

ETUDE ATD-ATG DU POLYETHYLENE IGNIFUGE PAR L'HYDROXYDE DE MAGNESIUM

E. Renacco, J. Kaloustian, C. Arfi, A. M. Pauli and J. Pastor

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculte de Pharmacie, 27, Bd J. Moulin, 13385 Marseille Cedex 5, France

(Reçu le 28 Septembre 1993)

Abstract

Fire resistance of polyethylene is realized by magnesium hydroxide which is distinguished from halogenated fire-proofing agents by its lower cost and its non toxicity. Magnesium hydroxide decomposed by an endothermic reaction with liberation of water, contributing to fire proofing. The sample used (Kisuma 5A-N*) is constituted from a powder (0.6–0.8 micrometre) its surface is treated by plastic material in order to ameliorate its compatibility.

We studied the thermal decomposition by DTA and TG, of mixtures constituted by polyethylene and magnesium hydroxide. A sudden decomposition began at 385°C for pure polyethylene and decomposition took place at 429°C for the mixture polyethylene–Kisuma (50–50). Incorporation of magnesium hydroxide in polyethylene increases fire resistance.

Keywords: DTA, fire resistance, polyethylene, TG

Introduction

Le polyéthylène haute densité (PEHD) présente une fusion vers 135°C et un indice d'oxygène d'environ 18, ce qui le classe parmi les polymères qui brûlent facilement dans l'air avec formation de gouttes enflammées responsables de la propagation de l'incendie. Selon le domaine d'application auquel il est destiné, il sera nécessaire de ralentir l'ignition ainsi que la vitesse de propagation de la flamme grâce à l'addition d'ignifugeants [1]. L'ignifugation du polyéthylène peut être réalisée par l'hydroxyde de magnésium qui se distingue des autres ignifugeants (dérivés halogénés) par sa non toxicité. L'hydroxyde de magnésium se décompose selon une réaction endothermique avec libération d'eau, favorisant ainsi doublement l'ignifugation [2].

L'objet de notre travail a consisté à étudier le comportement thermique des mélanges: polyéthylène haute densité – hydroxyde de magnésium, grâce aux techniques combinées d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et de Ther-

mogravimétrie (ATG). L'étude a porté tout spécialement sur des éprouvettes de polyéthylène ignifugé par du Kisuma 5A-N* (hydroxyde de magnésium à fines particules (0,6 à 0,8 micromètre) dont la surface a été traitée afin d'améliorer sa compatibilité avec les matières plastiques).

Appareillage – Matériel

– Appareil d'analyse thermique combinée TG-DTA 92 (SETARAM), chauffage à 2 deg/min, thermocouple platine, creusets en platine, produit de référence inerte kaolin, circulation d'air 0,5 l/h.

– Hydroxyde de magnésium en poudre (Société des Produits Chimiques Alumineux – Septèmes les Vallons, France) – dosage : 41,0% de Mg, théorie 41,7%.

– Kisuma 5A-N* en poudre (Kyowa Chemical Company's – Japon) dosage: 40,7% de Mg.

– Les mélanges en poudre polyéthylène haute densité – Kisuma sont passés dans une extrudeuse, suivie d'une granulation, puis moulés sous forme de plaque. Les éprouvettes ont été réalisées à BP-Chemicals – Lavera France :

*PEHD	granulé	0% de Mg
	plaque	0% de Mg
*Mélange A	granulé	3.40% de Mg
*Mélange B	granulé	8.80% de Mg
	plaque	8.71% de Mg
*Mélange C	plaque	18.0% de Mg

Les mélanges A, B et C contiennent théoriquement 10, 30 et 50% de Kisuma 5A-N*.

Partie expérimentale

– L'hydroxyde de magnésium

L'hydroxyde de magnésium est caractérisé en ATD par la présence d'un pic endothermique de décomposition correspondant à la deshydratation à 376°C et en ATG par une perte de poids de 25,5% entre 306°C et 412°C (fig. 1). On constate une bonne analogie entre la courbe d'ATG (TG), la courbe dérivée de l'ATG (DTG), la courbe d'ATD (HEAT FLOW) et la courbe dérivée de l'ATD

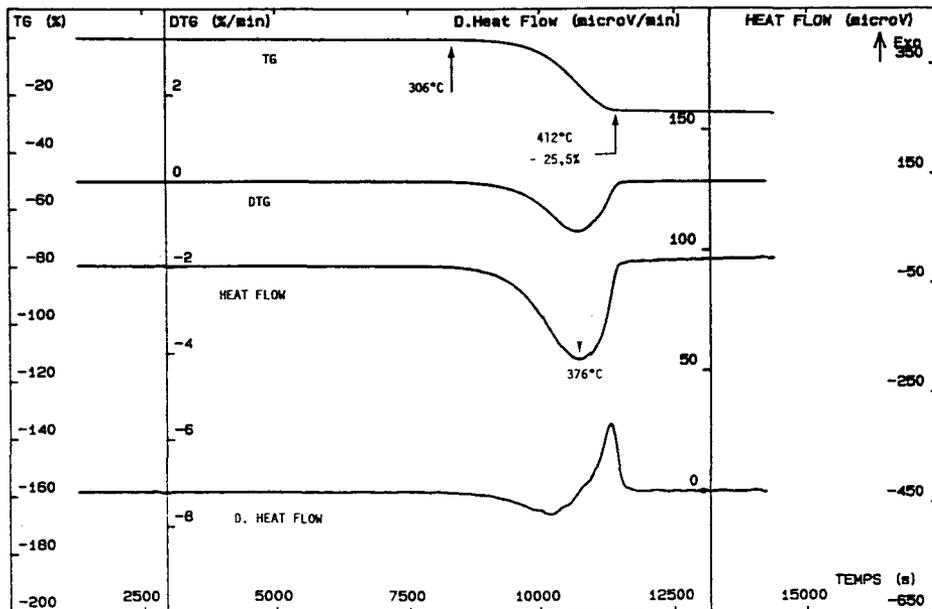


Fig. 1 Courbe TG-DTA de l'hydroxyde de magnésium

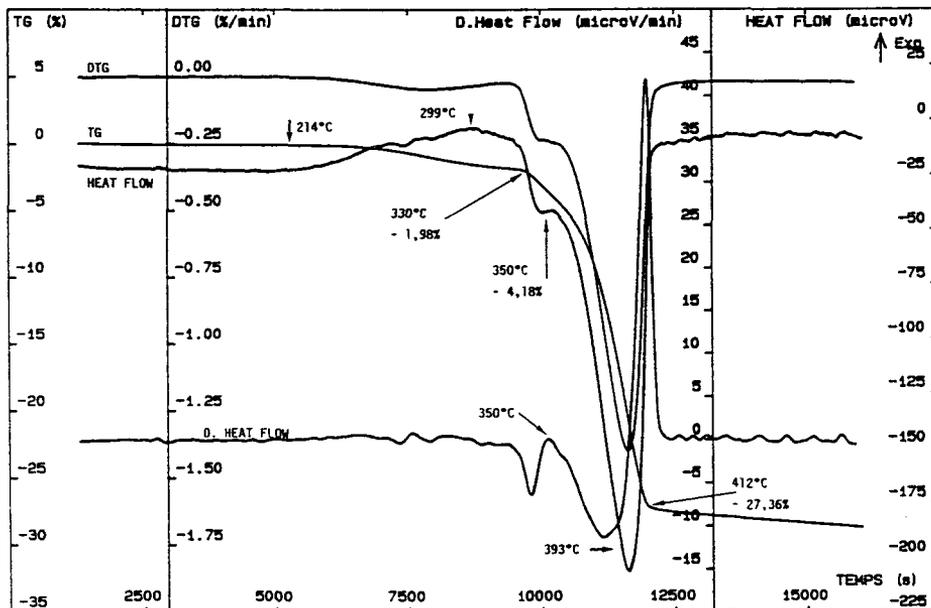


Fig. 2 Courbe TG-DTA du Kisuma SA-N*

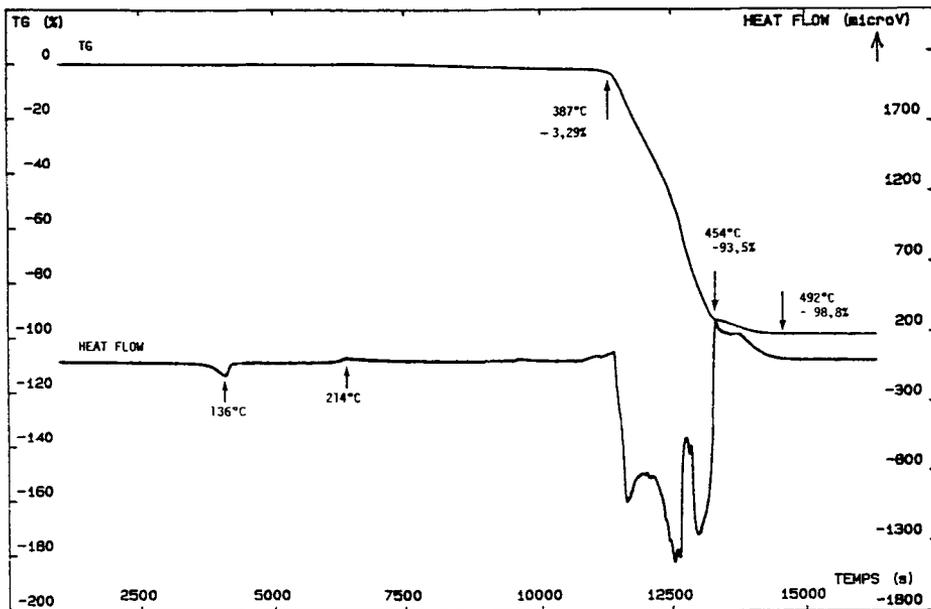


Fig. 3 Courbe TG-DTA du polyéthylène haute densité

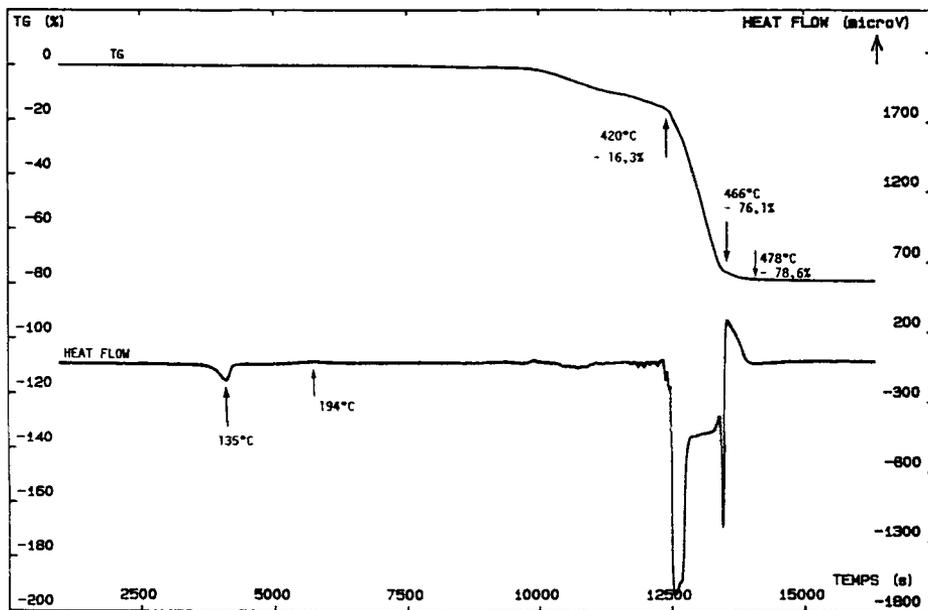


Fig. 4 Courbe TG-DTA du mélange B (plaque)

(D. Heat Flow); les pertes de poids sont indiquées en %. Les résultats de trois essais sont reproduits dans le tableau 1.

Tableau 1 Résultats TG-DTA de l'hydroxyde de magnésium

Essais	Prise d'essai / mg	Pic endothermique de décomposition			
		Début / °C	Maximum / °C	Fin / °C	
					%
1	28.5	298	372	402	26.3
2	34.8	307	371	404	24.6
3	51.5	306	376	412	25.5
	moyenne	304	373	406	25.5

*Le Kisuma 5A-N**

Le Kisuma (constitué d'hydroxyde de magnésium et d'additifs) présente également en ATD un pic endothermique de décomposition (dû à l'hydroxyde de magnésium), mais précédé par un épaulement et un petit pic exothermique qui pourraient être attribués aux additifs (fig. 2).

La température de l'épaulement est déterminée à partir de la courbe dérivée de l'ATD. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

Le polyéthylène haute densité

Le polyéthylène haute densité (granulé) présente un pic endothermique de fusion à 136°C, un petit pic d'oxydation à 214°C, une décomposition endothermique brutale débutant à 387°C, suivie d'un pic exothermique à 454°C et une fin de combustion (retour à la ligne de base) à 492°C (fig. 3). Les résultats des cinq essais effectués sur les échantillons de granulé et de plaque sont présentés dans le tableau 3.

Les éprouvettes de polyéthylène -- Kisuma

Un essai effectué sur le mélange C (plaque) est représenté par la figure 4 et montre une grande analogie avec la courbe du polyéthylène seul avec cependant:

- une élévation de la température de début du pic endothermique de décomposition (420°C au lieu de 387°C).
- un abaissement de la température de fin de combustion (478°C au lieu de 492°C).

Tableau 2 Résultats TG-DTA du Kisuma 5A-N*

Essais	Prise d'essai / mg	Petit pic exothermique			Pic endothermique					
		Début / °C	Maximum / °C	Fin / %	Epaulement / °C	Maximum / °C	Fin / °C			
1	10.2	183	255	323	2.40	346	4.95	376	392	28.0
2	19.8	195	282	333	2.84	355	6.26	383	398	28.9
3	38.9	201	299	332	2.52	353	5.57	390	409	27.6
4	45.7	214	299	330	1.98	350	4.18	393	412	27.4
moyenne		198	284	330	2.44	351	5.24	385	403	28.0

Tableau 3 Résultats TG-DTA du polyéthylène haute densité (essais 1 et 2 : granulé, 3 à 5 : plaque)

Essais	Prise d'essai / mg	Pic endo fusion / °C	Petit pic exo d'oxydation / °C	Début du pic endo de décomposition /		Dernier pic exo /		Fin de combustion /	
				°C	%	°C	%	°C	%
1	24.8	136	214	387	3.29	454	93.5	492	98.8
2	25.1	135	216	393	2.30	454	94.4	486	99.1
3	19.8	136	209	383	6.24	449	90.6	492	98.1
4	23.7	135	205	380	5.46	460	91.9	492	98.9
5	26.6	136	198	383	9.57	456	92.0	490	98.1
moyenne		136	208	385	5.37	455	92.5	490	98.6

Tableau 4 Résultats TG-DTA des éprouvettes de polyéthylène - Kisuma 5A-N*

Echantillon	Essais	Prise d'essai / mg	Pic endo fusion / °C	Petit pic exo d'oxydation / °C	Début du pic endo de		Dernier		Fin de	
					décomposition / °C	%	pic exo / °C	%	combustion / °C	%
Mélange A granulé	1	26.4	136	202	405	13.6	462	89.4	479	93.5
Mélange B granulé	2	35.7	136	196	416	13.2	466	74.8	476	77.4
Mélange B plaque	3	33.4	136	196	417	16.1	465	73.7	475	76.6
Mélange B plaque	4	38.9	135	194	420	16.3	465	76.1	478	78.6
moyenne des essais			136	195	418	15.2	465	74.9	476	77.5
Mélange C plaque	5	23.1	133	193	430	27.1	466	66.0	479	68.0
Mélange C plaque	6	23.0	133	192	428	28.3	461	63.3	480	66.6
moyenne des essais			133	193	429	27.7	463	64.7	480	67.3

Les résultats des six essais effectués sur les éprouvettes sont dans le tableau 4. On constate que le début de décomposition endothermique du polyéthylène est retardé respectivement de 385 à 405°C (mélange A) puis à 418°C (mélange B) et enfin à 429°C (mélange C). Ceci pourrait constituer une indication sur la teneur en hydroxyde de magnésium. En effet, ce produit, utilisé comme ignifugeant pourrait retarder la décomposition brutale du polyéthylène haute densité.

Conclusion

Par analyse thermique combinée ATD et ATG, on observe un retard à la décomposition brutale du polyéthylène haute densité lorsqu'il est additionné d'hydroxyde de magnésium (ignifugeant non toxique).

* * *

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de Valorisation de la Recherche (Marseille) pour l'octroi d'Aides aux Projets d'Innovation de l'Enseignement Supérieur ainsi que F. Vichos et A. C. Trillat, étudiantes de la M. S. T. des Méthodes et Valorisation de la Chimie Fine qui ont participé à ce travail. Ils remercient de même le laboratoire des polyoléfinés de la société BP Chemicals pour la réalisation des échantillons.

Bibliographie

- 1 J. Bost, "Matières Plastiques – Chimie, Application", Ed. Technique Documentation, Paris 1980.
- 2 P. R. Hornsby et C. L. Watson, *Plastics and rubber processing and application*, 11 (1989) 45.

Zusammenfassung — Die Entflammungsverzögerung bei Polyethylen wird mittels Magnesiumhydroxid erreicht, welches sich von halogenierten Flammenschutzmitteln durch seine geringeren Kosten und seine Atoxizität unterscheidet. Magnesiumhydroxid wird in einer endothermen Reaktion unter Freisetzung von Wasser zersetzt, was zur Erhöhung des Flammenschutzes beiträgt. Die verwendete Probe (Kisuma 5A-N*) wird durch ein Pulver (0.6–0.8 Mikrometer) gebildet, dessen Oberfläche zur Steigerung der Verträglichkeit mit Kunststoffmaterialien vorbehandelt wurde.

Mittels DTA und TG untersuchten wir die thermische Zersetzung von Gemischen aus Polyethylen und Magnesiumhydroxid. Bei reinem Polyethylen setzte bei 385°C eine plötzliche Zersetzung ein und für das Polyethylen-Kisuma-Gemisch (50–50%) erfolgt die Zersetzung bei 429°C. Die Beimischung von Magnesiumhydroxid zu Polyethylen erhöht dessen Feuerbeständigkeit.