

## **DEGRADATION THERMIQUE D'UN POLYSTYRENE CHOC IGNIFUGE PAR UN MELANGE INTUMESCENT**

*L. El Watik<sup>1,2</sup>, Y. Claire<sup>3\*</sup>, H. Zineddine<sup>2</sup>, C. Rossi<sup>3</sup>, J.  
Kaloustian<sup>4</sup>, M. Sergent<sup>5</sup> et A. Périchaud<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Unité de Chimie de l'Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Moulay Ismaël, BP 509, Boutalamine Errachidia

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie Physique Appliqué, Faculté des Sciences, Université Moulay Ismaël Zitoune Route d'El Hajeb Méknès, Royaume du Maroc

<sup>3</sup>Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Provence, 3, Place V. Hugo 13331 Marseille Cedex 3

<sup>4</sup>Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, Université de la Méditerranée 27, Boulevard J. Moulin, 13385 Marseille

<sup>5</sup>Laboratoire de Méthodologie de la Recherche Expérimentale, Université Marseille 3, Avenue Escadrille Normandie Niemen, 13013 Marseille, France

(Reçu 21 Novembre, 1998)

### **Abstract**

The study of the thermal degradation of the fireproof polystyrene–butadiene copolymer by an intumescent system: ammonium polyphosphate (APP)–pentaerythritol (PER)–talc (TAL), was done through an experimental process. Thermogravimetry under air sweeping was used. We observed for the degradation rate of the mixture with fireproofing agents, in the field of 20 to 50% mass loss, a better linear increasing when this mixture contains more TAL and the ratio APP/PER is smaller.

**Keywords:** fire retardant, intumescent system, styrene–butadiene copolymer, thermogravimetry

### **Introduction**

Des études effectuées au laboratoire [1], ont permis d'aboutir à l'optimisation d'un copolymère styrène–butadiène (HIPS) avec un mélange intumescent, polyphosphate d'ammonium–pentaérythritol–mélamine, pour une meilleure résistance au feu.

L'importance de l'association polyphosphate d'ammonium (PPA)–pentaérythritol (PER), a été démontrée [2]. Par contre, les résultats obtenus ont mis en évidence d'une part le faible rôle joué par la mélamine, agent gonflant, comme retardateur de flamme, le polyphosphate d'ammonium étant en effet lui-même déjà un agent gonflant qui libère de l'ammoniac et d'autre part, la présence de cyanure dans les gaz

---

\* L' auteur, à qui la correspondance doit être adressée.

produits par l'inflammation [3]. Ces considérations nous ont amené à utiliser le talc en remplacement de la mélamine rendue responsable de la production de la plus grande quantité de cyanure. Selon certains auteurs [4] en effet, la réaction qui se produit entre le talc et le polyphosphate d'ammonium au-dessus de 350°C empêche la volatilisation de l'acide polyphosphorique et accroît le pourcentage de résidus solides thermiquement stables. Ces travaux ont montré que l'interaction polyphosphate d'ammonium–talc favorisait l'homogénéité de la croûte carbonneuse formée lors de la combustion du polyamide 6 auquel ils étaient associés [4].

Notre travail a consisté à étudier la dégradation thermique par analyse thermogravimétrique (ATG) du mélange intumescent: copolymère styrène–butadiène–polyphosphate d'ammonium–pentaérythritol–talc. Un plan d'expérimentation permettant de suivre le comportement du polymère en fonction de la composition et de la vitesse de décomposition a été mis au point dans le but d'obtenir une optimisation de la formulation à partir de résultats de mesures d'indice limite d'oxygène qui seront déterminés ultérieurement.

## Appareillage – Mode opératoire

### *Produits utilisés*

– Le copolymère styrène–butadiène ou polystyrène choc est un high impact polystyrène (HIPS), Lacryène\*70 de la société Elf Atochem: Transition vitreuse: 96°C (déterminées par DSC), soluble dans le THF et l'acétone. Les masses moléculaires en nombre et en masse sont respectivement:  $M_n=46\ 000$  et  $M_w=160\ 000$ .

– Le pentaérythritol de la société Acros a une masse moléculaire de 136,15 g mol<sup>-1</sup>. Le point de fusion déterminé par ATD est de 195°C, l'indice de réfraction à 20°C est de 1,548 et enfin il est soluble dans l'eau.

– Le polyphosphate d'ammonium (Hostaflam\*AP 422) de la société Hoechst, a une température de décomposition supérieure à 275°C, l'indice de réfraction à 20°C est 1,459 et la solubilité dans l'eau d'au maximum 0,5% en masse.

– Le talc de la société Acros, a une masse moléculaire de 379,29 g mol<sup>-1</sup>, la température de fusion est de 800°C et la dimension des particules est de l'ordre de 9 µm.

### *ATG*

L'appareillage utilisé est un Setaram TGA 92, les creusets échantillon et référence sont en alumine. Les expériences ont été réalisées sous un débit d'air comprimé de 20 ml min<sup>-1</sup> dans le domaine d'étude 30–600°C. La programmation de température est égale à 10°C min<sup>-1</sup>.

## Détermination du domaine d'étude

### *Choix du polymère à ignifuger*

Plusieurs critères nous ont permis de sélectionner le polystyrène choc. Il est l'un des polymères les plus couramment utilisés (ameublement, emballages, élec-

troménager...). La diminution de son inflammabilité (cassure du cycle de combustion à plusieurs niveaux) est un problème qui se pose avec acuité.

#### *Détermination du système intumescent*

Un tel système est constitué par l'association de trois espèces chimiques:

- un acide inorganique non volatil libre ou formé au cours de la combustion et qui amorce le début d'une première série de réactions (par exemple la déshydratation du composé hydrocarboné).
- un composé polyhydroxylé riche en carbone et capable de se déshydrater par estérification sous l'action de l'acide.
- une molécule qui joue le rôle d'agent gonflant (en libérant de grandes quantités de gaz non combustibles). Pour notre part, nous avons remplacé cet adjuvant par le talc qui pourrait jouer le rôle d'agent vitrifiant à la surface du matériau [4].

Le système intumescent que l'on a choisi d'étudier est donc constitué du mélange ternaire: polyphosphate d'ammonium (PPA), pentaérythritol (PER), talc (TAL). Le mode d'action d'un tel système correspond à une décomposition sous l'effet de la chaleur, avec formation d'une couche carbonneuse ('char') qui devrait protéger la surface du polymère en ralentissant la diffusion de l'oxygène et donc de la chaleur vers le polymère.

Le choix de ce système s'est fait sur la base d'un certain nombre de critères généraux relatifs à la définition d'un ignifugeant idéal et à son mode d'action tel que: stabilité jusqu'à la température de dégradation du polymère, compatibilité avec le polymère, pas de détérioration des propriétés physicochimiques du polymère, induction des effets de synergie.

#### *Mécanisme de décomposition du système intumescent*

La décomposition thermique d'un tel système s'effectue en deux étapes:

- la première commence vers 210°C avec formation de liaisons esters entre le PPA et le PER. Cette estérification s'accompagne d'une élimination d'eau et d'ammoniac.
- la deuxième commence vers 290°C avec l'apparition du comportement intumescent. Les macromolécules formées lors de l'étape précédente se dégradent pour donner un résidu carbonneux [5] qui est ensuite gonflé par les produits volatils libérés vers 300°C.

### **Elaboration de la stratégie expérimentale**

La formulation des mélanges polymère – retardateur de flamme dépend encore trop souvent du savoir faire de chacun. En effet, cette méthode permet d'obtenir un maximum d'informations sur le comportement du système étudié en réalisant un minimum d'expériences.

On peut ainsi:

- déterminer l'évolution d'une réponse observée dans tout le domaine expérimental, en fonction de la variation de la composition du système ignifugé étudié;
- essayer d'accroître l'efficacité d'un tel système en déterminant la formulation susceptible de fournir les réponses optimales;
- définir les effets de synergie et d'antagonisme (interactions) entre les différents constituants.

### *Préparation de la stratégie expérimentale*

Dans le cas considéré, la stratégie expérimentale est appliquée dans le but final d'une étude de formulation d'un mélange qui doit intégrer l'étude que nous avons menée.

On doit définir:

- le système intumescent utilisé (nombre, nature, proportions des constituants),
- le polymère étudié,
- les contraintes individuelles et relationnelles qui sont imposées au système étudié.

On mentionne que:

$$\sum (\% \text{ relatifs des constituants du mélange}) = 100$$

$$0 \leq \% \text{ relatif de chaque constituant} \leq 100$$

A partir d'études antérieures réalisées au laboratoire [6] et de celles menées par Camino [7, 8] on a pu définir un certain nombre de contraintes individuelles et relationnelles à respecter:

- les quantités de charges introduites dans le polystyrène ne doivent pas dépasser 30% (en masse), afin d'éviter la perte des propriétés mécaniques du polymère [7]. Des raisons économiques relatives aux coûts peuvent également être évoquées.
- A moins de 15% de charge l'action ignifugeante s'avère insuffisante.

Ainsi, les contraintes individuelles de départ sont fixées:

$$\begin{aligned} \text{Polystyrène choc} &= 70\%, \\ 10\% &\leq \text{Polyphosphate d'Ammonium} \leq 20\%, \\ 10\% &\leq \text{Pentaérythritol} \leq 20\%, \\ 0\% &\leq \text{Talc} \leq 10\%. \end{aligned}$$

De plus, on pose les contraintes relationnelles suivantes:

$$0,5 \leq \text{Polyphosphate d'Ammonium/Pentaérythritol} \leq 1,5$$

Toutes ces contraintes définissent le domaine d'intérêt expérimental. Afin d'analyser le comportement thermique du polymère ignifugé, nous avons examiné plusieurs réponses. Deux types de réponses ont été pris en considération:

– étude des températures de dégradation dans le domaine de 20 à 50% de perte de masse (TG) en fonction de la composition des mélanges. A chaque valeur de TG correspond une température ( $T^{\circ}\text{C}$ ) qui correspond à la température de dégradation.

– étude de la vitesse de dégradation dans l'intervalle de 20 à 50% de perte de masse. La dérivée de la perte de masse, (DTG), exprimée en  $\% \text{ min}^{-1}$ , représente cette vitesse de dégradation.

### *Construction du plan d'expérimentation*

Les expériences à réaliser sont choisies de telle façon que le modèle mathématique établi représente bien tout le domaine expérimental et tienne parfaitement compte des contraintes individuelles et relationnelles imposées au système.

On utilisera un modèle mathématique pour représenter les réponses dans le domaine expérimental considéré. Généralement, des modèles polynomiaux sont utilisés. Pour estimer les coefficients du modèle, on choisira une stratégie expérimentale bien adaptée au modèle choisi. Dans le cas des mélanges sans contrainte, lorsque le domaine expérimental forme un simplexe, les modèles mathématiques le plus communément utilisés sont les réseaux simplexes de Scheffé [9].

Mais dans le cadre de notre étude, (dégradation thermique d'un polystyrène ignifugé), le domaine expérimental précédemment défini n'est pas un simplexe, mais un polygone irrégulier à 4 côtés. Cependant, sa simplicité permet tout de même d'appliquer ces réseaux et on pose comme principe que le modèle polynomial est un modèle cubique. En fait, les modèles mathématiques utilisés pour notre étude sont les réseaux simplexes centrés de Scheffé. Ils correspondent à un modèle empirique polynomial réduit ne contenant que des termes produits [10]. Le modèle appliqué pour notre étude est formé de 12 points. La matrice expérimentale correspondante

**Tableau 1** Plan d'expérimentation, pourcentage de chaque constituant

No. expérience	PS choc	PPA	PER	TAL
1	70,0	18,0	12,0	0,0
2	70,0	15,0	10,0	5,0
3	70,0	10,0	20,0	0,0
4	70,0	10,0	10,0	10,0
5	70,0	10,0	15,0	5,0
6	70,0	14,0	16,0	0,0
7	70,0	12,5	10,0	7,5
8	70,0	16,5	11,0	2,5
9	70,0	13,3	13,0	3,8
10	70,0	11,8	16,0	2,2
11	70,0	11,4	12,0	6,6
12	70,0	15,6	12,7	1,7

est une matrice simplexe centrée à 4 constituants. Elle contient autant de points que le polynôme possède de termes.

Ces 12 points sont disposés suivant un plan d'expérimentation décrit ci-dessous, où chaque valeur représente le pourcentage relatif massique de chaque constituant dans les différents mélanges en tenant compte des contraintes individuelles et relationnelles imposées au système. Les points expérimentaux sont ainsi répartis dans le domaine:

- 4 points situés aux extrémités du domaine expérimental (expériences 1, 2, 3, 4),
- 4 points situés au milieu des arêtes (expériences 5, 6, 7, 8),
- 3 points situés au centre de gravité des 3 triangles définis par 2 arêtes contiguës et le segment de droite joignant les milieux de ces deux arêtes (expériences 10, 11, 12),
- 1 point situé au centre de gravité du domaine expérimental (expérience 9).

Ce plan d'expérimentation représente ainsi la composition des 12 premiers mélanges à réaliser pour couvrir l'ensemble du domaine expérimental (Tableau 1).

Les expériences peuvent être réalisées dans un ordre aléatoire, mais il est indispensable de prendre une expérience bien représentative du domaine. Pour ce faire, nous avons choisi d'effectuer une série de 5 analyses sur le centre de gravité du domaine (expérience 9).

## Analyse des résultats

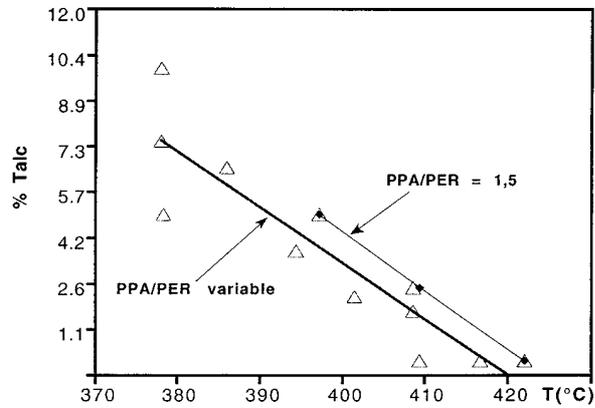
En ATG, nous avons choisi de mesurer deux types de réponses:

- une première série de réponses traduit l'influence de la composition chimique des différents systèmes sur la température de décomposition. Ces réponses visualisent la distribution des différents mélanges en fonction de la température et de la perte de masse identique.

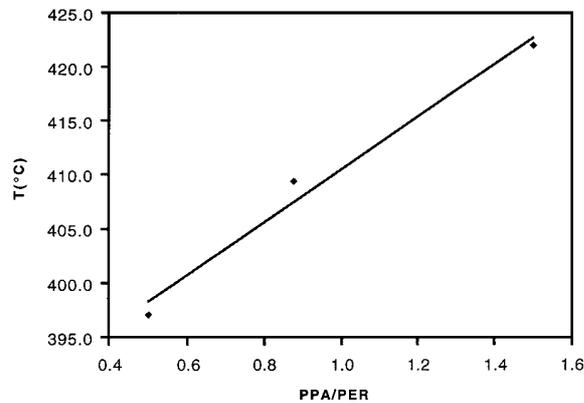
- une deuxième série de réponses traduit l'influence de la composition chimique sur la régularité de la dégradation. Ces réponses étudient les vitesses de dégradation (DTG en  $\% \text{ min}^{-1}$ ) des différents systèmes suivant les pertes de masse (en %).

La première série de réponses met en évidence (entre 20 et 50% de perte de masse) une répartition hétérogène des mélanges. A perte de masse identique, on distingue trois types de comportements significatifs; ainsi, pour 30% de perte de masse on observe:

- des mélanges qui ont des températures de dégradation relativement basses comprises entre 380–390°C,
- des mélanges qui ont des températures de dégradation légèrement plus élevées dans le domaine 410–430°C,
- des mélanges intermédiaires que l'on peut situer dans l'intervalle 390–410°C.



**Fig. 1** Température de dégradation correspondant à 30% de perte de masse en fonction de la teneur en talc



**Fig. 2** Variation de la température de dégradation en fonction du rapport PPA/PER pour une perte de masse de 30% en l'absence de talc

Cette distribution groupée nous a amené à étudier, pour des pertes de masse constantes, les variations des différents facteurs directement liés à la dégradation thermique.

Sur la Fig. 1, pour une perte de masse constante de 30%, on remarque une décroissance linéaire de la température de dégradation en fonction du pourcentage en talc pour les différents systèmes étudiés. Avec un rapport PPA/PER constant de 1,5 et également pour une perte de masse identique de 30%, la Fig. 1 confirme aussi la décroissance linéaire de la température de dégradation, en fonction de l'augmentation de la teneur en talc. Ainsi, quelque soit le rapport PPA/PER, l'influence de la proportion en talc semble jouer un rôle prépondérant dans la dégradation et ce résultat est justifié par la bonne valeur du coefficient de régression linéaire (0,914) de la courbe  $T=f(\% \text{ talc})$ .

A l'inverse, pour un pourcentage en talc nul et pour une même perte de masse de 30%, la Fig. 2 montre que la température de dégradation croît au contraire linéairement (coefficient de régression 0.973) en fonction de l'augmentation du rapport PPA/PER et donc en fonction d'une diminution de la proportion en PER.

Ces résultats indiquent nettement l'influence du pourcentage de PER sur la réaction d'estérification PPA-PER, avec ou sans talc, responsables de la variation de la température de dégradation ainsi que de la vitesse de dégradation.

Les Figures 1 et 2 indiquent une action antagoniste, sur la température de dégradation du copolymère ignifugé, liée à l'accroissement de la proportion en talc ainsi qu'à la valeur du rapport PPA/PER.

On notera en outre que les températures de dégradation les plus faibles (380°C) sont relatives aux valeurs les plus importantes du pourcentage en talc (5; 7,5; 10%).

La Fig. 3 montre que, sans talc, la vitesse de dégradation (DTG) est une fonction linéaire croissante de la perte de masse TG. La pente de droite obtenue est plus

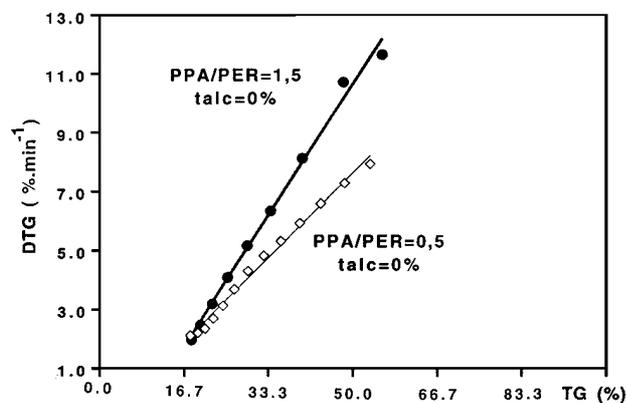


Fig. 3 Influence du rapport PPA/PER sur la vitesse de dégradation du copolymère styrène-butadiène

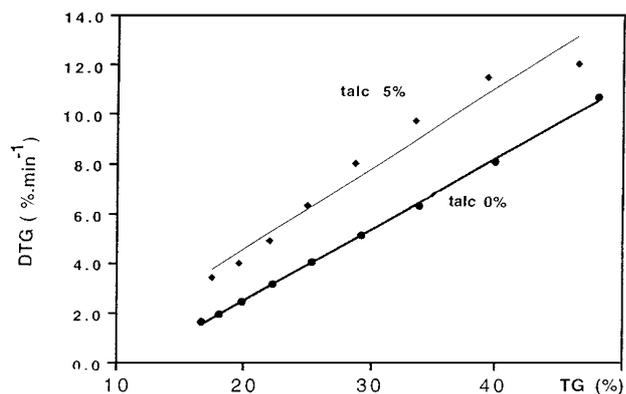


Fig. 4 Influence du talc sur la vitesse de dégradation du copolymère styrène-butadiène pour un rapport PPA/PER constant égal à 1,5

élevée avec le rapport PPA/PER de 1,5 qu'avec le rapport 0,5 pour une même perte de masse. Non seulement la vitesse de dégradation est plus rapide, mais également la variation de DTG est inversement proportionnelle à la proportion de PER dans le mélange. Ce résultat traduit l'influence de la réaction d'estérification sur la dégradation qui, pour une perte de masse identique, augmente non seulement la température de cette dégradation mais également la vitesse de cette dégradation liées probablement à une perte d'eau plus conséquente.

Pour un rapport PPA/PER=1,5, la présence de talc augmente de manière significative la vitesse de dégradation du polymère ignifugé (Fig. 4). Ainsi pour une perte de masse constante de 37,5%, on a par exemple  $DTG=7,2\% \text{ min}^{-1}$  pour 0% de talc alors que l'on a  $DTG=10,1\% \text{ min}^{-1}$  pour 5% de talc.

La Fig. 5 indique, pour un rapport PPA/PER de 1,2 une même tendance de variation du DTG en fonction du pourcentage de talc mais ici les valeurs sont plus faibles: c'est ainsi que l'on a  $6,0\% \text{ min}^{-1}$  et  $7,5\% \text{ min}^{-1}$  pour respectivement 1,7 et

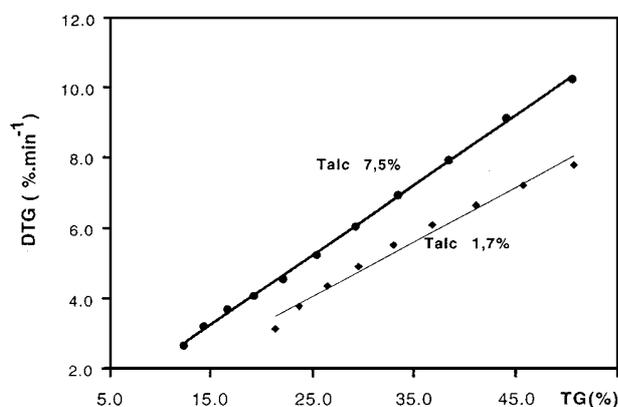


Fig. 5 Influence du talc sur la vitesse de dégradation du copolymère styrène-butadiène pour un rapport PPA/PER=1,2

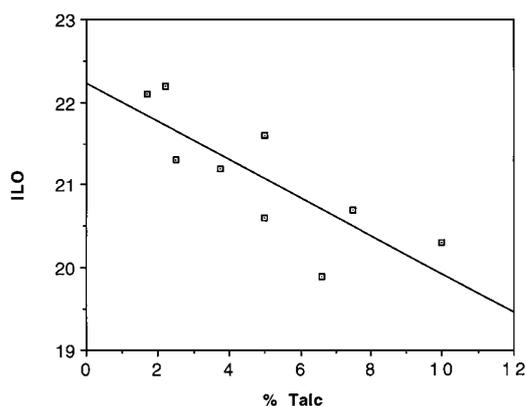


Fig. 6 Variation de l'Indice Limite d'Oxygène (ILO) en fonction de la teneur en talc

7,7% de talc. L'antagonisme pourcentage de talc rapport PPA/PER semble pouvoir s'appliquer également à la variation du DTG. Les mesures des Indices Limites d'Oxygène (ILO), Tableau 1, effectuées sur des échantillons de même composition, de dimension 100×5×2 mm, n'ont pas donné les résultats escomptés. En effet, si les valeurs obtenues sont supérieures à celle du copolymère pur étudié seul, (17,8), elles ne montrent pas par contre, un réel effet retard à l'inflammation. La présence de talc, qui participe à la formation d'une couche carbonneuse vitreuse, n'augmente pas de manière significative la valeur de l'ILO ce qui nous autorise à en déduire que le talc joue un rôle de retardant de flamme peu efficace pour le copolymère styrène-butadiène et ce résultat ne confirme pas les excellentes valeurs obtenues [4].

On a pu constater, Fig. 6, que la représentation graphique des valeurs de l'ILO en fonction du pourcentage en talc se répartissaient sensiblement de part et d'autre d'une droite.

### Bibliographie

- 1 L. El Watik, P. Antonetti, Y. Claire, H. Zineddine, J. Kaloustian, C. Rossi and A. Périchaud, *J. Therm. Anal. Cal.*, 53 (1998) 297.
- 2 G. Camino, L. Costa and L. Trossarelli, *Polym. Degrad. Stab.*, 6 (1984) 243.
- 3 L. El Watik, H. Zineddine, E. Gaudin, C. Rossi, Y. Claire, J. Kaloustian and A. Périchaud, *Symp. International sur L'Environnement. Kénitra, Maroc, 24–25 Avril 1997.*
- 4 S. V. Levchik, G. F. Levchik, G. Camino and L. Costa, *J. Fire Sc.*, 13 (1995) 43.
- 5 G. Camino, L. Costa, G. Clouet, J. Brossas, M. Bert and A. Guyot, *Polym. Degrad. Stab.*, 6 (1984) 105 and 177.
- 6 E. Gaudin, L. El Watik, C. Rossi, Y. Claire, H. Zineddine, J. Kaloustian and A. Périchaud, In: *Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence.* Royal Society of Chemistry. (Eds.), G. Camino, M. Le Bras, S. Bourbigot and R. Delobel. Cambridge, 1998.
- 7 G. Camino, L. Costa and G. Martinasso, *Polym. Degrad. Stab.*, 23 (1989) 359.
- 8 G. Camino, L. Costa and L. Trossarelli, *Polym. Degrad. Stab.*, 12 (1985) 213.
- 9 H. Scheffe, *J. Roy. Statist. Soc.*, (1958) 13 and 344.
- 10 J. A. Cornell, *Experiments with mixtures*, Wiley, 1990.