de 1 °C/min (Figure F-17).

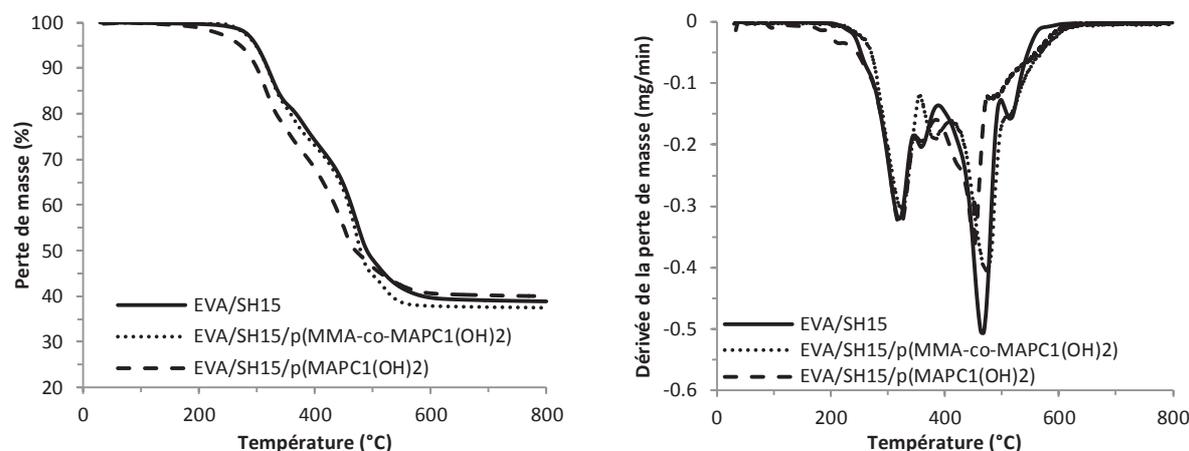


Figure F-17: Mesures ATG (gauche)-DTG (droite) des formulations contenant des charges traitées

Dans une formulation chargée à 60 % en SH15, la perte de masse théorique maximale est de 60,5 % (les 40 % d'EVA et la perte de 34,2 % en masse d'eau du SH15). L'échantillon contenant l'ATH traitée par le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) présente un taux résiduel de 37,4 %, montrant un écart encore plus important avec le taux de charge initial souhaité de 60 %. La présence d'un traitement de surface ajoute une incertitude supplémentaire. Entre 20 et 500 °C, la courbe de perte de masse de cette formulation se superpose à celle de l'échantillon de référence. Il semble que la présence de ce traitement ne modifie pas vraiment le profil de dégradation thermique du composite. En revanche, la formulation contenant l'ATH traitée par le p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) présente un début de dégradation ayant lieu dès environ 210 °C (310 °C pour les deux autres formulations, voir courbes DTG). D'après la courbe ATG, l'essentiel de la dégradation thermique de cette formulation semble se faire environ 20 °C plus bas que celle de l'échantillon de référence.

Son taux de résidu est de 40,1 %, ce qui est légèrement plus élevé que la valeur théorique d'un composite chargé à 60 % en SH15 (39,5 %). De plus, l'aspect final de l'échantillon analysé met en évidence un charbonnement, qu'on ne retrouve pas pour les autres formulations. Ces différences restent faibles et ne permettent pas de conclure sur ce phénomène de charbonnement qui serait dû au traitement de surface. Les analyses par ATG permettent de confirmer un effet catalytique lié à la présence du greffage p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) sur la dégradation thermique de l'EVA. En effet, la dégradation du matériau débute à plus basse température (vers 200-210 °C) en présence de ce traitement. Encore une fois, il n'est pas possible de statuer sur un effet promoteur de charbonnement pour ce traitement. En effet, il est possible que le charbonnement observé ne provienne que de la dégradation de l'agent de greffage, et qu'il ne concerne pas la matrice polymère.

Des analyses EDX ont été effectuées sur les résidus de combustion obtenus à l'épiradiateur, ainsi que sur les charges non traitées. Les éléments oxygène (O), aluminium (Al), carbone (C) et phosphore (P) ont été quantifiés. Cependant, il existe une grande incertitude concernant le taux de carbone, l'analyse EDX pouvant être faussée par la présence du support adhésif sur lequel est posé l'échantillon. Le Tableau F-9 présente les mesures effectuées sur les échantillons d'ATH SH15 avec et sans traitement, ainsi que sur les résidus de combustion des EVA chargés à 60 % en masse avec les ATH.

## F. Modification des propriétés de surface des ATH

Tableau F-9: Analyses EDX des ATH traitées et des résidus de combustion

% massique	SH15	Résidu SH15 60%	SH15/p(MAPC1 (OH) <sub>2</sub> )	Résidu SH15/p(MAPC1(OH) <sub>2</sub> ) 60%	SH15/p(MMA- co- MAPC1(OH) <sub>2</sub> )	Résidu SH15/p(MMA -co- MAPC1(OH) <sub>2</sub> ) 60%
O	62,4	52,3	62,2	54,8	62,7	52,4
Al	35,1	40,7	34,6	31,8	34,3	39,8
C	2,5	7,0	2,1	13,3	2,9	6,5
P	-	-	0,3	0,1	0,9	1,3

Comme attendu, les charges traitées montrent la présence de phosphore, absent pour l'ATH non greffée. Les quantités massiques en oxygène et aluminium de l'ATH non traitée sont proches des valeurs théoriques, qui sont respectivement de 64 et de 36 %. Lors de l'étape de déshydratation avec formation de boehmite, les quantités passent à 53 et 45 %, puis à 47 et 53 % lors de la formation de l'alumine. Les écarts laissent à penser que la décomposition de l'ATH n'est pas complète. La présence d'eau adsorbée par la charge durant le stockage avant analyse peut également affecter ces valeurs. Mis à part la présence de phosphore, il y a peu de différence entre l'ATH de référence et l'ATH traitée avec le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>). L'augmentation du taux de carbone dans les résidus de combustion, par rapport au composite contenant la charge non traitée, semble être liée à un charbonnement dû à la présence du traitement de surface de la charge.

Les résultats montrent une augmentation du taux de phosphore dans le résidu de la charge SH15/p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>). En mettant ces valeurs en relation avec la perte de masse durant l'essai à l'épiradiateur d'échantillon chargés à 60 % en masse (Tableau F-6), la masse de phosphore passe de 5,9 mg à 5,8 mg. Cela tend à prouver que l'essentiel du phosphore reste en phase condensée et ne part pas dans la phase gazeuse. Par contre, le résidu associé à l'utilisation de p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) présente une diminution du taux de phosphore par rapport à la charge initiale.

La masse de phosphore passe alors de 1,9 mg à 0,4 mg, indiquant un départ majoritaire en phase gazeuse. Une augmentation plus importante du taux de carbone est également visible, dépassant les 13 % en masse, ce qui correspond à 54,7 mg. La quantité initiale de carbone mesurée sur la charge traitée est de 13,8 mg, indiquant un charbonnement relativement stable. Dans le cas de la charge traitée avec le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>), la quantité de carbone passe de 18,6 mg à 29,0 mg, mettant en évidence une quantité résiduelle en fin d'essai. L'écart est cependant moins important que dans le cas du p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>), possiblement dû à la différence de densité de phosphore dans les molécules de traitement de surface.

Il est possible qu'une quantité de phosphore ait pu jouer un rôle de promoteur d'une structure charbonnée associant également le phosphore, favorisant un mécanisme retardateur de flamme en phase condensée. De plus, les groupements phosphorés sont à même d'agir en tant que retardateurs de flamme en phase gazeuse, par réaction avec les radicaux H° et OH°. Ce deuxième effet semble être plus marqué dans le cas de l'ATH traitée avec le p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>).

D'un point de vue de la mesure de la viscosité dynamique (rhéomètre ARES), il a été choisi de comparer les valeurs de viscosité complexe mesurées à une fréquence de 0,1 rad/s (appelée  $\eta^*_0$ ). Les essais ont été effectués sur des pastilles de 2 cm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur, à 160 °C. Le chapitre D (partie IV-1) traitait déjà de l'influence de la viscosité sur le comportement au feu d'un composite, et en particulier sur le pic de débit calorifique lors d'une mesure au cône calorimètre (pHRR). Une série de mesures effectuée sur des formulations EVA/ATH/charges à base de silice a permis de tracer une courbe du pHRR en fonction de  $\eta^*_0$ , et sera utilisée ici à des fins de comparaison. Pour les formulations contenant 60% de SH15 et d'OL-104 LEO ayant été testées au cône calorimètre, il sera possible de placer les points correspondant sur la figure. Cependant, la quantité de SH15 traitée étant trop faible, il n'a pas été possible de déterminer un pHRR expérimental comparatif. Ce dernier a donc été estimé à partir de la viscosité, en considérant que les échantillons contenant des ATH traitées suivaient la même tendance que les échantillons chargés en ATH non modifiée. La Figure F-18 présente les mesures de viscosité complexe de le chapitre D (partie IV-1), auxquelles ont été ajoutées celles des formulations contenant 60 % de SH15 (61325,6 Pa/s) et 60 % d'OL-104 LEO (56050,7 Pa/s). Pour faciliter la lisibilité, la mesure correspondant à l'EVA vierge a été supprimée, ainsi que celle de l'échantillon contenant 45 % de diatomite. Pour l'ATH traitée par le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>), le  $\eta^*_0$  est de 83738,3 Pa/s. Le  $\eta^*_0$  de l'ATH traitée par le p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) est de 99035,8 Pa/s.

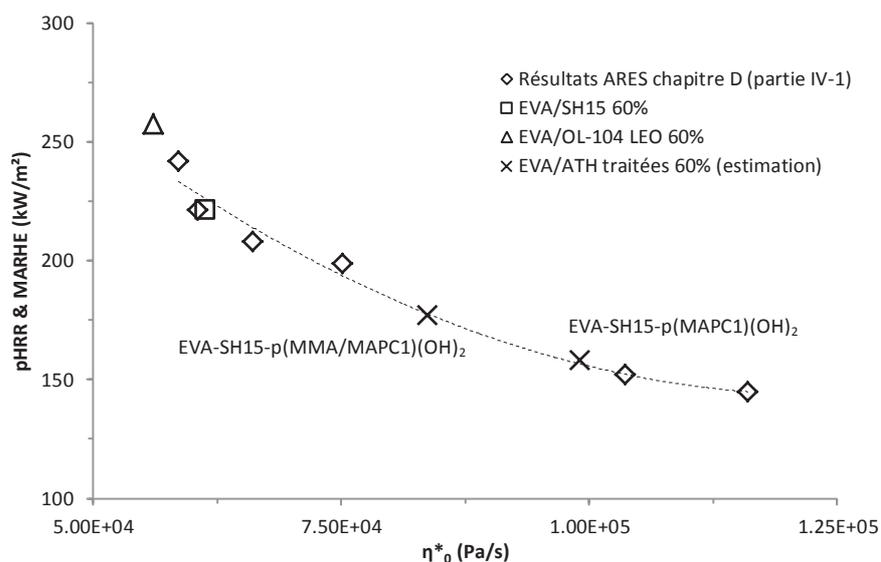


Figure F-18: pHRR en fonction de la viscosité complexe à la fréquence 0,1 rad/s ( $\eta^*_0$ )

Dans l'éventualité où les formulations contenant des ATH traitées suivent la même tendance que les autres échantillons, pour le pHRR et la viscosité, il est possible de proposer une valeur de pic de débit calorifique. Dans ce cas, au cône calorimètre la formulation qui contiendrait l'ATH traitée avec le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) présenterait un pHRR d'environ 175-180 kW/m<sup>2</sup>, tandis que celle qui contiendrait le traitement au p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) permettrait d'atteindre un pHRR d'environ 160 kW/m<sup>2</sup>. En mettant en relation les résultats de viscosité et l'observation des résidus obtenus à l'épiradiateur, les résultats semblent plausibles.

En effet, la viscosité à l'état fondu des formulations contenant des ATH traitées pourrait être l'une des explications de la formation d'une structure barrière expansée, comportant des cavités. Une analyse au cône calorimètre de ces échantillons permettrait de confirmer ces extrapolations, ainsi que les hypothèses effectuées à partir des mesures EDX.

### V. Conclusion

Des essais de validation sur des formulations types de câbliers ont permis de faire ressortir l'importance de la dispersion des ATH et de la qualité de l'interface charge-matrice sur les propriétés mécaniques d'EVA chargés. Bien qu'apportant de bonnes propriétés retardatrices de flamme, le SH15 altère l'allongement à la rupture de façon plus significative que la charge de référence OL-104 LEO. D'un point de vue industriel, les propriétés mécaniques d'un composite sont des caractéristiques majeures qui entrent en jeu lors de la mise en forme du matériau. Suite à des caractérisations physico-chimiques sur les différentes ATH, il a été mis en évidence que la bonne dispersion de la charge de référence provenait d'un traitement de surface. La difficulté d'analyse en Py-GC/MS de ce traitement chimique laisse à penser que sa dégradation par pyrolyse donne des composés très légers, difficiles à observer dans nos conditions d'analyse. L'hypothèse d'un traitement de type acide citrique a été émise et des expérimentations avec ce composé pourraient être menées afin de la vérifier.

Parallèlement, de nouveaux traitements de surface de l'ATH ont été réalisés au C2MA, basés sur des résultats obtenus lors des travaux de Dorez et al. [158][159]. Ces traitements ont eu pour objectif d'améliorer l'affinité entre l'ATH SH15 et la matrice EVA dans le but d'améliorer la dispersion de la charge dans la matrice polymère et les propriétés des composites mis au point. Que ce soit avec le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) ou le p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>), la modification de surface de l'ATH a permis d'améliorer sa dispersion dans la matrice, et de supprimer les agrégats de particules. Ces greffages ont également été caractérisés par des essais de sédimentation. Un caractère hydrophile bien marqué a été observé dans le cas du greffage avec le p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>). Cependant, afin d'estimer correctement la compatibilité de ces traitements avec la matrice EVA, il est nécessaire de réaliser ces essais dans des milieux ayant des caractéristiques proches de cette matrice. En se basant sur les paramètres de solubilité de Hansen [195], il pourrait être intéressant de procéder aux essais de sédimentation dans de l'acide acétique ou dans un mélange hexane/acétone.

Pour ce qui est des propriétés mécaniques, l'allongement à la rupture a pu être augmenté avec les deux traitements, en comparaison avec la charge non-traitée. Cette augmentation est bien plus marquée dans le cas de l'ATH traitée par le p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>), dépassant même les valeurs obtenues avec l'OL-104 LEO. Les mesures ayant été effectuées avec des éprouvettes ISO 1/2, il serait intéressant de vérifier ces résultats sur des éprouvettes ISO 1 par la suite. Cela afin de vérifier si les formulations dépassent les 100 % d'allongement, limite minimale de la validation.

La présence de traitements de surface sur le SH15 a permis de modifier la réaction au feu de composites à matrice EVA. Le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) semble améliorer la dispersion dans la matrice, ainsi qu'augmenter la viscosité du composite du fait d'une meilleure interface charge-matrice. Cette plus haute viscosité semble permettre la mise en place d'un effet barrière efficace, limitant l'alimentation de la flamme. Le profil de dégradation thermique de l'EVA ne semble pas être affecté par la présence du traitement. Pour ce qui est du p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>), il semblerait que les interactions charge-matrice soient plus importantes, comme suggéré par une viscosité dynamique relativement haute.

La présence de l'homopolymère semble également manifester un effet catalytique sur la dégradation de l'EVA et un rôle de promoteur de charbonnement. Notre hypothèse étant qu'une partie du phosphore agit en phase condensée et une autre en phase gazeuse en tant que retardateur de flamme. Le greffage au p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) améliore donc le comportement au feu du composite EVA-ATH à petite échelle.

La faible quantité de matière disponible n'a pas permis de réaliser des éprouvettes de grande taille pour effectuer tous les essais et appréhender de façon globale le comportement feu et mécanique de ces matériaux (haltère ISO 1, plaque de cône calorimètre...). La mise en place des traitements de surface sur une plus grande quantité d'ATH pourrait être envisagée pour finaliser cette étude. D'un point de vue industriel, l'utilisation de traitements de surface plus simples, visant essentiellement à améliorer la dispersion de l'ATH et donc les propriétés mécaniques des composites, pourraient être envisagés. Des essais préliminaires ont mis en évidence un intérêt possible de l'acide citrique et d'alcools linéaires fonctionnalisés.



---

# Conclusion générale

---



## Conclusion générale

---

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux mécanismes retardateurs de flamme de composites à base d'EVA, ainsi que l'utilisation de nouvelles charges permettant d'améliorer leur réaction au feu. Dans un premier temps, il a été choisi d'estimer les différents effets retardateurs de flamme, et en particulier l'effet barrière. Il a été mis en évidence une relation entre les propriétés de compressibilité des charges minérales et l'efficacité de la couche barrière mise en place. Par la suite, de nouvelles charges permettant d'améliorer le comportement au feu ont été étudiées. La diatomite broyée a été introduite en tant qu'agent de synergie de l'ATH ; la colémanite a pu être utilisée en tant que retardateur de flamme efficace et des fondants ont permis d'améliorer la cohésion des résidus de combustion par vitrification. Dans une dernière partie, des hydroxydes métalliques ont été fonctionnalisés afin d'apporter des propriétés retardatrices de flamme supplémentaires, tout en optimisant la dispersion de la charge dans la matrice EVA.

Les expérimentations se sont d'abord concentrées sur les mécanismes liés à l'effet barrière. Ce dernier consiste en la mise en place d'une couche protectrice à la surface du composite durant la dégradation thermique, conduisant à une isolation thermique et un ralentissement des processus de transfert de matière. Un effet barrière efficace permet de ralentir la diffusion des gaz de décomposition thermique, mais également de limiter l'oxydation du polymère. Tout d'abord, il a été choisi de mesurer l'efficacité de l'effet barrière à partir des courbes d'essais au cône calorimètre de composites EVA/ATH et EVA/ATH/charges siliceuses. On considère que l'apparition du pHRR correspond au début d'action de l'effet barrière. En effet, le pic est suivi d'une diminution et d'une stabilisation du débit calorifique, avant la fissuration de la couche, représentée par un second pHRR. L'intensité de ce second pic étant liée à son moment d'apparition, il a été choisi d'estimer l'effet barrière par l'écart de temps entre les deux pHRR. La résistance et la cohésion de la couche barrière étant liées à l'agencement des particules les unes par rapport aux autres, le paramètre de compacité a été étudié afin de mesurer le potentiel effet barrière. En fonction de leurs tailles et de leurs formes, les particules peuvent s'organiser en couches plus ou moins compactes. C'est pourquoi l'essai de compression œdométrique a été utilisé afin d'estimer la compacité des couches de poudres à partir de leurs résistances à la compression. Cet essai est généralement utilisé dans le domaine du génie civil afin d'étudier la compressibilité des sols.

Des essais œdométriques effectués sur les résidus de combustion de composites EVA/ATH ont permis de mettre en relation la résistance à la compression et l'efficacité de l'effet barrière. Comme attendu, un échantillon de poudre offrant une résistance élevée correspond à une haute compacité, et permet de mettre en place un effet barrière plus efficace. Dans le cas de composites EVA/ATH/charges siliceuses, l'effet barrière est apporté par l'expansion de l'échantillon lors des tests de caractérisation au feu. L'estimation apportée par la compression œdométrique suit donc la logique inverse. C'est-à-dire qu'un échantillon présentant une résistance plus faible à la compression, contenant une plus grande quantité de promoteur d'expansion, conduit à un effet barrière plus performant. La comparaison des courbes de compression des résidus de combustion et des charges initialement introduites a mis en évidence une relation linéaire entre les résistances à la compression.

En effet, il existe une différence systématique d'environ 15 daN entre un résidu de combustion et l'échantillon de charges initiales correspondant. L'adaptation de la compression œdométrique à l'étude des mécanismes retardateurs de flamme permet donc de prévoir l'efficacité de l'effet barrière à partir des charges minérales introduites dans le composite. Les essais ont été menés sur des composites à base EVA/ATH, il serait donc intéressant d'étendre la méthode à d'autres couples matrice/charge.

Parmi les formulations utilisées lors des essais de compression, certaines contenaient de la diatomite broyée. La présence de cette charge conduit à l'expansion de l'échantillon lors des essais au cône calorimètre, et donc à l'amélioration des propriétés retardatrices de flamme. Les effets de cette charge ont été étudiés plus en détail afin d'y apporter des éléments de compréhension. La substitution de 5 % massique de l'ATH d'un composite EVA/ATH par la diatomite ne modifie pas de façon significative le pic de débit calorifique principal. Cependant, la présence de la charge améliore grandement l'effet barrière, ainsi que la stabilité thermique après le premier pic. À partir de 10 % en masse de diatomite, la couche protectrice formée présente une expansion, diminuant le pHRR et améliorant grandement l'effet barrière. La présence, à la fois, d'ATH et de diatomite est nécessaire afin d'obtenir des performances retardatrices de flamme satisfaisantes. En effet, la diatomite permet la formation d'un réseau structuré lors de la combustion. La décomposition de l'ATH permet l'expansion de la couche et la diminution du débit calorifique, du fait de la dégradation endothermique. Les deux charges agissent donc en synergie.

Afin de pouvoir confirmer l'influence de la structure poreuse de la diatomite, des expérimentations sur d'autres espèces (et donc d'autres structures) pourraient être envisagées. Des mesures de viscosité dynamique (ARES) ont mis en évidence une augmentation significative en présence de diatomite. Une relation a pu être trouvée entre la viscosité complexe des composites et la valeur des pHRR, confirmant des résultats d'expérimentation obtenus par Batistella et al. [113]. Cependant, les mesures ont été effectuées à l'ARES à 160 °C, ce qui est loin des températures atteintes lors de l'exposition à un flux thermique de l'ordre de 50 kW/m<sup>2</sup>, soit environ 700-750 °C. C'est pourquoi une méthode d'estimation de la viscosité à l'état fondu a été mise en place. Cette estimation empirique se base sur l'écoulement du composite chauffé à l'aide d'un épiradiateur, à travers une grille trouée. La comparaison des écoulements permet de réaliser un classement des échantillons, de la plus faible à plus haute viscosité apparente. Les vitesses d'écoulement sont en accord avec les mesures de viscosité complexe effectuées à l'ARES. Il semble donc possible d'estimer l'efficacité de la couche barrière par la mesure de l'écoulement d'un composite. Un développement de la méthode pourrait être mis en œuvre afin de mesurer des caractéristiques réelles liées à l'échantillon. Par exemple, un capteur pourrait être positionné sous l'échantillon afin de mesurer une force liée à la masse en écoulement. Il pourrait être également intéressant d'adapter la mesure d'indice de viscosité (MFI) aux hautes températures.

L'un des objectifs du projet SAFIRE était d'introduire des fondants des composites EVA/ATH, afin d'améliorer la cohésion des structures barrières et des résidus de combustion. Cette partie a été réalisée en étroite collaboration avec l'industriel Emaux Soyer (Limoges), qui a fourni les différentes charges étudiées. Deux stratégies ont été expérimentées. La première a été basée sur la formation d'un verre durant la montée en température. Dans ce sens, une matière première utilisée dans l'industrie vitrière, la colémanite, a été étudiée. Cette dernière s'est révélée être une charge retardatrice de flamme performante, agissant à la fois sur le débit calorifique, mais également sur l'effet barrière.

La dégradation thermique de la charge entraîne la libération de plus de 20 % de masse en eau, de manière endothermique, apportant de bonnes propriétés retardatrices de flamme. Vers 700 °C, la colémanite forme une phase cristalline de borate de calcium par vitrification, apportant une cohésion à haute température. Lors du refroidissement, la structure vitrifiée est conservée, gardant le résidu cohésif et résistant.

La substitution de 10 % en masse d'ATH par de la colémanite permet d'améliorer les propriétés retardatrices de flamme de composite EVA chargés à 60 %. L'augmentation du taux de colémanite conduit encore à un meilleur comportement au feu. Un EVA chargé à 60 % en colémanite présente un très faible débit calorifique lors des essais au cône calorimètre, ainsi qu'un effet barrière très performant, lié à la vitrification de la structure résiduelle. Les essais de caractérisation du comportement au feu ont fait ressortir le fait qu'il n'existe pas de synergie entre l'ATH et la colémanite. En effet, la charge de vitrification est plus efficace seule qu'en présence d'ATH. La substitution partielle du MDH dans un composite EMA/MDH permet également d'améliorer le comportement au feu. Cependant, la même efficacité est atteinte en substituant 10 ou 30 % en masse du MDH par la colémanite, le taux de colémanite semble ne pas avoir d'influence significative. En comparaison avec les composites EVA/ATH/Colémanite, la même performance retardatrice de flamme est atteinte en remplaçant 10 % de MDH dans un composite EMA/MDH, qu'en substituant 30 % d'ATH dans un composite EVA/ATH. Cette différence résulte de la plus grande stabilité thermique de l'EMA par rapport à l'EVA, qui permet l'optimisation des effets apportés par la colémanite, introduite en faible quantité.

Bien que la colémanite semble être une charge de choix pour l'amélioration des propriétés retardatrices de flamme, sa dureté (4,5 sur l'échelle de Mohs) la rend difficile à broyer. La taille de particules introduite dans la matrice EVA est donc relativement importante, entre 10 et 15  $\mu\text{m}$  en moyenne. Ces valeurs sont donc bien supérieures aux limites spécifiées pour l'utilisation en câblerie, plus proche de 2-3  $\mu\text{m}$ . Ceci pourraient présenter des problèmes au niveau de la processabilité et la tenue en service des composites chargés. Des études sur l'altération des propriétés mécaniques pourraient être effectuées, ainsi que sur l'amélioration possible de ces dernières.

Une seconde stratégie utilisant des verres broyés a été expérimentée, à base de verres formés à haute température et broyés, appelés fondants. Les mélanges d'oxydes, réalisés par Emaux Soyer, possèdent des températures de ramollissement variable relativement basses (300 -500 °C). Dispersés dans la masse de composite EVA/ATH, les particules de fondants ont tendance à coaguler lors du ramollissement. Cet effet crée des îlots de fondant perturbant la structure barrière de l'échantillon, et altérant les performances liées au comportement au feu. Il a donc été choisi de séparer l'ATH et les fondants en réalisant des systèmes cœur-peau. Le rôle des verres broyés, présents dans la peau, est ici d'assurer la cohésion et la résistance des structures formées lors d'un feu, ainsi que du résidu de combustion. Dans le cas d'une peau de 1,5 mm d'épaisseur, la vitrification du fondant permet la formation d'une couche cohésive et résistante à la surface du résidu. Cependant, la peau ne contient pas de retardateur de flamme à proprement parler. La dégradation de la matrice polymère constituant la peau est donc favorisée, alimentant plus fortement le débit calorifique.

Du point de vue de la couche « cœur », la libération de gaz de décomposition est ralentie par la couche supérieure de verre ramollie. La haute viscosité du verre fondu permet de limiter la diffusion des gaz à travers cette couche, et ainsi ralentir l'alimentation de la flamme. Une peau de faible épaisseur (< 0,2 mm) contenant des fondants n'améliore pas le pHRR, mais apporte un effet barrière plus performant. La quantité de matrice EVA présente dans la peau est faible, et n'alimente pas de façon significative le débit calorifique. La formation de la couche de fondant joue également un rôle de suppresseur de fumées, que ce soit dans une couche épaisse ou fine. Afin d'apporter une cohésion, sans altérer les propriétés retardatrices de flamme, il est nécessaire de trouver un optimum de taux de charge tout en limitant la quantité de polymère présente dans la peau. La recherche d'un bon compromis entre la quantité de fondant et l'épaisseur de la peau pourraient être expérimentée.

Afin de pouvoir être employées dans le domaine de la câblerie, les ATH doivent permettre au composite de respecter les spécificités d'utilisation liées à la tenue au feu et aux propriétés mécaniques. Bien que les charges fournies par Alteo, réalisées par broyage au jet de vapeur, apportent de bonnes propriétés retardatrices de flamme, des soucis de dispersion dans l'EVA altèrent les propriétés mécaniques. La fonctionnalisation des charges avec du p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) et du p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) améliore la dispersion et l'interface avec la matrice EVA. Dans les deux cas, le traitement de surface permet d'augmenter l'allongement à la rupture, par rapport à la charge seule. L'effet est plus prononcé pour l'ATH traitée au p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>). La charge traitée avec le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) semble présenter une interface plus cohésive avec la matrice EVA. En effet, la viscosité complexe du composite, mesurée en ARES, est d'environ 84000 Pa/s, tandis que celle de la charge seule est plus proche de 61000 Pa/s.

En considérant que les échantillons contenant les charges traitées suivent la même relation entre le pHRR et la viscosité complexe que les formulations EVA/ATH/charges siliceuses, le pHRR pourrait se situer vers 180 kW/m<sup>2</sup>. L'amélioration possible des propriétés retardatrices de flamme apportées par le p(MMA-co-MAPC1(OH)<sub>2</sub>) semble être essentiellement liée à la bonne dispersion dans la matrice, conduisant à une structure plus homogène et stable. Le phosphore présent dans les molécules sert essentiellement de point d'accroche à la surface des charges, et pourrait ne pas agir en tant que retardateur de flamme. Pour ce qui est du p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>), la viscosité complexe du composite EVA/ATH a été mesurée à environ 99000 Pa/s, correspondant à un possible pHRR de 160 kW/m<sup>2</sup>.

Des expérimentations effectuées à l'épiradiateur et en micro-analyse X laissent à penser qu'il existe des groupements phosphorés libres le long des molécules de greffage. Ces derniers sont alors à même d'agir en phase condensée, jouant le rôle de promoteur de charbonnement, ainsi qu'en phase gazeuse par l'intervention de radicaux. Il est supposé que le traitement au p(MAPC1(OH)<sub>2</sub>) apporte des effets retardateurs de flamme supplémentaires à ceux de l'ATH, en plus d'améliorer la dispersion dans l'EVA. La faible quantité de matière disponible n'a cependant pas permis de réaliser des essais à plus grande échelle, comme au cône calorimètre par exemple. Il sera donc nécessaire de procéder à un changement d'échelle afin de statuer sur l'éventuel effet positif apporté par les traitements de surface.

En conclusion, malgré les propriétés retardatrices de flammes apportées par les ATH broyées, il est nécessaire de les traiter en surface afin de conserver des propriétés mécaniques conformes à l'application câblerie. La fonctionnalisation permet d'améliorer la dispersion dans la matrice, et ainsi optimiser encore plus la contribution de la charge au comportement au feu. La présence des traitements pourrait également participer aux mécanismes retardateurs de flamme, permettant encore d'améliorer les performances. Cette hypothèse doit cependant être confirmée par la suite, par des caractérisations plus précises, et à plus grande échelle. L'ajout de charges annexes à l'ATH permet d'apporter des effets supplémentaires permettant la mise en place d'une structure barrière efficace, ou encore de former un résidu cohésif. Il a également été montré que les performances retardatrices de flamme pouvaient être estimées à partir des propriétés initiales des charges et des composites. L'estimation de la viscosité à chaud d'un composite permet de prévoir l'intensité du pHRR, du fait des variations de la diffusion des gaz de décomposition à travers une couche plus ou moins visqueuse. La mesure des paramètres de compacité et de compressibilité permet de prédire l'efficacité de l'effet barrière, et donc la fin de la courbe de débit calorifique. Par la suite il serait utile d'étendre les méthodes de prédiction à d'autres systèmes charge/matrice, afin de valider les différentes hypothèses.



## Références

- [1] Hilado C. An overview of the fire behavior of polymers. *Fire Technology* 1973; 9(3): 198–208.
- [2] Bourbigot S, Duquesne S. Comportement au feu des composites. *Techniques de l'Ingénieur* 2006.
- [3] Marin ML, Jimenez A, Lopez J, Vilaplana J. Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate). *Journal of Thermal Analysis* 1996; 47: 247–258.
- [4] Vovelle C, Delfau J. Combustion des plastiques. *Techniques de l'Ingénieur* 1997.
- [5] Ferriol M, Gentilhomme A, Cochez M, Oget N, Mieloszynski JL. Thermal degradation of poly (methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves. *Polymer Degradation and Stability* 2003; 79(2) : 271–281.
- [6] Hawkins W. Thermal and Oxydative Degradation of Polymers. *Polymer Engineering and Science* 1964; 4(3): 187–192.
- [7] Blažek J. Etudes des schémas réactionnels de dégradation thermique des polymères. Thèse 2005.
- [8] Jipa S, Zaharescu T, Setnescu R, Dinu MV. Thermal and radiochemical degradation of some PAN copolymers. *Materials Chemistry and Physics* 2008; 112: 612–616.
- [9] Allen NS, Edge M, Rodriguez-Vasquez M, Liauw CM, Fontan E. Aspects of the thermal oxidation of ethylene vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability* 2000; 67(3): 363–371.
- [10] Rodriguez-Vasquez M, Liauw CM, Allen NS, Edge M, Fontan E. Degradation and stabilisation of poly (ethylene-stat-vinyl acetate): 1-Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91: 154–164.
- [11] Beyler CL, Hirschler MM. Thermal Decomposition of Polymers. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* 2001; 1: 110–131.
- [12] Kashiwagi T. Polymer Combustion and Flammability-Role of the Condensed Phase. *Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion* 1994: 1423–1437.
- [13] Pielichowski K, Njuguna J. *Thermal Degradation of Polymeric Materials* 2008: 316.
- [14] Stauffer E. Chemistry of Fire. *Encyclopedia of Forensic Sciences (Second Edition)* 2013: 161–166.
- [15] Carty P. Char formation in polymer blends. *Polymer* 1994; 35(2): 343–347.
- [16] Wilkie CA, Alexander B. *Fire Retardancy of Polymeric Materials (Second Edition)* 2009.
- [17] Camino G, Costa L, Trossarelli L. 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): 243–252.
- [18] Gay L, Bourbigot S, Nghang F. Smoke composition using MLC/FTIR/ELPI: Application to flame retarded ethylene vinyl acetate. *Polymer Degradation and Stability* 2015; 115: 89–109.
- [19] Prado G, Jagoda J, Lahaye J. Smoke Formation by Combustion of Polymeric Materials. *Fire Research* 1978; 1: 229–235.

- [20] Hull TR, Witkowski A, and Hollingbery L. Fire retardant action of mineral fillers. *Polymer Degradation and Stability* 2011; 96(8): 1462–1469.
- [21] Comité Français d'Accréditation (COFRAC). Liste des domaines et documents techniques d'accréditation 2013.
- [22] Henderson AM. Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: a general review. *Electrical Insulation Magazine* 1993; 9(1): 30–38.
- [23] Matheson AF, Charge R, Corneliussen T. Properties of PVC compounds with Improved fire performance for electrical cables. *Fire Safety Journal* 1992; 19: 55–72.
- [24] Markarian J. Regulatory issues drive developments in wire and cable. *Plastics, Additives and Compounding* 2007: 32–35.
- [25] Ivanov V, Freiman A. The solvent effect on radical copolymerization of ethylene with vinyl acetate. *Polymer Science U.S.S.R.* 1985; 27(5): 1112–1119.
- [26] Poljanšek I, Fabjan E, Burja K, Kukanja D. Emulsion copolymerization of vinyl acetate-ethylene in high pressure reactor-characterization by inline FTIR spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* 2013; 76(12): 1798–1804.
- [27] Stark W, Jaunich M. Investigation of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) by thermal analysis DSC and DMA. *Polymer Testing* 2011; 30(2): 236–242.
- [28] Guerreiro SDC, João IM, Real LEP. Evaluation of the influence of testing parameters on the melt flow index of thermoplastics. *Polymer Testing* 2012; 31(8): 1026–1030.
- [29] Marcilla A, Beltran M. Kinetic study of the thermal decomposition of polystyrene and polyethylene-vinyl acetate graft copolymers by thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability* 1995; 50(1): 117–124.
- [30] Costache MC, Jiang DD, Wilkie CA. Thermal degradation of ethylene–vinyl acetate copolymer nanocomposites. *Polymer* 2005; 46(18): 6947–6958.
- [31] Marcilla A, Gómez-Siurana A, Menargues S, Ruiz-Femenia R, García-Quesada JC. Oxidative degradation of EVA copolymers in the presence of MCM-41. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2006; 76(1-2): 138–143.
- [32] Giurginca M, Popa L, Zaharescu T. Thermo-oxidative degradation and radio-processing of ethylene vinyl acetate elastomers. *Polymer Degradation and Stability* 2003; 82(3): 463–466.
- [33] Costa L, Avataneo M, Bracco P, Brunella V. Char formation in polyvinyl polymers I. Polyvinyl acetate. *Polymer Degradation and Stability* 2002; 77(3): 503–510.
- [34] Maurin MB, Dittert LW, Hussain AA. Thermogravimetric analysis of ethylene-vinyl acetate copolymers with Fourier transform infrared analysis of the pyrolysis products. *Thermochimica Acta* 1991; 186(1): 97–102.
- [35] Gururajan G, Froude V, Riutta S, Thomas A, I Gao, Samuels SL, Massouda DF, Weinberg M, Ogale AA. Effect of poly(ethylene methyl acrylate) copolymer on thermal, morphological, and mechanical properties of polypropylene copolymer blown films. *Journal of Applied Polymer Science* 2007; 107: 2500-2508.

- [36] Basuli U. Preparation, Properties and Processibility of Nanocomposites. *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application: Volume B: Carbon Nanotube Based Polymer Composites, Volume 2* 2014: 245–279.
- [37] Dole P, Chauchard J. Thermooxidation of poly(ethylene-co-methyl acrylate) and poly(methyl acrylate) compared to oxidative thermal aging of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 1996; 53: 63–72, 1996.
- [38] Jäger KM, Dammert RC, Sultan BÅ. Thermal degradation studies of different polar polyethylene copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* 2002; 84(7): 1465–1473.
- [39] Swan W. *Halogenated Flame Retardants* 1996.
- [40] Morgan AB, Wilkie CA. *The Non-Halogenated Flame Retardant Handbook* 2014.
- [41] Brossas J. Retardateurs de flammes. *Techniques de l'ingénieur* 1999.
- [42] Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *Journal of Materials Chemistry* 2007; 17(22): 2283–2300.
- [43] Larché J, Gallot G, Boudiaf-Iomri L, Poulard C, Duemmler I, Meyer M. Evidence of surface accumulation of fillers during the photo-oxidation of flame retardant ATH filled EVA used for cable applications. *Polymer Degradation and Stability* 2014; 103: 63–68.
- [44] ScharTEL B, Bartholmai M, Braun U. Barrier effects for the fire retardancy of polymers. *Fire retardancy of polymers: New applications of mineral fillers* 2005: 264–275.
- [45] Bocz K, Bárány T, Toldy A, Bodzay B, Csontos I, Madi K, Marosi G. Self-extinguishing polypropylene with a mass fraction of 9% intumescent additive - A new physical way for enhancing the fire retardant efficiency. *Polymer Degradation and Stability* 2012: 1–8.
- [46] Delobel R, Ouassou N, Le Bras M, Leroy JM. Fire retardance of polypropylene: Action of diammonium pyrophosphate-pentaerythritol intumescent mixture. *Polymer Degradation and Stability* 1989; 23(4): 349–357.
- [47] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering* 2009; 63(3): 100–125.
- [48] Olcese T, Pagella C. Vitreous fillers in intumescent coatings. *Progress in Organic Coatings* 1999; 36(4): 231–241.
- [49] Rothon R. Fire retardant fillers for polymers. *Polymer Green Flame Retardants* 2014: 289–321.
- [50] Laachachi A, Ferriol M, Cochez M, Lopez Cuesta JM, Ruch D. A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability* 2009; 94(9): 1373–1378.
- [51] ALTEO. Fabrication de l'alumine 2015. [Online]. <http://www.alteo-alumina.com/fr/fabrication-de-lalumine>.
- [52] Gow N. Bauxite. *Geoscience Canada* 1993; 20(1): 9–16.
- [53] Lee SO, Jung KH, Oh CJ, Lee YH, Tran T, Kim MJ. Precipitation of fine aluminium hydroxide from Bayer liquors. *Hydrometallurgy* 2009; 98(1-2): 156–161.

- [54] Hull TR, Quinn RE, Areri IG, Purser DA. Combustion toxicity of fire retarded EVA. *Polymer Degradation and Stability* 2002; 77(2): 235–242.
- [55] Zeng W, Chen N. Thermodynamic Analysis of Thermal Decomposition of Al(OH)<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science Technology* 1997; 13: 446.
- [56] Ning Y, Guo S. Flame-retardant and smoke-suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC. *Journal of Applied Polymer Science* 2000; 77(14): 3119–3127.
- [57] El Hage R, Viretto A, Sonnier R, Ferry L. Flame retardancy of ethylene vinyl acetate (EVA) using new aluminum-based fillers. *Polymer Degradation and Stability* 2014; 108: 56–67.
- [58] Vatanpour V, Madaeni SS, Rajabi L, Zinadini S, Derakhshan AA. Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science* 2012; 401-402: 132–143.
- [59] Temuulin J, Jadanbaa T, Mackenzie KJD, Angerer P, Porte F, Riler F. Thermal formation of corundum from aluminium hydroxides prepared from various aluminium salts. *Bulletin of Materials Science* 2000; 23(4): 301–304.
- [60] Goldberg S, Davis J, Hem J. The surface chemistry of aluminium oxides and hydroxides. *The Environmental Chemistry of Aluminum* 1996: 271–331.
- [61] Delfosse L, Baillet C, Brault A, Brault D. Combustion of ethylene-vinyl acetate copolymer filled with aluminium and magnesium hydroxides. *Polymer Degradation and Stability* 1989; 23(4): 337–347.
- [62] Ngohang FE, Fontaine G, Gay L, Bourbigot S. Revisited investigation of fire behavior of ethylene vinyl acetate/aluminum trihydroxide using a combination of mass loss cone, Fourier transform infrared spectroscopy and electrical low pressure impactor. *Polymer Degradation and Stability* 2014; 106: 26–35.
- [63] Guillaume D, Gautier S, Despujol I, Alario F, Beccat P. Characterization of acid sites on  $\gamma$ -alumina and chlorinated  $\gamma$ -alumina by <sup>31</sup>P NMR of adsorbed trimethylphosphine. *Catalysis Letters* 1997; 43: 213–218.
- [64] Marcilla A, Gómez A, Menargues S. TG/FTIR study of the thermal pyrolysis of EVA copolymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2005; 74(1-2): 224–230.
- [65] Beyer G. Carbon nanotubes - a new class of flame retardants for polymers. *International Wire & Cable Symposium* 2002.
- [66] Marcilla A, Gómez A, Menargues S. TGA/FTIR study of the catalytic pyrolysis of ethylene–vinyl acetate copolymers in the presence of MCM-41. *Polymer Degradation and Stability* 2005; 89(1): 145–152.
- [67] Audisio G, Silvani A, Beltrame PL, Carniti P. Catalytic thermal degradation of polymers - Degradation of polypropylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1984; 7: 83–90.
- [68] Sauerwein R. New ATH developments drive flame retardant cable compounding. *Plastics, Additives and Compounding* 2002; 4(12): 24–29.
- [69] Camino G, Maffezzoli A, Braglia M, De Lazzaro M, Zammarano M. Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability* 2001; 74(3): 457–464.

- [70] Cárdenas MA, García-López D, Gobernado-Mitre I, Merino JC, Pastor JM, Martínez JDD, Barbeta J, Calveras D. Mechanical and fire retardant properties of EVA/clay/ATH nanocomposites – Effect of particle size and surface treatment of ATH filler. *Polymer Degradation and Stability* 2008; 93(11): 2032–2037.
- [71] Shomate HC. High-temperature Heat Contents of Magnesium Nitrate, Calcium Nitrate and Barium Nitrate. *Journal of American Chemical Society* 1944; 66(6): 928–929.
- [72] Jang BN, Costache M, Wilkie CA. The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites. *Polymer* 2005; 46(24): 10678–10687.
- [73] Witkowski A, Stec AA, Hull TR. The influence of metal hydroxide fire retardants and nanoclay on the thermal decomposition of EVA. *Polymer Degradation and Stability* 2012; 97(11): 2231–2240.
- [74] Yuan Q, Lu Z, Zhang P, Luo X, Ren X, Golden TD. Study of the synthesis and crystallization kinetics of magnesium hydroxide. *Materials Chemistry and Physics* 2015: 1–9.
- [75] Rothon RN, Hornsby PR. Flame retardant effects of magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability* 1996; 54: 383–385.
- [76] Hornsby PR, Wang J, Jackson G, Wilkinson G. Thermal decomposition behaviour of polyamide fire-retardant compositions containing magnesium hydroxide filler. *Polymer Degradation and Stability* 1996; 51: 235–249.
- [77] Carpentier F, Bourbigot S, Le M, Foulon M. Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer - magnesium hydroxide / zinc borate formulations. *Polymer Degradation and Stability* 2000; 69(1): 83–92.
- [78] Genovese A, Shanks RA. Structural and thermal interpretation of the synergy and interactions between the fire retardants magnesium hydroxide and zinc borate. *Polymer Degradation and Stability* 2007; 92(1): 2–13.
- [79] Laoutid F, Gaudon P, Taulemesse JM, Lopez-Cuesta JM, Velasco JI, Piechaczyk A. Study of hydromagnesite and magnesium hydroxide based fire retardant systems for ethylene–vinyl acetate containing organo-modified montmorillonite. *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91(12): 3074–3082.
- [80] Clerc L, Ferry L, Leroy E, Lopez-Cuesta JM. Influence of talc physical properties on the fire retarding behaviour of (ethylene–vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide/talc) composites. *Polymer Degradation and Stability* 2005; 88(3): 504–511.
- [81] Durin-France A, Ferry L, Lopez-Cuesta JM, Cresp A. Magnesium hydroxide/zinc borate/talc compositions as flame-retardants in EVA copolymer. *Polymer International* 2000; 49(10): 1101–1105.
- [82] Miyata S, Okada A. Synthesis of Hydrotalcite-like Compounds and their Physico-chemical Properties. *Clays and Clay Minerals* 1977; 25: 14–18.
- [83] Salomao R, Dias IMM, Cardoso PHL, Arruda CC. Hydrotalcite (Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>)·4H<sub>2</sub>O): A Potentially Useful Raw Material for Refractories. *Interceram - Refractories manual* 2013; 17: 2–6.
- [84] Saloma R. Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)<sub>3</sub> precursors. *Ceramic International* 2011; 37: 3063–3070.
- [85] Ye L, Qu B. Flammability characteristics and flame retardant mechanism of phosphate-intercalated hydrotalcite in halogen-free flame retardant EVA blends. *Polymer Degradation and Stability* 2008; 93(3): 918–924.

- [86] Watanabe I, Sakai S. Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environment International* 2003; 29: 665–682.
- [87] Lyche JL, Rosseland C, Berge G, Polder A. Human health risk associated with brominated flame-retardants (BFRs). *Environment International* 2015; 74: 170–180.
- [88] Nguyen R. Rapport Ineris-Chloroalcanes Rapport final. *Ministère de l'Écologie et du Développement Durable-Direction de l'Eau* 2005.
- [89] Directive 2002/95/CE du Parlement Européen et du Conseil du 27 janvier 2003. *Journal officiel de l'Union européenne* 2003; 8: 6–10.
- [90] EFRA. Frequently Asked Questions on Flame Retardants 2007 [Online]. <https://www.cefic-efra.com>.
- [91] Directive 2011/65/EU du Parlement Européen et du Conseil du 23 novembre 2012. *Journal officiel de l'Union européenne* 2012: 2011–2012.
- [92] Earnshaw A, Greenwood N. Phosphorus. *Chemistry of the Elements (Second Edition)* 1997: 473–546.
- [93] Dogan M, Murat Unlu S. Flame retardant effect of boron compounds on red phosphorus containing epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability* 2014; 99: 12–17.
- [94] Wang Z, Wu G, Hu Y, Ding Y, Hu K, Fan W. Thermal degradation of magnesium hydroxide and red phosphorus flame retarded polyethylene composites. *Polymer Degradation and Stability* 2002; 77: 427–434.
- [95] Avondo G, Vovelle C, Delbourgo R. The Role of Phosphorus and Bromine in Flame Retardancy. *Combustion* 1978; 6: 7–16.
- [96] Jayaweera TM, Melius CF, Pitz WJ, Westbrook CK, Korobeinichev OP, Shvartsberg VM, Shmakov AG, Rybitskaya IV, Curran HJ. Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios. *Combustion and Flame* 2005; 104(1-2): 103–115.
- [97] Green J. Phosphorus-bromine flame retardant synergy in polycarbonate/ABS blends. *Polymer Degradation and Stability* 1996; 54: 189–193.
- [98] Granzow A, Savides C. Flame Retardancy of Polypropylene and Impact Polystyrene : Phosphonium Bromide / Ammonium Polyphosphate System. *Journal of Applied Polymer Science* 1980; 25: 2195–2204.
- [99] Camino G, Grassie N, McNeill IC. Influence of the Fire Retardant, Ammonium Polyphosphate, on the Thermal Degradation of Poly(methyl Methacrylate). *Journal of Polymer Science* 1978; 76: 95–106.
- [100] Karakus K, Cavdar AD, Mengelog F. Effect of boric acid and borax on mechanical , fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene composites. *Measurement* 2015; 60: 6–12.
- [101] Bourbigot S, Le Bras M, Leeuwendal R, Shen KK, Schubert D. Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA. *Polymer Degradation and Stability* 1999; 64: 419–425.
- [102] Gönen M, Balköse D, Ülkü S. Supercritical ethanol drying of zinc borates of  $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$  and  $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$ . *The Journal of Supercritical Fluids* 2011; 59: 43–52.
- [103] Moezzi A, McDonagh AM, Cortie MB. Zinc oxide particles : Synthesis , properties and applications. *Chemical Engineering Journal* 2012; 185–186: 1–22.

- [104] Garrett E. Chapter 9 - Uses of Borates. *Borates-Handbook of Deposits, Processing, Properties and Uses* 1998: 401–429.
- [105] Hanu LG, Simon GP, Mansouri J, Burford RP, Cheng YB. Development of polymer–ceramic composites for improved fire resistance. *Journal of Materials Processing Technology* 2004; 153–154: 401–407.
- [106] Kaynak C, Isitman NA. Synergistic fire retardancy of colemanite, a natural hydrated calcium borate, in high-impact polystyrene containing brominated epoxy and antimony oxide. *Polymer Degradation and Stability* 2011; 96(5): 798–807.
- [107] Waclawska I, Stoch L. Thermal decomposition of colemanite. *Thermochimica Acta* 1988; 126: 307–318.
- [108] Sener S, Ozbayoglu G. Separation of ulexite from colemanite by calcination. *Mineral Engineering* 1995; 8(6): 697–704.
- [109] Yildiz Ö. The effect of heat treatment on colemanite processing: a ceramics application. *Powder Technology* 2004; 142(1): 7–12.
- [110] Yen YY, Wang HT, Guo WJ. Synergistic flame retardant effect of metal hydroxide and nanoclay in EVA composites. *Polymer Degradation and Stability* 2012; 97(6): 863–869.
- [111] Laoutid F, Ferry L, Leroy E, Lopez-Cuesta JM. Intumescent mineral fire retardant systems in ethylene–vinyl acetate copolymer: Effect of silica particles on char cohesion. *Polymer Degradation and Stability* 2006; 97(9): 2140–2145.
- [112] Pietzsch A, Nisar J, Jämstorp E, Gråsjö J, Århammar C, Ahuja R, Rubensson JE. Kaolinite: Defect defined material properties – A soft X-ray and first principles study of the band gap. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2015; 202: 11–15.
- [113] Batistella M, Otazaghine B, Sonnier R, Caro-Bretelle AS, Petter C, Lopez-Cuesta JM. Fire retardancy of ethylene vinyl acetate/ultrafine kaolinite composites. *Polymer Degradation and Stability* 2014; 100: 54–62.
- [114] Vahabi H, Batistella M, Otazaghine B, Longuet C, Ferry L, Sonnier R, Lopez-Cuesta JM. Influence of a treated kaolinite on the thermal degradation and flame retardancy of poly(methyl methacrylate). *Applied Clay Science* 2012; 70: 58–66.
- [115] Wang L, Xie X, Su S, Feng J, Wilkie CA. A comparison of the fire retardancy of poly(methyl methacrylate) using montmorillonite, layered double hydroxide and kaolinite. *Polymer Degradation and Stability* 2010; 95(4): 572–578.
- [116] Swoboda B, Leroy E, Lopez-Cuesta JM, Artigo C, Petter C, Sampaio C. Organomodified ultrafine kaolin for mechanical reinforcement and improved flame retardancy of recycled polyethylene terephthalate. *Fire Retardancy of Polymers : New Strategies and Mechanisms* 2009: 59–73.
- [117] Sun D, Li B, Li Y, Yu C, Zhang B, Fei H. Characterization of exfoliated/delamination kaolinite. *Materials Research Bulletin* 2011; 46(1): 101–104.
- [118] Valášková M, Rieder M, Matějka V, Čapková P, Slíva A. Exfoliation/delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite–urea intercalates. *Applied Clay Science* 2007; 35(1-2): 108–118.
- [119] Lu C, Liu L, Chen N, Wang X, Yang D, Huang X, Yao D. Influence of clay dispersion on flame retardancy of ABS/PA6/APP blends. *Polymer Degradation and Stability* 2015; 114: 16–29.

- [120] Laachachi A, Leroy E, Cochez M, Ferriol M, Lopez-Cuesta JM. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability* 2005; 89(2): 344–352.
- [121] Atikler U, Demir H, Tokatli F, Tihminlioğlu F, Balköse D, Ülkü S. Optimisation of the effect of colemanite as a new synergistic agent in an intumescent system. *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91(7): 1563–1570.
- [122] Huang H, Tian M, Liu L, Liang W, Zhang L. Effect of particle size on flame retardancy of Mg(OH)<sub>2</sub> - Filled ethylene vinyl acetate copolymer composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2006; 100(6): 4461–4469.
- [123] Acta Y, Chemistry A. The effect of grinding on the thermal decomposition of alumina monohydrates,  $\alpha$  and  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O. *Thermocimica Acta* 1995; 254: 359–370.
- [124] Tibiletti L. Nouvelles formulations de résines polyesters insaturés pour l'amélioration du comportement au feu. Thèse 2011.
- [125] Tibiletti L, Longuet C, Ferry L, Coutelen P, Mas A, Robin JJ, Lopez-Cuesta JM. Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyesters filled with metallic oxides. *Polymer Degradation and Stability* 2011; 96(1): 67–75.
- [126] Dias RP, Teixeira JA, Mota MG, Yelshin AI. Particulate binary mixtures: dependence of packing porosity on particle size ratio. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004; 43(24): 7912–7919.
- [127] Benezet JC, Adamiec P, Nemoz-Gaillard M. Study of real granular assemblies. *Powder Technology* 2007; 173(2): 118–125.
- [128] Magnan JP, Mieussens C, Soyez B, Vautrain J. Essais Oedométriques - Méthodes d'essai LPC n°13. *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées* 1985: 83.
- [129] Aste T, Saadatfar M, Sakellariou A, Senden TJ. Investigating the geometrical structure of disordered sphere packings. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 2004; 339(1-2): 16–23.
- [130] Oger L, Troadec JP, Bideau D, Dodds JA, Powell MJ. Properties of disordered sphere packings I. Geometric structure: Statistical model, numerical simulations and experimental results. *Powder Technology* 1986; 46(2-3): 121–131.
- [131] Intelligensys. MacroPac 2012. [Online]. <http://www.intelligensys.co.uk/macropac.htm>.
- [132] Rowe RC, York P, Colbourn EA, Roskilly SJ. The influence of pellet shape, size and distribution on capsule filling-A preliminary evaluation of three-dimensional computer simulation using a Monte-Carlo technique. *International journal of pharmaceuticals* 2005; 300(1-2): 32–37.
- [133] Richard P, Philippe P, Barbe F. Analysis by x-ray microtomography of a granular packing undergoing compaction. *Physical Review E* 2003; 68(2): 2–5.
- [134] Roskilly SJ, Colbourn EA, Alli O, Williams D, Paul KA, Welfare EH, Trusty PA. Investigating the effect of shape on particle segregation using a Monte-Carlo simulation. *Powder Technology* 2010; 203(2): 211–222.
- [135] Bagster DF, Tomi D. The stresses within a sphere in simple flow fields. *Chemical Engineering Science* 1974; 29: 1773–1783.
- [136] Collin V, Peuvrel-Disdier E. Dispersion mechanisms of carbon black in an elastomer matrix. *Elastomery* 2005; 9: 9–15.

- [137] Seyvet O, Navard P. In Situ Study of the Dynamics of Erosion of Carbon Black Agglomerates. *Journal of Applied Polymer Science* 2001; 80: 1627–1629.
- [138] Rwei SP, Feke DL. Observation of Carbon Black Agglomerate Dispersion in Simple Shear Flows. *Polymer Engineering and Science* 1990; 30(12): 701–706.
- [139] Reserve W. Characterization of Agglomerate Dispersion by Erosion in Simple Shear Flows. *Polymer Degradation and Stability* 1991; 31(8): 558–562.
- [140] Tadmor Z, Gogos CG. Principles of Polymer Processing. *Wiley Interscience* 2006: 348–399.
- [141] Kang ET, Neoh KG, Shi JL, Tan KL, Liaw DJ. Surface Modification of Polymers for Adhesion Enhancement. *Polymer for Advanced Technologies* 1999; 10: 20–29.
- [142] Bourgeat-Lami E, Espiard P, Guyot A. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica : 1. Functionalization and dispersion of silica. *Polymer* 1995; 36(23): 4385–4389.
- [143] Šupová M, Martynková GS, Barabaszová K. Effect of Nanofillers Dispersion in polymer matrices: A review. *Science of Advanced Materials* 2011; 3(1): 1–25.
- [144] Wang Z, Qu B, Fan W, Huang P. Combustion characteristics of halogen-free flame-retarded polyethylene containing magnesium hydroxide and some synergists. *Journal of Applied Polymer Science* 2001; 81: 206–214.
- [145] Ugel E, Giuliano G, Modesti M. Poly (ethylene-co-vinyl acetate )/clay nanocomposites : effect of clay nature and compatibilising agents on morphological thermal and mechanical properties. *Soft Nanoscience Letters* 2011; 1: 105–119.
- [146] Zhang X, Guo F, Chen J, Wang G, Liu H. Investigation of interfacial modification for flame retardant ethylene vinyl acetate copolymer/alumina trihydrate nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2005; 87(3): 411–418.
- [147] Hu YH, Chen CY, Wang CC. Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2004; 84(3): 545–553.
- [148] Gui H, Zhang X, Liu Y, Dong W, Wang Q, Gao J, Song Z, Lai J, Qiao J. Effect of dispersion of nano-magnesium hydroxide on the flammability of flame retardant ternary composites. *Composites Science and Technology* 2007; 67(6): 974–980.
- [149] Hornsby PR, Watson CL. A Study of the mechanism of flame retardance and smoke suppression in polymers filled with magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability* 1990; 30: 73–87.
- [150] Bormashenko E. Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* 2014: 1–12.
- [151] Xiang-yang Z, Chang-lin LI, Deng-wei HUO. Thermal stability and oil absorption of aluminum hydroxide treated by dry modification with different modifiers. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2008; 18(4): 908–912.
- [152] Hippi U, Mattila J, Korhonen M, Seppa J. Compatibilization of polyethylene/aluminum hydroxide (PE/ATH) and polyethylene/magnesium hydroxide (PE/MH) composites with functionalized polyethylenes. *Polymer* 2003; 44: 1193–1201.
- [153] Mutin PH, Guerrero G, Vioux A. Organic–inorganic hybrid materials based on organophosphorus coupling molecules : From metal phosphonates to surface modification of oxides. *Comptes Rendus Chimie* 2003; 6: 1153–1164.

- [154] Guerrero G, Mutin PH, Vioux A. Organically modified aluminas by grafting and sol-gel processes involving phosphonates derivated. *Journal of Materials Chemistry* 2001; 11: 3161–3165.
- [155] Ferry L, Dorez G, Taguet A, Otazaghine B, Lopez-Cuesta JM. Chemical modification of lignin by phosphorus molecules to improve the fire behavior of polybutylene succinate. *Polymer Degradation and Stability* 2015; 113: 135–143.
- [156] Ebdon JR, Price D, Hunt BJ, Joseph P, Gao F, Milnes GJ, Cunli LK. Flame retardance in some polystyrenes and poly(methyl methacrylate)s with covalently bound phosphorus-containing groups : initial screening experiments and some laser pyrolysis mechanistic studies. *Polymer Degradation and Stability* 2000; 69: 267–277.
- [157] Lindsay CI, Hill SB, Hearn M, Manton G, Everall N, Bunn A, Heron J, Fletcher I. Mechanisms of action of phosphorus based flame retardants in acrylic polymers. *Polymer International* 2000; 1192: 1183–1192.
- [158] Dorez G, Taguet A, Ferry L, Lopez-Cuesta JM. Phosphorous compounds as flame retardants for polybutylene succinate / flax biocomposite : Additive versus reactive route. *Polymer Degradation and Stability* 2014; 102: 152–159.
- [159] Dorez G, Otazaghine B, Taguet A, Ferry L, Lopez-Cuesta JM. Improvement of the fire behavior of poly(1,4-butanediol succinate)/flax biocomposites by fiber surface modification with phosphorus compounds: molecular versus macromolecular strategy. *Polymer International* 2014; 63(9): 1665–1673.
- [160] Ediz N, Bentli I, Tatar I. Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination. *International Journal of Mineral Processing* 2010; 94(3-4): 129–134.
- [161] Joseph P, Lomas S. Deep-water sedimentation in the Alpine basin of SE France. *The Geological Society of London* 2014.
- [162] Sabater S. Diatoms. *Encyclopedie of Inland Waters* 2009: 149–156.
- [163] Moyle P, Thomas D. With or without salt-A comparison of marine and continental lacustrine diatomite deposits. *Contributions to Industrial-Minerals Research* 2003.
- [164] Miranda AAM, Nascimento AC, Peixoto IL, Scignoli JA, Cardoso MSL, Ribeiro SLE. Erasmus syndrome – silicosis and systemic sclerosis. *Revista Brasileira de Reumatologia (English Edition)* 2013; 53(3): 310–313.
- [165] Rice FL, Park R, Stayner L, Smith R, Gilbert S, Checkoway H. Crystalline silica exposure and lung cancer mortality in diatomaceous earth industry workers : a quantitative risk assessment. *Occupational & Environmental Medicine* 2001; 58: 38–45.
- [166] Ferrag F, Hadjadj-Aoul O, Balkadi M, Talamali R, Canselier J. Extraction and characterization of amorphous silica in the algerian diatomite. *Physical & Chemical News* 2006; 27: 118–123.
- [167] Akhtar F, Rehman Y, Bergström L. A study of the sintering of diatomaceous earth to produce porous ceramic monoliths with bimodal porosity and high strength. *Powder Technology* 2010; 201(3): 253–257.
- [168] Gulturk E, Guden M. Thermal and acid treatment of diatom frustules. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 2011; 46(2): 196–203.
- [169] Natrass C, Horwell CJ, Damby DE, Keramanizadeh A, Brown DM, Stone V. The global variability of diatomaceous earth toxicity: a physicochemical and in vitro investigation. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology* 2015; 10: 23.

- [170] Chatelet J. Systèmes optroniques semi-actifs - Application du laser à la granulométrie. *Techniques de l'ingénieur* 1996.
- [171] Ruste J. Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur* 2013.
- [172] Ruste J. Microscopie électronique à balayage - Images, applications et développements. *Techniques de l'ingénieur* 2013.
- [173] Llewellyn P, Rouquerol J, Luciani L, Denoyel R. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur* 2003.
- [174] Rouquerol F, Luciani L, Llewellyn P, Denoyel R, Rouquerol J. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur* 2003.
- [175] Nguyen C, Do DD. The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. *Carbon* 2001; 39: 1327–1336.
- [176] Sun LM, Meunier F. Adsorption - Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur* 2003.
- [177] Degallaix S. Densimétrie et dilatométrie. *Traité des Matériaux: Tome 2 : Caractérisation expérimentale des matériaux : propriétés physiques, thermiques et mécaniques* 2007: 107–108.
- [178] Daudon JL. Thermogravimétrie. *Techniques de l'ingénieur* 2001.
- [179] Sonnier R, Dorez G, Vahabi H, Longuet C, Ferry L. FTIR–PCFC coupling: A new method for studying the combustion of polymers. *Combustion and Flame* 2014; 161(5): 1398–1407.
- [180] Sainrat A, Chesné L. Essais normalisés de réaction au feu. *Techniques de l'ingénieur* 2005.
- [181] Huggett C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. *Fire and Materials* 1980; 4(2): 61–65.
- [182] Lyon RE, Walters RN. Pyrolysis combustion flow calorimetry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004; 71(1): 27–46.
- [183] Sonnier R, Ferry L, Longuet C, Laoutid F, Friederich B, Laachachi A, Lopez-Cuesta JM. Combining cone calorimeter and PCFC to determine the mode of action of flame-retardant additives. *Polymers for Advanced Technologies* 2011; 22(7): 1091–1099.
- [184] Reznik YM. Engineering approach to interpretation of oedometer tests performed on collapsible soils. *Engineering Geology* 2000; 57: 205–213.
- [185] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C, Everett D, Haynes J, Pernicone N, Ramsay JD, Sing KS, Unger K. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Applied Chemistry* 1994; 66(8): 1739–1758.
- [186] Anguy Y, Bernard D, Ehrlich R. The local change of scale method for modelling flow in natural porous media (I): Numerical tools. *Advance in Water Resources* 1995; 17: 337–351.
- [187] Nicolas M. Ecoulement dans les milieux poreux. *IUSTI Groupe Écoulement de Particules* 2003: 1–34.
- [188] Hu G, Dam-Johansen K, Wedel S, Hansen JP. Decomposition and oxidation of pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science* 2006; 32(3): 295–314.
- [189] Chilingar GV, Bissell HJ, Wolf KH. Diagenesis of carbonate sediments and epigenesis (or catagenesis) of limestones. *Developments in Sedimentology* 1979; 25: 247–422.

## Références

---

- [190] Batistella M, Caro-Bretelle AS, Otazaghine B, Ienny P, Sonnier R, Petter C, Lopez-Cuesta JM. The influence of dispersion and distribution of ultrafine kaolinite in polyamide-6 on the mechanical properties and fire retardancy. *Applied Clay Science* 2015; 116–117: 8–15.
- [191] Kashiwagi T, Mu M, Winey K, Cipriano B, Raghavan SR, Pack S, Rafailovich M, Yang Y, Grulke E, Shields J, Harris R, Douglas J. Relation between the viscoelastic and flammability properties of polymer nanocomposites. *Polymer* 2008; 46: 4358–4368.
- [192] Shenoy A. *Rheology of Filled Polymer Systems* 2013: 476.
- [193] Berbenni V, Marini A. Thermogravimetry and X-ray diffraction study of the thermal decomposition processes in Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – MnCO<sub>3</sub> mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2002; 62: 45–62.
- [194] Uddin MF, Sun CT. Improved dispersion and mechanical properties of hybrid nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2010; 70(2): 223–230.
- [195] Hansen CM. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook* 2007.



---

## ETUDE DE L'AMELIORATION DU COMPORTEMENT AU FEU DE POLYMERES THERMOPLASTIQUES PAR UTILISATION D'ALUMINES TRIHYDRATEES MODIFIEES ET DE CHARGES DE VITRIFICATION

Les matériaux polymères ont connu un essor considérable dans le milieu du bâtiment depuis de nombreuses années, du fait d'un large panel de propriétés. Ces matériaux sont cependant très sensibles à la température et peuvent être facilement inflammables, permettant le développement d'un incendie. Du fait de la mise en place de normes de plus en plus strictes, relatives à la sécurité vis-à-vis d'un feu, il est nécessaire de mettre au point des systèmes retardateurs de flamme de plus en plus performants.

Le premier objectif de la thèse est d'étudier les mécanismes retardateurs de flamme de composites EVA/ATH, et en particulier l'effet barrière. La notion de compacité de la couche de particules a pu être mise en évidence via l'essai de compression œdométrique. La mesure de la résistance à la compression d'une poudre, ou d'un mélange, permet d'estimer l'efficacité de l'effet barrière dans le cas de composites EVA/ATH.

Le second objectif s'est concentré sur la caractérisation de nouvelles charges pouvant améliorer le comportement au feu de l'EVA. Dans un premier temps, de la diatomite a été introduite, jouant le rôle d'agent de synergie avec l'ATH. Dans un second temps, de la colémanite et des fondants broyés ont été introduits afin d'améliorer la cohésion de la couche barrière et du résidu de combustion par vitrification. La colémanite s'est révélée être un retardateur de flamme efficace, du fait de la libération d'eau de façon endothermique, et d'une vitrification à haute température. Dispersés dans la masse, les fondants perturbent la formation de la couche barrière du fait de la coagulation des particules. En tant que couche supérieure d'un système cœur-peau, le fondant vitrifie lors du refroidissement de l'échantillon, assurant la cohésion du résidu, ainsi qu'un rôle de suppresseur de fumées.

Finalement, le dernier objectif de la thèse est de traiter des ATH, afin d'améliorer les propriétés mécaniques et retardatrices de flamme de l'EVA. Des molécules de greffage ont été réalisées à partir de MAPC1. La présence d'un copolymère  $p(\text{MMA-co-MAPC1}(\text{OH})_2)$  à la surface des particules homogénéise la dispersion de l'ATH dans la matrice EVA, améliorant les propriétés d'allongement à la rupture du composite. Un homopolymère  $p(\text{MAPC1}(\text{OH})_2)$  permet également d'améliorer la dispersion et l'allongement à la rupture. De plus, les groupements phosphorés présents le long de la chaîne semblent capables d'agir en phase condensée en tant que promoteur de charbonnement, ainsi qu'en phase gazeuse par le biais de radicaux réactifs.

**Mots-clés :** ATH, EVA, comportement au feu, effet barrière, diatomite, colémanite, fondants, traitement de surface

---

### Study of fire behavior of thermoplastic polymers, using modified hydrated alumina (ATH) and vitrification fillers

Polymeric materials are booming for many years in the building industry, due to a wide range of properties. However, those materials are particularly heat sensitive and may be easily flammable, contributing to the development of a fire. Because of the implementation of more strict standards related to fire safety, the elaboration of more and more efficient fire retardant systems is necessary.

The first goal of this thesis is to study the fire retardant mechanisms of EVA/ATH composites, and particularly the barrier effect. The role of the packing fraction of the particles layer was assessed used the oedometric compression test. The measurement of the resistance to compression of a powder, or a combination, can be used to estimate the efficiency of the barrier effect for EVA/ATH composites.

The second goal has focused on the characterization of new fillers in order to improve the fire behavior of the EVA copolymer. Firstly, diatomite was introduced as a synergistic agent with ATH. In a second time, ground colemanite and glass frits were introduced in order to improve the cohesion of the barrier layer and the residue of combustion by vitrification. Colemanite seems to be an efficient fire retardant, because of the endothermic reaction associated with the release of structural water, and a vitrification at high temperature. When the glass frits are introduced in EVA/ATH composites, the formation of the barrier layer is disrupted because of the coagulation of particles. As an upper layer in a skin-core structure, the glass frit vitrifies during the cooling of the sample, improving the cohesion of the residue and acting as a smoke suppressor.

Finally, the last goal of this thesis was to functionalize ATH, to improve mechanical and fire retardant properties of EVA. Surface treatment molecules were synthesized, based on a phosphonated monomer, the MAPC1. The presence of a  $p(\text{MMA-co-MAPC1}(\text{OH})_2)$  copolymer at the surface of particles improves the filler dispersion in the matrix, enhancing the elongation at break. The grafting using a  $p(\text{MAPC1}(\text{OH})_2)$  homopolymer also improves the filler dispersion and the elongation at break. Moreover, the phosphorus based functions along the molecular chain, seem to act in condensed phase as a char promoter, and in gaseous phase by means of reactive radicals.

**Keyword :** ATH, EVA, fire behavior, barrier effect, diatomite, colemanite, glass frits, surface treatment

---