

ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU POLYSTYRENE CHOC IGNIFUGE

L. El Watik^{1,2}, P. Antonetti³, Y. Claire³, H. Zineddine²,
J. Kaloustian⁴, C. Rossi³ et A. Perichaud³

¹Unité de Chimie de l'Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Moulay Ismaïl, B.P. 509 Boutalamine, Errachidia Royaume du Maroc

²Laboratoire de Chimie Physique Appliquée, Département de Chimie, Faculté des Sciences Université Moulay Ismaïl, Zitoune Route d'El Hajeb, Méknès Royaume du Maroc

³Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Provence, 3 place Victor Hugo 13331 Marseille, France

⁴Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, Université de la Méditerranée 27, Boulevard Jean Moulin, 13385 Marseille, France

(Reçu le 19 Juillet 1997)

Abstract

The authors studied the ignifugation and the kinetic of thermal degradation of the Styrene-Butadiene copolymer with an intumescent system Ammonium polyphosphate-Pentaerythritol-Melamine. For that, they used the thermogravimetric and oxygen index techniques. The best formulation of intumescent system which can give the optimum results is proposed.

Keywords: fire retardant, intumescent system, IRTF, TG-DTA, thermal degradation

Introduction

Les additifs à base d'halogénures en vue de l'amélioration du comportement au feu des polymères sont très contestés à cause de leur toxicité. Ces additifs sont progressivement délaissés au profit de nouveaux procédés, notamment des systèmes intumescents qui semblent donner de bons résultats.

Ces systèmes intumescents sont généralement peu connus et méritent un intérêt tout particulier du fait d'une utilisation respectueuse à l'égard de l'environnement.

L'inflammabilité d'un polymère est un processus se produisant en phase vapeur et de nature cyclique. Tout au début l'énergie calorifique est stockée par le substrat non volatil du polymère, qui développe à sa surface des réactions endothermiques de nature pyrolytique. Les produits de la pyrolyse du polymère diffusent à la surface et sont relâchés dans l'atmosphère au dessus du matériau.

C'est à ce stade que les gaz produits inflammables se mélangent à l'oxygène de l'air et que la combustion prend place [1–4]. La combustion est un processus exothermique, la chaleur ainsi libérée est en partie transférée à la surface du matériau, elle entretient la pyrolyse du polymère et la propagation de la flamme. L'oxydation thermique du polymère augmente la vitesse de dégradation thermique aussi bien par la création d'espèces radicalaires que par le transfert vers le polymère de la chaleur produite dans les réactions d'oxydation. L'oxydation thermique des produits volatils, se fait par un mécanisme radicalaire en chaîne à l'origine de la flamme.

Lorsque la concentration des composés volatils et combustibles dégagés par la dégradation du polymère atteint la valeur minimale nécessaire l'auto-inflammation se produit.

Le flux de chaleur à la surface de la phase solide est l'un des facteurs majeurs de la combustion. L'efficacité d'un retardateur de flamme doit être corrélée avec la capacité de réduire l'évolution de la chaleur à la surface du matériau durant la combustion.

Dans ce travail, nous proposons un mode d'action du système intumescent Polyphosphate d'ammonium–Pentaérythritol–Mélamine (PPA/PER/MEL) appliqué sur un polymère couramment utilisé en industrie le Polystyrène choc. Nous avons également cherché la meilleure formulation permettant d'obtenir les meilleurs résultats pour une bonne résistance au feu.

Appareillage, échantillons et mode opératoire

Produits utilisés

Le PS choc Lacqrène* 7240 (AFOCHEM): copolymère styrène butadiène; le Polyphosphate d'ammonium Hotaflam AP 422 (Hoechst); le Pentaérythritol (Hoechst) et la Mélamine (Hoechst).

Mesure de l'indice limite d'oxygène

L'appareil utilisé pour la mesure de l'Indice Limite d'Oxygène (ILO) est de marque ATS (code 1004050). Nous avons travaillé avec un flux ascendant d'un mélange en proportion variable d'oxygène et d'azote, et dont le débit est constant (4 cm s^{-1}). L'Indice Limite d'Oxygène est déterminé par le rapport des concentrations:

$$\text{ILO} = 100 \frac{\text{O}_2}{\text{O}_2 + \text{N}_2}$$

C'est la concentration minimale en oxygène permettant d'entretenir la flamme.

Préalablement, l'échantillon est fondu puis refroidit avant d'être transformé en une plaque permettant la réalisation d'une éprouvette de dimensions normalisées: 120×6×3 mm. Cette dernière est placée verticalement au centre de la cheminée de l'appareil de mesure de l'ILO.

Préparation des plaques

Les différents mélanges utilisés pour la fabrication des plaques de polystyrène ignifugé sont dégazés afin de chasser l'air emprisonné dans la poudre. Ceci permet d'éviter les problèmes d'oxydation rencontrés au cours du chauffage et la présence de bulles d'air dans les plaques.

La poudre ainsi obtenue (45 à 50 g) est ensuite introduite, sous azote, dans un moule. Le couvercle du moule assure l'étanchéité et protège la poudre de l'air et des problèmes d'oxydation. Il sert également de presse et permet d'obtenir des plaques d'épaisseur constante.

Le moule contenant la poudre est alors chauffé à 180°C (température de ramollissement du mélange tout en restant inférieure à la température de dégradation des différents additifs). Le moule est ensuite refroidi à l'air ambiant.

Les plaques ainsi obtenus sont poncées puis découpées pour obtenir des éprouvettes de dimension standardisée.

Analyse thermogravimétrique

Nous avons utilisé un appareil d'analyse thermique (ATD-ATG) SETARAM 92. L'échantillon (environ 10 mg) est placé dans un creuset en alumine, le creuset de référence est vide. La vitesse de chauffage est de 10°C min⁻¹ de 30 à 750°C, sous balayage d'air comprimé avec un débit de 20 ml min⁻¹.

Les échantillons sont préparés à partir des mélanges des différents produits sous forme de poudre finement divisée (pour garantir une bonne homogénéisation).

Nous avons constaté un gain de masse au début de l'expérience due à la poussée d'Archimède. Pour y remédier, nous avons réalisé un blanc dans les conditions de la mesure. Le résultat corrigé correspond à la différence entre la mesure et le blanc.

L'appareil nous permet d'enregistrer, en fonction de la température, la perte de masse (TG en%), la dérivée de la perte de masse (DTG en % min⁻¹) et le flux de chaleur endo- ou exothermique au sein de l'échantillon (exprimé en mV).

Analyse spectrométrique par IR

L'analyse spectroscopique Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), sur les gaz de pyrolyse issus de l'analyse thermique, a été faite grâce à un appareil NICOLET 510 M (650 à 4000 cm⁻¹).

Nous avons réalisé un couplage entre l'appareil d'Infra-Rouge et l'appareil d'Analyse Thermogravimétrique. Au cours de l'analyse thermogravimétrique, les gaz issus de la dégradation de l'échantillon, sont analysés en continu par l'IR.

Résultats expérimentaux et discussion

Nous présentons dans le tableau 1 les valeurs de l'Indice Limite d'Oxygène ainsi que les pertes de masse à 500°C (TG%) des différents mélanges étudiés.

Notre analyse portera successivement sur les résultats obtenus par mesure de l'ILO et ceux déterminés par Thermogravimétrie; le couplage TG-IRTF permettra de mieux comprendre le processus de dégradation des mélanges ignifugés étudiés.

Résultats expérimentaux

Indice Limite d'Oxygène

Cet indice est un indicateur de la résistance à l'inflammabilité du matériau considéré.

Nous avons présenté dans le tableau 1 les résultats des mesures de l'Indice Limite d'Oxygène du polystyrène pur (M1) et en mélange (M2 à M15).

Comparons l'influence et l'efficacité des différents mélanges intumescents utilisés sur le PS choc de même composition. Ainsi:

- Pour des mélanges à 85% de polymère et en absence de mélamine, (M₂, M₃), nous constatons une valeur légèrement plus élevée de l'ILO (19,8) pour un rapport PPA/PER de 5.

La mélamine utilisée seule avec ce même pourcentage du PS choc, (M₄), présente un effet retardant de flamme légèrement plus élevé que celui observé avec le rapport 0,20.

- Pour 80% de PS choc dans le mélange, le meilleur retardant de flamme (M₅), correspond à un rapport PPA/PER égal à 1 en absence de mélamine (ILO=22,4). En présence du même pourcentage de mélamine, ce rapport PPA/PER=5 fait apparaître une valeur de l'ILO sensiblement supérieure à celle obtenue avec le rapport 0,20.

- Avec un mélange à 70% de PS choc, nous remarquons:

a) En l'absence de mélamine, la valeur maximale obtenue pour l'ILO, 28,0, observée pour un rapport PPA/PER égal à 1 est bien supérieure aux valeurs correspondant à celles données par les rapports 5 et 0,20.

b) En présence de mélamine (10%) et de respectivement 10% de PPA et 10% de PER, c'est encore ce rapport 1 qui correspond au meilleur retardant de flamme.

Tableau 1 Résultats des différents mélanges

Mélanges	Pourcentage des différents additifs du mélange				Rapport	ILO	TG/% à 500°C
	PS choc	PPA	PER	MEL	PPA/PER		
M1	100	0	0	0		17,9	95,7
M2	85	12,5	2,5	0	5,00	19,8	80,0
M3	85	2,5	12,5	0	0,20	19,1	87,5
M4	85	0	0	15		19,2	92,5
M5	80	10	10	0	1,00	22,4	77,6
M6	80	8,3	1,7	10	5,00	20,1	83,3
M7	80	1,7	8,3	10	0,20	19,6	87,0
M8	77,5	7,5	7,5	7,5	1,00	21,2	78,0
M9	70	25	5	0	5,00	22,7	70,8
M10	70	15	15	0	1,00	28,0	79,6
M11	70	5	25	0	0,20	20,2	88,5
M12	70	10	10	10	1,00	28,0	87,8
M13	70	12,5	2,5	15	5,00	21,6	80,0
M14	70	2,5	12,5	15	0,20	20,2	88,0
M15	70	0	0	30		20,6	88,8

Les valeurs de l'ILO avec ou sans mélamine, sont comparables pour des rapports identiques, réduisant ainsi considérablement l'influence et le rôle que peut jouer la mélamine dans le système intumescent PPA/PER/MEL appliqué au PS choc.

Dans tous les cas, nous constatons que l'ILO passe par une valeur maximale pour un rapport PPA/PER égal à 1. Lorsque ce rapport vaut 5 les valeurs de l'ILO sont légèrement supérieures à celles observées avec un rapport de 0,20.

La mélamine utilisée seule (M15) n'améliore que très sensiblement le retard à l'inflammation du PS choc avec un ILO égal à 20,6, valeur inférieure à celles obtenues avec des rapports PPA/PER de 1 et de 5 dans les mélanges, mais très légèrement supérieure pour le rapport 0,20.

Analyse thermogravimétrique

Nous présenterons successivement les résultats des ignifugeants seuls, puis du PS ignifugé.

Ignifugeants purs et en mélange

Les différentes expériences effectuées nous ont permis de constater (figures 1 et 2) que:

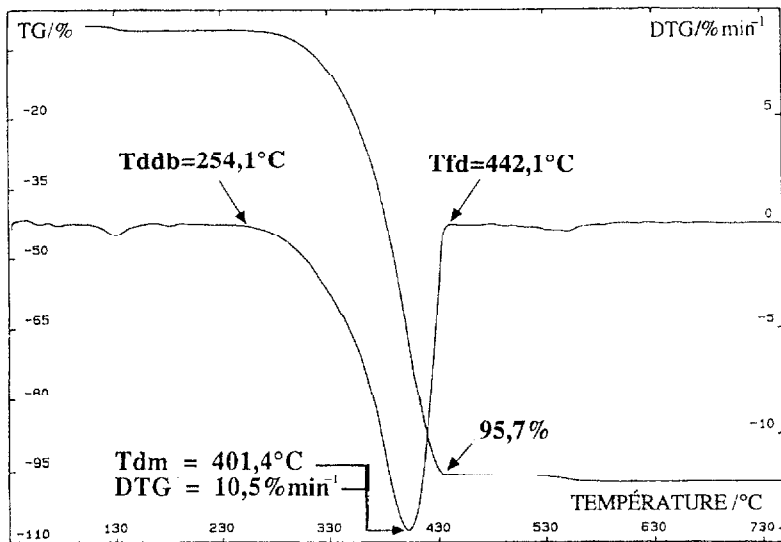


Fig. 1 Courbes de DTG ($\% \text{ min}^{-1}$) et TG (%) du polystyrène choc

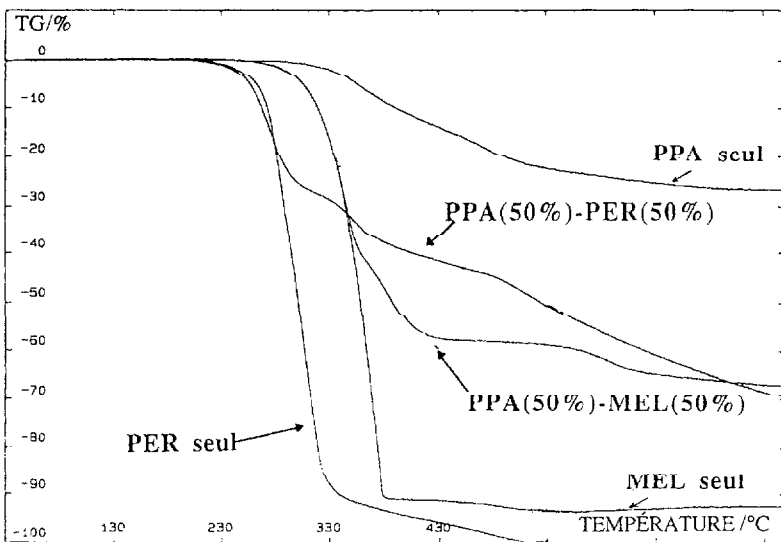


Fig. 2 Courbes de TG (%) des ignifugeants seuls et en mélange

• Le polystyrène choc (PS choc) se dégrade presque totalement en une seule étape, entre $254,1^{\circ}\text{C}$ et $442,1^{\circ}\text{C}$ et la perte de masse totale correspondante est de 95,7%. Elle s'accompagne de phénomènes énergétiques majoritairement exothermiques.

- Le pentaérythritol (PER) se décompose en une seule étape endothermique située entre 210°C et 323°C. On remarque un pic endothermique vers 195°C correspondant à la fusion du pentaérythritol.

- La mélamine (MEL) a une dégradation totale en une seule étape endothermique entre 273 et 372°C.

- Le polyphosphate d'ammonium (PPA) se dégrade en trois étapes endothermiques: 272–525°C, 525–580°C et 580–876°C. La première étant la plus importante.

- Mélange PPA-PER: (en proportions égales): on observe un pic de fusion à 194°C correspondant au PER puis une dégradation principalement endothermique entre 235 et 290°C. Cette dégradation résulte de la réaction entre le PER et le PPA, et s'accompagne de la libération d'eau et d'ammoniac, confirmée par l'analyse spectrométrique en Infra-Rouge.

PS ignifugé

Les courbes d'analyse thermique des mélanges polymère – systèmes intumescent (figure 3) font apparaître l'existence de plusieurs étapes de dégradation successives. Ces étapes sont nettement mises en évidence par la courbe dérivée (DTG) de la perte de masse des mélanges ignifugés:

1er intervalle: compris entre 206,4 et 312,8°C, résultant des réactions entre le PER et le PPA. Ces réactions sont à l'origine de la couche carbonneuse intumescence ("char") susceptible de retarder la combustion et que nous avons observée à la fin des expériences à 750°C. Ceci est confirmé par la bibliographie [5-7].

2ème intervalle: compris entre 312,8 et 481,0°C. Cette étape correspond principalement à la dégradation du polystyrène;

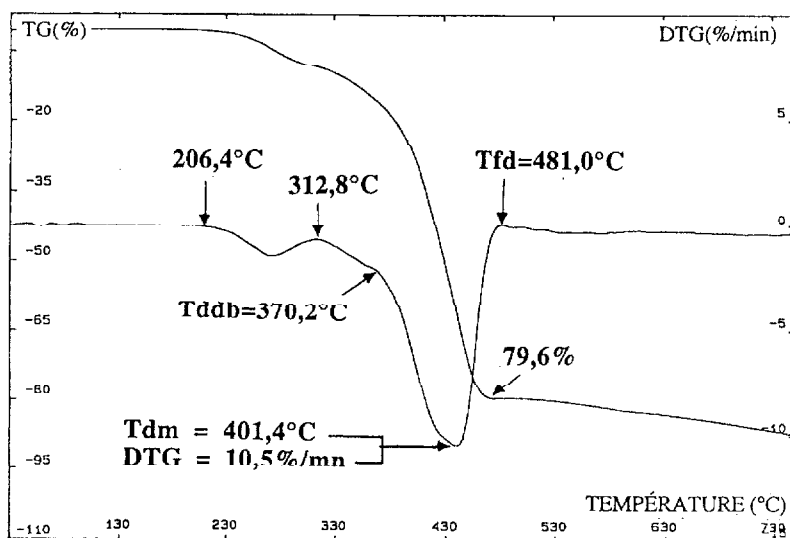


Fig. 3 Courbes de DTG (% min⁻¹) et TG (%) du mélange PS choc (70%)–PPA (15%)–PER (15%)

3ème intervalle: à partir de 481,0°C la pente de la courbe enregistrée indique une faible perte de masse que l'on pourrait attribuer globalement à la dégradation du PPA (525–876°C).

Discussion

Nous avons analysé la stabilité à la décomposition thermique, due à l'effet ignifugeant, (uniquement pour le deuxième intervalle) attribué à la dégradation du PS choc (l'étape la plus déterminante). Ainsi, nous avons étudié les paramètres suivants: la température de début de dégradation brutale (T_{ddb} en °C), la température de dégradation maximale (pic) (T_{dm} en °C), la température de fin de dégradation (T_{fd} en °C) et sa perte de poids (TG en %) ainsi que la vitesse de dégradation au maximum (DTG en % min⁻¹).

Nous avons ainsi pu constater que la mélamine a peu d'effet sur le comportement thermique du PS choc, aussi notre étude ne portera que sur les mélanges binaires PPA–PER. Les thermogrammes de la figure 4 représentent les pertes de masse relatives aux dégradations thermiques du PS choc pur et en mélange à 70% avec des rapports PPA/PER de 5,1 et 0,20.

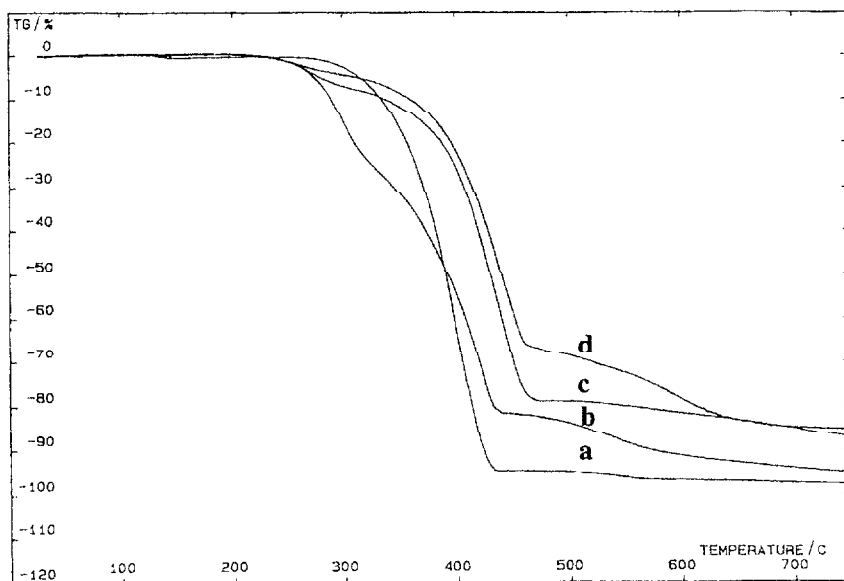


Fig. 4 Courbes de TG (%): a = PS choc (100%); b = PS choc (70%)–PPA (5%)–PER (25%); c = PS choc (70%)–PPA (15%)–PER (15%); d = PS choc (70%)–PPA (25%)–PER (5%)

La comparaison des thermogrammes des mélanges d'une part et du polymère pur d'autre part, montre une très nette amélioration de la dégradation thermique. Ce retard à la décomposition augmente dans l'ordre des rapports: 0,2, 1 et 5. Pour

une perte de masse identique, la température de décomposition augmente de façon notable. Ainsi, l'analyse thermogravimétrique seule ne permet pas de mettre en évidence l'existence d'une corrélation apparente directe entre les rapports PPA/PER correspondant d'une part aux valeurs de l'indice d'oxygène et d'autre part ceux relatifs à un retard dans la dégradation thermique où le rapport 5 apparaît comme étant légèrement plus efficace que le rapport 1.

Par rapport au matériau pur, un gain appréciable de perte de masse totale est obtenu. Il faut néanmoins noter que les décompositions thermiques du PPA et du PER, vont influencer sur cette perte de masse.

On note que sous l'influence du PPA et du PER, la température de fin de dégradation (T_{fd}) est supérieure à celle du polystyrène choc seule.

Nous avons remarqué que, dans le cas du PPA seul ou du PER seul, les températures T_{ddb} et T_{dm} sont proches de celles du PS choc seul.

En ce qui concerne le DTG, la vitesse de décomposition est plus faible pour le PS choc ignifugé uniquement par le PER seul ou pour le PPA seul.

Par contre, pour des mélanges de PPA (15 à 25%) et de PER (5 à 15%) on enregistre des températures (T_{ddb} , T_{md} et T_{fd}) relativement plus élevées que celles enregistrées avec le PS choc seul.

Analyse par spectrométrie Infra-Rouge

Le couplage ATG-IRTF, nous a permis d'effectuer des analyses instantanées et en continu des gaz émis provenant de la thermolyse des échantillons (vitesse de montée en température, $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

La figure 5 représente des spectres donnés à des temps et des températures différents pour un mélange à 70% de PS et un rapport PPA/PER de 1.

- Le spectre A correspond à la décomposition pour une température voisine de 85°C .

- Bandes $4000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$: Vibrations ν_{OH} (associée: eau liquide)

- Bandes $2400\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$: CO_2

- Bandes $2000\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$: Vibrations ν_{OH} (associée: eau gaz).

- Sur le spectre B à une température de l'ordre de 400°C , en plus des produits identifiés précédemment, on note la présence de bandes caractéristiques:

- Bandes $3100\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$: C–H aromatique (styrène)

- Bandes $2200\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$: CO

- Bandes $1000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$: C–H vinylique (styrène)

- Bandes $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$: C–H aromatique (styrène).

- Le spectre C montre, à 473°C , toujours la présence d'eau et de styrène en proportion moins importante mais par contre, une augmentation du CO_2 .

Nous avons représenté sur la figure 6, la somme des absorbances en fonction du temps appelé Gram-Schmidt. La comparaison des spectres A et B pour un mélange à 70% de PS choc et des rapports PPA/PER respectivement de 1 et de 5 permet de mettre en évidence un dégagement d'eau bien plus important avec le rapport 1 justifiant ainsi en partie, la dégradation thermique légèrement plus im-

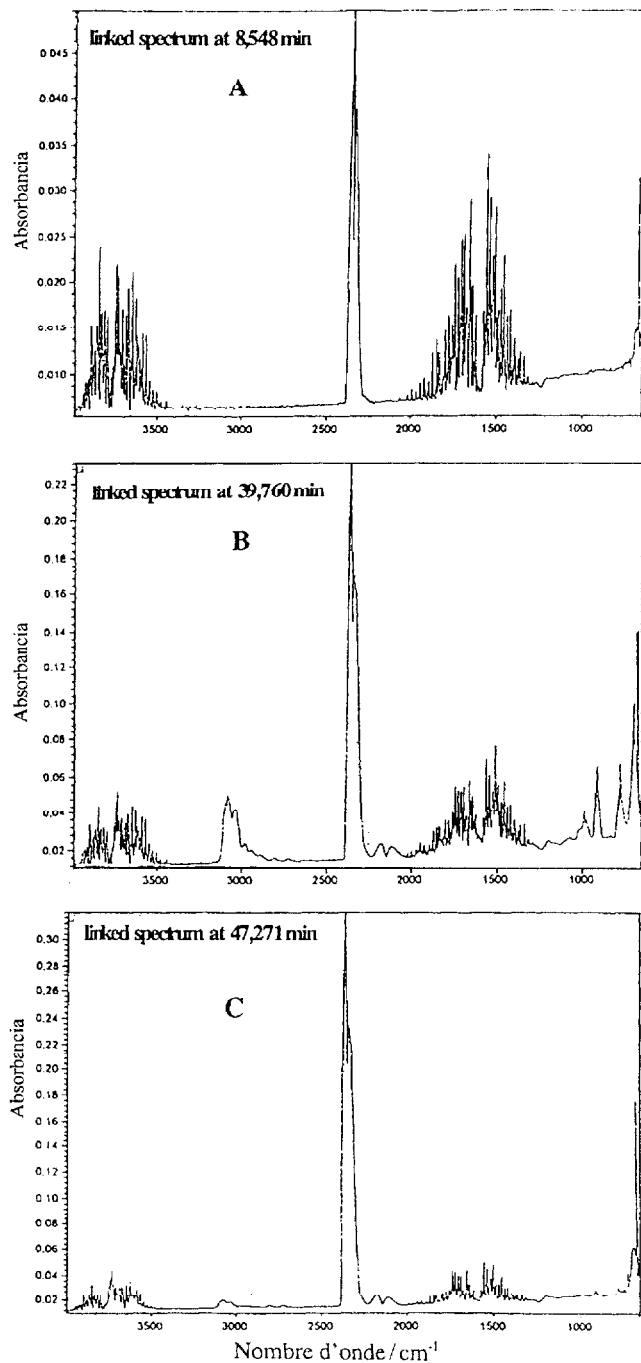


Fig. 5 Spectres IR des gaz dégagés au cours de la cinétique de décomposition du mélange: PS choc (70%)–PPA (15%)–PER (15%)

portante que nous avons constatée. Ce rapport 1 conduit donc à une plus grande estérification avec l'acide libéré au cours de la décomposition du PPA et en conséquence d'avantage d'eau produite qui va augmenter l'effet retardant de flamme. Le rapport 0,20, bien que contenant d'avantage de PER, ne correspond pas à la meilleure proportion PPA-PER pouvant conduire à une meilleure estérification, ce que confirme les faibles résultats de l'ILO.

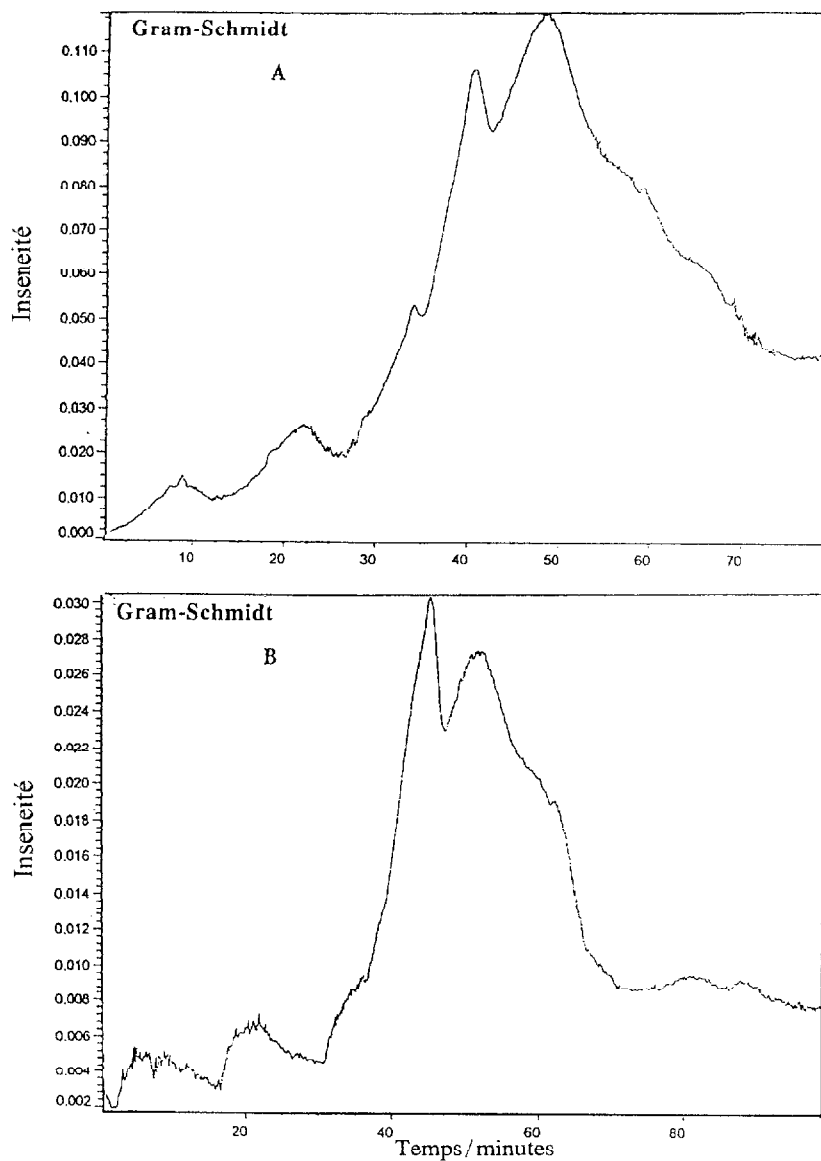


Fig. 6 Représentation du Gram-Schmidt; A: rapport PPA/PER=1; B: rapport PPA/PER=5

Ainsi, le couplage ATG-IRTF permet de mettre en évidence l'existence d'une corrélation entre la dégradation thermique et les résultats de l'ILO, qui n'apparaissait pas à la lumière des seuls résultats d'analyse thermogravimétrique.

L'enregistrement du Gram-Schmidt de la figure 6, met en évidence la présence de deux pics dus principalement à l'eau (de 5 à 22 min) mais aussi au styrène et au dioxyde de carbone en assez grande quantité (de 42 à 52 min). Ce dégagement gazeux ainsi obtenu, (principalement du dioxyde de carbone), est bien plus important avec le rapport unité (spectre A) qu'avec le rapport 5 (spectre B), près de quatre fois plus. Ce résultat est significatif d'une combustion plus complète, avec formation d'une couche carbonneuse plus intense ("char") ce que confirment les valeurs plus élevées de l'ILO.

Conclusion

La présence ou l'absence de mélamine dans le mélange, n'apporte pas d'amélioration significative du comportement au feu du polystyrène choc. De même l'influence et le rôle qu'elle peut jouer dans la dégradation thermique n'apparaît pas clairement. Aussi les études ont porté sur des mélanges PS choc, PPA, et PER.

Les résultats des mesures de l'ILO ont montré que le meilleur retardant de flamme correspondait dans l'ordre aux rapports PPA/PER de 1,5 et 0,20.

Les analyses thermogravimétriques réalisées ont mis en évidence un ralentissement de la dégradation thermique avec les rapports 5,1 et 0,20.

Le couplage ATG-IRTF a permis d'expliquer cette inversion des rapports d'influence par une perte en eau plus importante et un dégagement gazeux lui aussi bien supérieur avec le rapport 1 plutôt qu'avec le rapport 5. La production plus importante de dioxyde de carbone a pour conséquence la formation d'une couche carbonneuse plus intense améliorant ainsi l'effet retardant de flamme du mélange considéré.

L'utilisation de ces retardants, a permis de constater une diminution de perte de masse et une température de dégradation thermique accrue.

Bibliographie

- 1 Benjamin/Clarke Associates, Fire Deaths, Technomic, Lancaster, 1984.
- 2 P. W. O'Keefe, Environmental Health Perspectives, 23 (1978) 347.
- 3 H. R. Buser, H. P. Bosshardt and C. Rappe, Chemosphere, 7 (1978) 109.
- 4 H. R. Buser, Environ. Sci. Technol., 20 (1986) 404.
- 5 G. Camino, L. Costa and G. Martinasso, Polymer Degradation and Stability, 23 (1989) 359.
- 6 G. Camino, L. Costa and L. Trossarelli, Polymer Degradation and Stability, Part V, 12 (1985) 203.
- 7 G. Camino, L. Costa and L. Trossarelli, Polymer Degradation and Stability, Part VI, 12 (1985) 213.