



Développement de matériaux composites à résistance et réaction au feu améliorée pour application dans le nautisme

Léa Floch

► To cite this version:

Léa Floch. Développement de matériaux composites à résistance et réaction au feu améliorée pour application dans le nautisme. Matériaux. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2021. Français. NNT: 2021EMAL0003 . tel-03880187

HAL Id: tel-03880187

<https://theses.hal.science/tel-03880187>

Submitted on 1 Dec 2022

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.

THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES D'ALÈS (IMT MINES ALÈS)

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité Propre de Recherche, Polymères Composites Hybrides, IMT Mines Alès

Développement de matériaux composites à résistance et réaction au feu améliorée pour application dans le nautisme

Présentée par Léa FLOCH

Le 2 juillet 2021

Sous la direction des Professeurs Didier Perrin, Laurent Ferry et Patrick Ienny

Devant le jury composé de :

Patrick IENNY, Professeur, IMT Mines Alès

Marianne COCHEZ, Professeur, Université de Lorraine

Serge BOURBIGOT, Professeur, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Khaled CHETEHOUNA, Professeur, INSA Centre Val de Loire

André CHRYSOCHOOS, Professeur, Université de Montpellier

Didier PERRIN, Professeur, IMT Mines Alès

Laurent FERRY, Professeur, IMT Mines Alès

Edouard WALDURA, Chef de projet, société iXBlue

Pierre VIGNON, Chef de projet, société iXBlue

Président du jury

Rapporteuse

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Invité

Invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER



*« Un pessimiste voit la difficulté dans toutes les opportunités,
un optimiste voit l'opportunité dans chaque difficulté »*

Winston Churchill

Remerciement

En premier lieu, je tiens à remercier Serge Bourbigot et Marianne Cochez pour avoir accepté d'évaluer mon manuscrit de thèse en qualité de rapporteurs. Je tiens également à remercier Khaled Chetehouna et André Chrysochoos pour avoir examiné mon manuscrit. Je remercie Patrick Ienny pour avoir présidé mon jury de thèse. Je remercie chaque membre de ce jury pour nos échanges durant la soutenance.

Un énorme merci à mon encadrement qui m'ont supportée tout au long de ce marathon. Didier, à nos innombrables discussions sur la thèse, la musique et la couture dans ton bureau. Tu as su trouver les mots dans mes périodes de doute et me soutenir pour arriver à bout de ce doctorat avec « une approche séquentielle ». J'en profite pour remercier Sylvie pour avoir pris le temps de discuter avec moi à chaque fois que je venais me vider la tête dans le magasin Bastide Tissus à Alès. Laurent, merci à toi pour avoir répondu à mes milliards de questions sur la thématique feu, ta pédagogie et ta patience m'ont permis d'apprendre énormément. Patrick, tu as subi de longues réunions à discuter de feu, de chimie et pas du tout de mécanique. Alors, un immense merci d'avoir été présent à chaque réunion qui ont dû te paraître bien longue mais dans lesquelles tu as su garder ton humour légendaire. Je me souviendrai toujours de l'entretien en décembre 2017 qui a celé cette aventure par une signature avec un temps de réflexion de l'ordre de 15 minutes environ... Travailler avec vous trois a été une expérience enrichissante sur le plan scientifique et sur le plan humain. Je rajoute dans cette partie, Arnaud, tu as été un vrai pilier sur la partie modélisation, ma fin de thèse ne serait pas ce qu'elle est sans toi. Un immense merci et une grande reconnaissance pour le temps que tu as passé sur le modèle. Les discussions avec toi me manqueront.

J'espère que je ne vais oublier personne dans mes remerciements...

Un merci aux personnes qui m'ont aidée sur des blocages techniques ou scientifiques tout au long de cette thèse. Tout d'abord, les techniciens sans qui mes essais auraient été plus complexe à mettre en œuvre. Loïc, un petit mot pour toi et ton infinie patience quand certain jour je suis venu te poser une question littéralement chaque 10 minutes. Tu es venu vérifier avec moi chaque fois que le cône calorimètre a fait des siennes. À nos séances nettoyages de la salle feu si efficace. Alexandre, un merci à toi et ton aide sur la partie traction mécanique en début de doctorat. Tes deux petits amours que j'ai eu l'occasion de garder quelques fois me manquent. Romain, tu m'as aidé sur la partie infusion suite au départ de notre master infusion Guillaume. J'ai tenté de discipliner nos membres infuseurs pour garder notre salle de travail correctement rangé mais ça n'a pas toujours été facile. Infine, quand on parle d'infusion je pense à toi, Guillaume, un grand merci pour la pédagogie que tu as fait preuve pour m'apprendre à infuser des pièces composites, je n'oublierai pas comment faire des « oreilles » avec de la « Gluta ». Tu m'as soutenu pendant les 6 premiers mois de mon doctorat et pour ça je ne peux que te dire merci. Merci Kévin pour ton aide avec les quelques appareils que j'ai utilisé dans la salle R130 et pour les discussions enflammées pour me convaincre de jouer à WOW. Merci à Jean Claude que j'ai embêté de nombreuses fois pour des analyses MEB ou juste pour parler du laboratoire. Ta réplique légendaire que je n'écirai pas dans mes remerciements, restera pour moi des grands moments de fou rire qui m'ont été d'un grand soutien. Merci à Robert pour ton aide sur la partie prise de photo de mes résidus, tu as pris du temps pour traiter mes nombreux fichiers et pour partager ton amour de la photo avec moi. Merci à Sylvain, Alain, Belkacem, Rodolphe, Gwenn qui m'ont également aidé pendant ce doctorat.

Une pensée pour Solange, Danièle et Sylvie, un grand merci pour votre aide pendant ces trois ans. Je te souhaite une bonne retraite Danièle et Solange ça arrivera vite, courage.

Étant la dernière arrivée de ma génération, j'ai vu les autres doctorants finir avant moi et partir. Je tiens à remercier Julien, mon collègue du feu et de la formulation avec qui j'ai passé de nombreuses heures de discussion dans nos bureaux respectifs. Tu as dû me supporter et tu as été un amour. Merci de m'avoir fait rencontrer Tiffany, une amie en or qui m'a écouté de nombreuses fois raconter mon doctorat ou mes soucis personnels. Vous me manquez énormément et je vous souhaite tout le bonheur du monde à Nantes. Merci à Rachel et Valentin, notre feuilleton du doctorat, vous m'avez tellement soutenu et aidé pendant ces trois années et je vous souhaite de trouver vos jobs de rêve. Valentin à l'heure où j'écris mes remerciements, tu es encore dans la rédaction, force et honneur à toi pour la fin. Comme on a dit à Rachel, ça va se passer peut importe comment mais ça va se passer. Angélique, Gisèle, Romain, Haithem, Ahmed, Charles, Damien, je vous remercie tous pour les bons moments passés ensemble, ainsi que les soirées partagées autour d'une bière et je vous souhaite bon courage pour la suite. Un petit mot pour les petits derniers, la génération d'en dessous que j'ai vu évoluer dans les années du doctorat ; Erwan (mon ami de série drôle et fun que j'ai convaincu d'avoir un maine coon...), Léa 2, Matthieu, Kubra, Wahab, Jamila, Amel, Adrien : mon collègue de projet Nessie et les derniers arrivés avec qui j'ai très peu échangé, bon courage à vous tous pour votre aventure de thésard. Les trois ans passent vite, attention ! Je n'oublie pas de remercier Bianca, ma stagiaire de troisième année, ta joie de vivre et ton implication ont été une bouffée d'air pour moi. Bon courage pour la suite de tes études.

Je n'oublie pas mes camarades de guildes qui m'ont aidée à souffler un peu de ma thèse, le soir sur mon ordinateur à l'aide de donjon passé à l'arrache et de blagues débiles. Merci à vous pour avoir accepté de jouer avec une petite cratte. Temporis à l'abordage...

Merci à mes colocataires de 8 mois, Julien et Félicia, pendant ma période de fin de rédaction de thèse qui m'ont soutenu et nourri. Ça n'a pas toujours été facile de vivre avec moi mais j'en garde de bon souvenir. En parlant de colocation, Manu, merci à toi pour l'amour et la bienveillance dont tu as fait preuve particulièrement en fin de doctorat. Je suis heureuse de t'avoir à mes côtés pour de nouvelles aventures.

Je ne peux pas penser à ce doctorat sans penser à toi Maxim, qui m'a accompagnée pendant de nombreuses années. Je te remercie pour ton amour et ton soutien dans cette aventure et je te souhaite le meilleur pour la suite.

Une pensée pour toute ma famille que je ne citerai pas dans les détails mais votre aide et votre écoute a été pour moi un soutien immense, je vous aime.

Ce doctorat n'aurait pas été le même sans vous, merci à tous ! Je ne vous oublierai pas !

Léa

Table des matières

Table des matières.....	i
Notation.....	vii
Introduction Générale	1
Chapitre I : Comportement au feu des composites à matrices thermodurcissables : Étude bibliographique	6
1. Contexte réglementaire dans le domaine du naval civil	6
1.1 Cadre réglementaire en matière de sécurité incendie	6
1.2 Conception alternative en lien avec la réglementation	9
1.3 Exemples de conception alternative	11
2. Les matériaux composites dans le nautisme.....	12
2.1. Généralités.....	12
2.2. La matrice	13
2.2.1 Synthèse et structure chimique des résines polyester insaturé	15
2.2.2 Les classes de résines polyesters insaturées	15
2.2.3 Mécanisme de réticulation des polyesters insaturés au DCPD	17
2.3. Les renforts.....	21
2.2.1 Les différents renforts.....	21
2.2.2 Les différents assemblages.....	22
2.4 Le matériau d'âme.....	22
3. Comportement au feu des matériaux composites.....	23
3.1 Les étapes d'un incendie de matériaux organiques	23
3.2 Stabilité thermique des résines thermodurcissables	26
3.2.1 Les processus chimiques	26
3.2.2 Les processus physiques	29
3.3 Modélisation de la dégradation thermique des composites	31
3.3.1 Modèles définissant les propriétés thermo-chimiques des composites	31
3.3.2 Modèles de dégradation thermiques pour les matériaux composites.....	33
3.3.3 Problématiques des modèles actuels.....	36
3.3.4 Cas particulier du modèle de Statler	36
4. Ignifugation des matériaux composites.....	39
4.1 Consommation mondiale de retardateurs de flamme	39
4.2 Stratégies d'ignifugations.....	40
4.3 Modes d'actions.....	41

4.3.1	Action physique	42
4.3.2	Action chimique	43
4.4	Modes d'incorporations	44
4.4.1	Protection en masse	44
4.4.2	Protection de surface	44
4.5	Charges ignifugeantes	45
4.5.1	Les retardateurs de flamme phosphorés solides	45
4.5.2	Les retardateurs de flamme phosphorés liquides	48
4.5.3	Les nanocharges	49
4.6	Les protections de surface	50
4.6.1	Introduction	50
4.6.2	Les gels coat à base de retardateurs de flamme.....	51
4.6.3	Les barrières thermiques.....	52
4.6.4	Les revêtements intumescent.....	52
5.	Conclusion du chapitre	53
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales.....		54
1.	Matériaux de l'étude.....	55
1.1	Composite monolithique.....	55
1.1.1	La résine polyester insaturée (UPR) au DCPD	55
1.1.2	Le renfort : la fibre de verre (FV)	56
1.2	Les produits commerciaux.....	56
1.2.1	Les retardateurs de flamme	56
1.2.2	Les gels coat ignifugés.....	58
1.2.3	Le revêtement Saertex Leo.....	58
1.3	Composite sandwich avec renfort balsa	59
1.4	Formulation d'un revêtement à l'échelle laboratoire pour protéger le composite .	59
1.4.1	L'alcool polyvinylique (PVA).....	60
1.4.2	Les charges ignifugeantes du revêtement ignifugé.....	60
2.	Mise en œuvre des composites	62
2.1	Mise en œuvre du composite par infusion sous vide	62
2.1.1	Paramètres d'infusions.....	62
2.1.2	Ajout de retardateurs de flamme en masse.....	64
2.1.3	Mesure de la résistance au feu des composites monolithiques et sandwichs à l'aide de thermocouples.....	64
2.2	Mise en œuvre du composite avec le revêtement formulé à base de PVA au laboratoire	
2.2.1	Mise en œuvre du revêtement seul	66

2.2.2	Mise en œuvre du revêtement sur le composite.....	67
2.3	Découpe des échantillons pour les essais au cône calorimètre.....	68
2.3.1	Echantillons composites.....	68
2.3.2	Echantillons composites avec le revêtement.....	68
2.4	Mesure de la résistance au feu des composites avec un revêtement formulé en laboratoire	68
3.	Caractérisations physico-chimiques.....	69
3.1	Caractérisations thermiques des composites et des revêtements ignifugés	69
3.1.1	Cône calorimètre	69
3.1.2	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	71
3.1.3	Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	71
3.1.4	Microcalorimètre de combustion (PCFC)	72
3.1.5	Bombe calorimétrique	72
3.2	Caractérisations microstructurales	73
3.2.1	Pycnomètre à hélium.....	73
3.2.2	Microscope électronique à balayage (MEB)	73
3.2.3	Diffraction des rayons X (DRX).....	75
3.2.4	Rhéomètre ARES 2000.....	76
3.2.5	Spectroscopie infrarouge Moyen-Infrarouge (MIR).....	76
3.2.6	Photogrammétrie	77
4.	Mesure des propriétés thermiques implémentées dans la modélisation numérique	77
4.1	Mesure de la diffusivité thermique par XFA flash laser.....	77
4.2	Mesure de la conductivité thermique avec la méthode du fil chaud.....	79
4.3	Mesure de la capacité thermique massique par DSC.....	79

Chapitre III : Stratégies d'ignifugations pour les matériaux composites.....80

1.	Problématique	80
2.	Stabilité thermique de la résine polyester modifiée DCPD	81
3.	Ignifugation en masse	82
3.1	Retardateurs de flamme phosphorés sous forme de poudre.....	82
3.2	Retardateurs de flamme phosphorés liquides	85
3.2.1	Viscosité des mélanges résines/retardateurs de flamme phosphorés	85
3.2.2	Réaction au feu	86
4.	Ignifugation en surface du composite.....	90
4.1	Ignifugation avec des <i>gels coat</i>	90
4.1.1	Etude de la composition chimique du gel coat GPF 184	90
4.1.2	Etude de la réaction au feu	91

4.1.3	Stabilité thermique.....	93
4.1.4	Etude de la composition chimique du produit Saertex	94
4.1.5	Etude de la réaction au feu	98
4.2	Etude de la résistance au feu	99
4.2.1	Le stratifié résine polyester avec fibres de verre	100
4.2.2	Le revêtement Saertex	101
4.2.3	Le revêtement Saertex avec sandwich composite	102
5.	Conclusion du chapitre III	103

Chapitre IV : Formulation d'un revêtement ignifugé sur composite.....105

1.	Introduction	105
2.	Observations multi-échelle de la structure du complexe revêtement/composite ...	107
2.1	A l'échelle macroscopique	107
2.2	À l'échelle microscopique	108
2.2.1	Observation au MEB du revêtement/composite.....	108
2.2.2	Observation de la dispersion des RFs dans le revêtement.....	111
3.	Réaction au feu du revêtement seul	111
3.1	Analyse thermogravimétrique	112
3.2	Cône calorimètre	116
3.3	Structure du résidu obtenu après les essais au cône calorimètre	118
3.3.1	Analyse EDX.....	118
3.3.2	Analyse DRX.....	120
3.3.3	Analyse infrarouge des résidus après traitement thermique au four	124
3.3.4	Observation des résidus.....	128
4.	Résistance au feu du complexe composite/revêtement PVA ignifugé.....	130
4.1	Introduction	130
4.2	Essai au cône calorimètre	130
4.3	Observation du gonflement des revêtements pour un flux de 20 kW/m ²	134
4.4	Caractérisation du résidu après essai en résistance au feu	136
4.4.1	Quantification des éléments atomiques dans le résidu du cône	136
4.4.2	Analyse DRX du résidu.....	137
4.4.3	Quantification du volume de char formé	138
4.4.4	Etude de la re-radiation du char des plaques PVA/ APP/SP	140
5.	Conclusion du chapitre IV	142

Chapitre V : Simulation numérique du comportement thermique de composites stratifiés144

1.	Introduction	144
2.	Simulation du test au cône calorimètre	146
2.1	Géométrie de l'échantillon	147
2.2	Géométrie du cône radiant	147
2.3	Echanges convectifs et radiatifs.....	150
3.	Loi d'évolution thermo-chimique appliquées au composite et au revêtement PVA	152
3.1	Prise en compte du transfert de masse	153
3.1.1	Décomposition du polymère	153
3.1.2	Réaction de transformation du polymère en gaz et char	154
3.2	Prise en compte du transfert de chaleur	155
3.2.1	Au sein du polymère	155
3.2.2	Au sein du char (cas du composite stratifié)	155
3.2.3	Perte de chaleur à l'interface polymère-air.....	155
3.2.4	Perte de chaleur à l'interface char-air (cas du composite).....	156
3.3	Physique de croissance du char (cas du composite stratifié)	156
3.4	Diminution de l'épaisseur du PVA au cours de la pyrolyse et de la combustion	157
3.5	Détermination du débit calorifique (HRR) du cône calorimètre	158
3.6	Constantes et variables définies dans Comsol	158
4.	Caractérisation des paramètres physiques du composite et du revêtement PVA ...	159
4.1	Comportement thermo-chimique et thermo-physique homogénéisé	159
4.2	Détermination des paramètres thermiques du composite	159
4.2.1	Propriétés physiques	159
4.2.2	Lois cinétiques de dégradation par pyrolyse	161
4.2.3	Chaleurs de la réaction de pyrolyse de la matrice polyester	162
4.2.4	Capacité thermique massique des gaz de dégradation par pyrolyse.....	163
4.2.5	Propriétés physiques du char issu de la pyrolyse de la résine polyester.....	164
4.3	Valeurs des paramètres thermiques du revêtement PVA	164
4.3.1	Prise en compte de la porosité.....	164
4.3.2	Propriétés physiques	165
4.3.3	Lois cinétiques de dégradation	166
4.3.4	Loi cinétique pour la diffusion des gaz dans le PVA.....	166
4.3.5	Chaleurs de la réaction de pyrolyse et de combustion de la matrice PVA.....	167
4.3.6	Capacité thermique massique des gaz de dégradation	168
4.4	Bilan.....	168
5.	Modèle numérique de l'essai.....	168

5.1	Implémentation numérique	168
5.1.1	Taille de maille	168
5.1.2	Solveur	169
5.1.3	Maillage mobile	169
5.2	Démarche.....	169
6.	Résultats et discussion.....	170
6.1	Simulation de l'isolation thermique du composite	170
6.1.1	Evolution du coefficient d'échange convectif (h)	170
6.1.2	Résultats de la température en face arrière	171
6.1.3	Résultats de la perte de masse.....	173
6.1.4	Epaisseur du char.....	174
6.2	Etude de sensibilité de paramètres sur la température et la perte de masse.....	175
6.2.1	Influence de l'émissivité.....	175
6.2.2	Influence du dégazage.....	176
6.3	Simulation de la réaction au feu du revêtement PVA.....	177
6.3.1	Thermo-dépendance du coefficient de diffusion.....	177
6.3.2	Résultats de la perte de masse.....	179
7.	Conclusion et perspectives du chapitre V	180
Conclusion générale.....		181
Annexe A : Détermination des paramètres d'Arrhenius.....		184
Annexe B : Protocole de la mesure avec la photogrammétrie		186
Annexe C : Répartition des charges dans les revêtements PVA.....		187
Annexe D : Courbes Infrarouges des matériaux vierges.....		188
Liste des Figures		190
Liste des Tableaux.....		197
Références Bibliographiques		200

Notation

Lettres Romaines

A	[1/s]	Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius de pyrolyse
C_{px}	[J/kg.K]	Capacité thermique massique à pression constante (x=c pour composite, x=p pour polymère, x=m pour matrice ou x=c pour char)
C_p	[mol/m ³]	Concentration en polymère
C_g	[mol/m ³]	Concentration en gaz
d	[mm]	Distance entre l'éprouvette et la base du cône calorimètre
$D_{G/x}$	[m ² /s]	Coefficient de diffusion du gaz dans le milieu (x=p pour polymère, x=g pour gaz ou x=c pour char)
E_A	[J/mol]	Energie d'activation
f	-	Fraction massique de la matière
H	[mm]	Hauteur du cône calorimètre
h	[W/m ² .K]	Coefficient d'échange convectif
ΔH_{com}	[J/mol]	Enthalpie de combustion des gaz
ΔH_{dec}	[J/kg]	Enthalpie de décomposition du polymère
$k(T)$	[1/s]	Loi d'évolution de la réaction de pyrolyse
k_o	[1/s]	Coefficient de vitesse de pyrolyse
L	[m]	Longueur de l'éprouvette du cône calorimètre
m	[kg]	Masse
$\dot{q}$	[W]	Flux thermique
q''	[W]	Flux de chaleur sur la surface
q_r''	[W]	Perte radiative
q_c''	[W]	Perte convective
r	[m]	Distance à l'axe du cône calorimètre
T_{cone}	[K]	Température du cône calorimètre
T_0	[K]	Température de l'air dans la pièce
T_c	[K]	Température de surface du char

Lettres grecques

α	[-]	Fraction massique de gaz produit pendant la dégradation
α_T	[m/s ²]	Diffusivité thermique
β	[K/min]	Vitesse de chauffe
ε_{cone}	[-]	Emissivité du cône calorimètre
ε	[-]	Emissivité du matériau
k_x	[W/m.K]	Conductivité thermique (x=p pour polymère ou x=c pour char)
ρ	[kg/m ³]	Masse volumique (x=p pour polymère ou x=c pour char)
$\varphi_{cone}(r)$	[W/m ²]	Densité de flux radiatif émise par le cône calorimètre
$\varphi_{surface}$	[W/m ²]	Bilan de chaleur sur la face exposée de l'échantillon
ϕ	[-]	Fraction de chaleur reçue par la surface et émise par la combustion
μ	[kg/m.s]	Viscosité dynamique

Constantes

σ	5,607034.10 ⁻⁸ W/m ² .K ⁴	Constante de Stephan Boltzmann
ρ_0	101325 Pa	Pression de référence
R	8,314 J/K.mol	Constante universelle des gaz parfait
Ra	[-]	Nombre de Rayleigh
Pr	[-]	Nombre de Prandtl
Nu	[-]	Nombre de Nusselt

Introduction Générale

Depuis les années 1970, les matériaux composites ont été introduits dans la construction navale. Leurs propriétés intrinsèques comme l'absence de corrosion et la tenue au vieillissement en milieu marin en font des candidats idéaux pour remplacer les matériaux métalliques traditionnellement utilisés. En effet, la construction de navire en acier (nuances DH36 et 80HLES), ou à base d'alliages d'aluminium (alliages 5083 et 5383) génère des coûts considérables en maintenance aboutissant à de longues périodes d'indisponibilités. La faible masse volumique des matériaux composites représente un gain majeur pour alléger les structures [1],[2] (par exemple la coque et la timonerie), ce qui permet aussi de limiter la consommation de carburant. Ces matériaux sont devenus incontournables pour réduire le coût d'exploitation et limiter la consommation de ressources fossiles pour l'exploitation d'un navire.

Cependant, l'utilisation croissante des composites à matrices organiques s'accompagne d'une problématique nécessaire à étudier concernant le comportement au feu de ce type de matériau. On distinguera dans l'expression « comportement au feu », deux termes : la « réaction au feu » et la « résistance au feu » (Tableau 1). La réaction au feu est la description du comportement d'un matériau en tant que combustible d'un feu (par exemple, l'inflammation, la libération de chaleur, la libération de fumée). Tandis que la résistance au feu représente la capacité d'un élément de construction à conserver ses propriétés physiques et mécaniques lors d'un incendie (capacité portante, étanchéité aux flammes et aux gaz, isolation thermique). On se focalisera dans ce manuscrit sur l'isolation thermique.

Tableau 1 : Propriétés relatives à la réaction et la résistance au feu [3]

	Réaction au feu	Résistance au feu
Action	Limiter le développement du feu	Compartimenter le feu
Moyens	Décroître la cinétique	Barrières thermiques
Scénario	Soumettre un échantillon à un flux thermique Enflammer les gaz issus de la décomposition Suivre le développement du feu	Soumettre l'échantillon à un flux thermique Suivre l'évolution de la température sur la face non exposée
Paramètres clés	Débit calorifique Opacité des fumées Toxicité des fumées	Perte de masse Débit calorifique Libération de fumées

Les matériaux composites les plus souvent utilisés pour la construction de structures navales sont les résines thermodurcissables polyester insaturés (de nature isophthalique) et vinylester dans une moindre mesure. On retrouve généralement ces résines en raison de leur bon ratio performance/ coût matière.

En présence d'une flamme ou d'une source de chaleur, ces matériaux s'enflamment rapidement et brûlent en libérant des fumées denses et toxiques. Dans un premier temps, le matériau s'échauffe, puis, à partir d'une température critique, les liaisons thermiquement fragiles se cassent aboutissant à la décomposition du produit et à une perte de sa tenue mécanique. Plusieurs mécanismes sont à l'origine de cet affaiblissement, à la fois thermiques (conduction, rayonnement et convection), chimiques (rupture de liaisons, formation de produits de dégradation) et mécaniques (délamination, création de pores). Ce comportement représente un danger pour la sécurité des passagers d'autant plus important lorsqu'un incendie a lieu dans des espaces confinés. Sur un navire, les compartiments qui sont susceptibles de déclencher un départ de feu sont la salle des machines, les cuisines et la timonerie (salle de commande). Un incendie impressionnant a eu lieu en 1997 sur un navire en composite exploité par la Royal Navy, le navire HMS Cattistock (M31). Le feu a débuté dans la salle des machines et a gravement endommagé la coque et les cloisons en composite des compartiments adjacents. La réparation des dommages causés par l'incendie a nécessité 14 mois d'immobilisation du navire.

Cependant, cet inconvénient s'accompagne d'un avantage, lors d'un incendie dans une pièce hermétique, la faible conductivité thermique de la matrice limite la propagation du feu par conduction thermique aux pièces adjacentes, ce qui est plus difficile à contenir dans les navires en acier (l'acier a une conductivité thermique 20 fois supérieure).

La réflexion sur la sécurité incendie de navire construit en composite s'accompagne aussi d'une problématique réglementaire. Elle a été établie suite à des accidents lors d'exploitation de navires construits avec des matériaux traditionnels. L'Organisation Maritime Internationale (OMI) est une agence des Nations Unis créée en 1948. Elle a comme objectif d'établir à partir d'une série d'accords internationaux, des règles de performance au feu des matériaux de construction pour garantir la sécurité des passagers. Cependant, l'OMI ne peut obliger l'application de ses règles mais la responsabilité est donnée aux États membres signataires de l'accord (174 membres et trois membres associés). Depuis 1994, l'utilisation de matériaux combustibles dans la fabrication de structures (par exemple ; cloisons, ponts, coque) d'un navire est autorisée mais nécessite d'atteindre des performances équivalentes ou supérieures

à des matériaux classés incombustibles (acier et alliages d'aluminium). La présence de la dénomination incombustible a été initialement ajoutée pour interdire l'utilisation de bois pour la construction navale. Cette réglementation rend difficile l'utilisation de matériaux composites dans la plupart des navires en raison des exigences strictes de l'absence de combustion ou de fumée. Il faut attendre la résolution 307(88) du comité de la sécurité maritime (MSC) entrée en vigueur en juillet 2012 pour rendre obligatoire l'application des méthodes d'essai au feu harmonisées avec les normes ISO (code FTP : International Code for Application of Fire Test Procedures). Le code FTP fournit les exigences pour les essais au feu en laboratoire sur des matériaux références définis au chapitre II-2 de la convention SOLAS. Parmi les tests du code FTP, les matériaux doivent passer un test de résistance au feu. Ce test est exigeant et aucun matériau composite conventionnel utilisé dans la construction navale n'est en mesure de répondre à tous les critères. De plus, le code exige également que les structures et les aménagements intérieurs soient construits en matériaux incombustibles.

L'utilisation d'un matériau combustible est donc un challenge vis-à-vis des exigences de certification. Aujourd'hui, il est admis par l'OMI qu'une paroi combustible est revêtue par 100 millimètres de laine de roche pour être considérée comme incombustible. Cependant, la présence d'une telle paroi est une perte de place et un poids supplémentaire non négligeables. L'élimination des contraintes liées à l'utilisation de cette laine de roche consisterait à prévoir un traitement du composite pour créer une barrière thermique équivalente.

Dans ce contexte, le projet Nessie (Novel Efficient Survey Ship Initiative) est né d'une collaboration d'une durée de trois ans entre des centres de recherche et des industriels. Le projet Nessie répond à l'appel à projet Ademe « NAVIRE DU FUTUR » dans le cadre du programme d'investissement d'avenir (PIA3). Ce projet rassemble un constructeur naval (iXblue qui est coordinateur du projet), et Armines (associant les Ecole des Mines d'Albi (Institut Clément Alder) et d'Alès (équipes PCH et DMS du centre des matériaux des mines d'Alès)). Le chantier naval iXblue est l'un des 10 établissements secondaires de l'entreprise iXblue dont l'activité est centrée sur la fabrication d'instrumentation scientifique et technique à destination du secteur maritime civil, militaire et spatial. Le chantier naval, basé à La Ciotat, est spécialisé dans le développement de grands navires en composites. Le projet NESSIE a permis d'aboutir à la fabrication d'un navire océanographique en matériaux composites de 46 mètres de long (présenté en Figure 1) qui rassemble un ensemble de technologies innovantes développées par les partenaires du projet. Ce navire sera mis à disposition du DRASSM

(Département de Recherche Archéologique Subaquatique du Ministère de la Culture) en 2021 pour des missions de recherche archéologique.

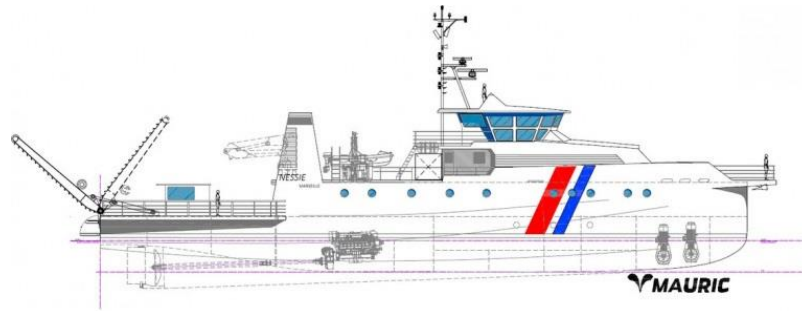


Figure 1 : Schéma de la vue longitudinale du navire océanographique Nessie dessiné par Mauric.

Différents briques technologiques ont été étudiées pour la fabrication de ce navire :

- Impact écologique du navire pendant son exploitation ;
- Etude de la réaction et de la résistance au feu des matériaux composites ;
- Substitution du renfort classique en fibres verre par des fibres carbonées recyclées ;
- Suivie de la déformation de la coque pendant l'exploitation à l'aide de réseaux de Bragg.

L'une des stratégies d'innovation est la substitution du renfort classique à base de fibres de verre par des fibres de carbone recyclées principalement issues de la déconstruction de carcasse d'avions. Cette problématique fait l'objet d'une seconde thèse dans le cadre du projet Nessie ayant débuté en 2019.

La brique technologique abordée dans ce manuscrit est le développement d'un matériau composite avec un comportement au feu acceptable en termes de sécurité incendie. Les travaux présentés s'articulent autour du développement d'un matériau composite ayant une résistance et une réaction au feu améliorées permettant de réduire l'épaisseur de la protection thermique définie par l'OMI.

Ainsi, cette thèse a pour objectif d'étudier la caractérisation, la compréhension et la modélisation du comportement au feu de différentes solutions de substitution pour proposer une vision de l'introduction de ces solutions dans la construction navale.

Chapitre I : Comportement au feu des composites à matrices thermodurcissables : Étude bibliographique

Une étude bibliographique est exposée vis-à-vis des travaux entrepris dans ce manuscrit. Un premier volet s'intéresse à la réglementation internationale en matière de sécurité incendie

imposée aux constructeurs de navire. La dégradation thermique des résines polyesters thermodurcissables est exposée, ainsi que les modèles permettant de modéliser leur comportement lors d'une sollicitation thermique. Les stratégies d'ignifugations des composites sont développées en séparant notamment l'ignifugation en surface et en masse.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Dans cette partie, les matériaux employés, les techniques de mise en œuvre et de caractérisations physico-chimiques des composites sont exposées.

Chapitre III : Stratégies d'ignifugations pour les matériaux composites

Cette partie développera la caractérisation expérimentale de plusieurs stratégies d'ignifugations des matériaux composites. Des retardateurs de flamme ont été introduits en masse et des revêtements de surface (gel coat/revêtement intumescent) ont été appliqués sur les composites.

Chapitre IV : Formulation d'un revêtement ignifugé sur composite

Cette partie traite de la formulation en laboratoire d'une solution ignifugée qui prend en compte des aspects de réaction au feu et de résistance au feu. Des formulations d'un revêtement de poly(vinyle) alcool avec des charges et nanocharges à base d'ammonium polyphosphate et sépiolite respectivement ont été développées. Le revêtement formulé a été mis en œuvre sur le composite et caractérisé en réaction et résistance au feu.

Chapitre V : Simulation numérique du comportement thermique de composites stratifiés

Ce chapitre présente les premiers résultats d'un modèle numérique dont l'objectif final serait de simuler le comportement au feu d'un complexe composite stratifié protégé par un revêtement PVA ignifugé. Le modèle proposé prend en compte les phénomènes de transfert de chaleur et de matière, la dégradation thermique du polymère et la possible formation d'un char. Une première étape a consisté à simuler des essais au cône calorimètre réalisé d'une part sur le composite stratifié et d'autre part sur le revêtement PVA. Le modèle thermo-chimique a permis de reproduire les températures de surface et la perte de masse pour le composite stratifié et le débit calorifique et la perte de masse pour le revêtement PVA. La comparaison de la simulation numérique avec les expériences a conduit à discuter des limites du modèle.

Chapitre I : Comportement au feu des composites à matrices thermodurcissables : Étude bibliographique

1. Contexte réglementaire dans le domaine du naval civil

1.1 Cadre réglementaire en matière de sécurité incendie

À partir du XIXème siècle, des exigences ont été mis en place par des organismes de classification pour assurer la sécurité des passagers à bord de navires, suite au naufrage du Titanic en avril 1912. Depuis la création en 1948 de l'Organisme Maritime International (OMI) qui est une institution des Nations Unies spécialisée dans les problématiques maritimes, une quarantaine de conventions internationales a été rédigée et adoptée.

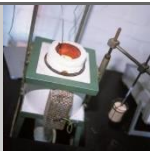
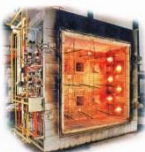
Parmi ces conventions, la convention sur la sauvegarde de la vie humaine en mer, nommée SOLAS (acronyme de « Safety Of Life At Sea »), a été adoptée en 1974. Elle définit les normes relatives à la sécurité incendie afin de réduire les risques pour la vie humaine, de limiter les dommages causés au navire et à l'environnement lors d'un incendie ; l'objectif étant de contrôler et contenir un feu ou une explosion dans le compartiment où le feu s'est déclaré. Ces mesures doivent permettre l'évacuation des passagers et de l'équipage du navire. En lien avec la résistance au feu des cloisons, il est exigé que le temps avant que la structure perde ses propriétés doit se situer entre 60 et 30 minutes selon la dangerosité de la partie du navire à protéger.

On peut évoquer également la convention pour la prévention de la pollution marine par les navires nommée OILPOL en 1973 (« International Convention for the Prevention of Pollution of the Sea by Oil » [4]), puis complétée en 1978 par le protocole MARPOL. Celle-ci permet la régulation des rejets d'hydrocarbures dans l'espace maritime que ce soit volontaire ou en cas d'accident.

Avant 1994, la convention SOLAS a interdit l'utilisation de matériaux combustibles pour la construction de cloisons des navires, ce qui signifie l'impossibilité d'utiliser des matériaux à matrice organiques ; les seuls matériaux autorisés étaient l'acier ou des alliages d'aluminium. La présence de cette dénomination a été initialement ajoutée pour interdire l'utilisation de bois pour la construction navale.

À partir de 1994, le comité de la sécurité maritime (MSC) a implémenté dans la convention SOLAS, un recueil (Recueil HSC 1994) international de règles de sécurité applicables aux engins à grande vitesse (naviguant à plus de 30 nœuds, soit à plus de 55 km/h). Ce recueil prévoit l'utilisation de matériaux dits combustibles qui doivent respecter un certain nombre d'exigences en termes de tenue au feu. Il faut attendre la résolution 307(88) du MSC [5], entrée en vigueur en juillet 2012, pour rendre obligatoire l'application des méthodes d'essai au feu harmonisées avec les normes ISO (code FTP : International Code for Application of Fire Test Procedures). Le code FTP fournit les exigences pour les essais au feu en laboratoire sur des matériaux références définis au chapitre II-2 de la convention SOLAS. Les essais du FTP code ainsi que les appareils de mesure utilisés sont résumés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Essais feu du FTP code 2010 [6].

	Norme ISO	Equipements utilisés	Grandeurs évaluées
Incombustibilité	ISO 1182:2010	 Four cylindrique	T° surface moyenne < 30°C Flamme < 10 s Perte de masse < 50%
Densité de fumée libérée	ISO 5659-2/19702	 Chambre à fumée	Densité de fumée (Dm) des revêtements de surface pour cloisons/murs < 200 Pont principal Dm<400 Revêtement de sol Dm<500
Toxicité des fumées			CO<1450 ppm HCl/HF/HBr < 600 ppm HCN < 140 ppm NOx < 350 ppm SO2 < 120 ppm
Cloisonnements du type « A » « B » et « F » Avec une sollicitation thermique selon la courbe ISO834-1	ISO 834-1	 Four taille réelle [7]	T° moy sur la face non exposée à une source de chaleur < 140°C T° max < 180°C Test de 60 min (classe A-60/30/15/0) T° max < 225°C Test de 30 min (Classe B-15/0 et F-15/0)
Inflammabilité de surface (surface des matériaux et du revêtement du pont principal)	ISO 5658-2	 Panneau radiant	Cloisons/murs/plafond : Chaleur critique à l'extinction ≥20 KW/m² Chaleur moyenne pour entretenir la combustion ≥1.5 MJ/m² Débit calorifique total ≥ 0.7 MJ Pic de débit calorifique ≥ 4 kW

Incendie de matériel pour navires dit à grande vitesse	ISO 5660-1	 Cône calorimètre	Temps d'ignition > 20 s HRR30s < 60 kW/m ² Débit calorifique total < 20 MJ/m ² Taux moyen de production de fumée < 0,005 m ² /s
--	------------	---	---

Des composites polyester/fibres de verre ont été testés selon les essais du code FTP et sont résumés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Résultats pour un composite polyester/fibres de verre [8]

	Grandeurs évaluées	Résultats
Cloisonnements du type « A » « B » et « F » Avec une sollicitation thermique selon la courbe ISO834-1	T° moy sur la face non exposée à une source de chaleur < 140°C T° max < 180°C Test de 60 min (classe A- 60/30/15/0)	[9] T° moy en face non exposée au bout de 30 min : 200°C 50 min : 250°C
	T° max < 225°C Test de 30 min (Classe B-15/0 et F- 15/0)	
Inflammabilité de surface (surface des matériaux et du revêtement du pont principal)	Chaleur critique à l'extinction (CFE) ≥ 20 kW/m ² Chaleur moyenne pour entretenir la combustion (Qsb) ≥ 1,5 MJ/m ² Débit calorifique total (Qt) ≥ 0,7 MJ Pic de débit calorifique (qp) ≥ 4 kW	[8] CFE : 11,65 kW/m ² Qsb : 2,10 MJ/m ² Qt : 2,00 MJ qp : 6,11 kW
Incendie de matériel pour navires dit à grande vitesse	Temps d'ignition (tig) > 20 s HRR30s < 60 kW/m ² Débit calorifique total (THR) < 20 MJ/m ² Taux moyen de production de fumée (SPRm) < 0,005 m ² /s	[8] tig : 30 s HRR30s : 334 kW/m ² THR : 68,5 MJ/m ² SPRm : 0,0540 m ² /s

Dans le cas du test de cloisonnement, la résolution A.754 (18) de l'OMI [10] spécifie que la sollicitation thermique doit suivre une courbe de température selon la norme ISO 834-1. Cette courbe atteint 600°C après quelques minutes, environ 850°C après 30 min et 950°C après 60 min. Il est évident qu'un composite non protégé soumis à une telle chaleur perdra ses propriétés de résistance mécanique après quelques minutes dû au fluage de la résine. On constate, également, que les tests d'inflammabilité de surface et les tests au cône calorimètre dépassent les critères requis par le FTP Code.

1.2 Conception alternative en lien avec la réglementation

Au vu du contexte réglementaire, on peut penser que l'utilisation de matériaux combustibles n'est pas envisageable. Cependant, une circulaire (Circ.1002) a été éditée par le MSC en 2001 nommée « Guidelines on alternative design and arrangements for fire safety » qui a été ajoutée dans le chapitre II-2 de la convention SOLAS [11]. Elle permet l'approbation de conceptions et d'arrangements alternatifs à condition que le gain vis-à-vis de la sécurité incendie soit documenté par une analyse technique.

En effet, les constructeurs de navire peuvent proposer des conceptions alternatives d'une partie ou plusieurs parties d'un navire à condition de documenter, analyser avec un processus quantitatif et évaluer, par des simulations et/ou essais, la solution vis-à-vis de son niveau de sécurité incendie. La solution doit reposer sur une évaluation comparative entre la conception alternative et la conception prescriptive. La proposition doit s'appuyer sur l'identification de scénarios d'accidents ou d'exploitations qui seront développés et devront permettre d'obtenir un niveau de sécurité équivalent ou supérieur aux éléments admis par la réglementation. Afin de présenter une solution alternative, la circulaire définit qu'une équipe de conception doit être créée avec le propriétaire à l'origine de la demande, le constructeur et/ou le concepteur, ainsi que des experts en matière de sécurité incendie pour fournir une évaluation comparative des deux solutions (autorisée et alternative). La méthodologie à adopter pour présenter une conception alternative selon la circulaire 1002 est présentée sur la Figure 2.

La méthodologie est composée de deux parties :

- Une analyse préliminaire qui définit l'étude, les scénarios opérationnels ou accidentels envisagés et décrit la solution alternative qui présente une baisse du niveau de risque.
- Une analyse dite quantitative qui comprend le développement de critères de performance et une évaluation de la solution alternative. La conception choisie fera l'objet d'un rapport pour être validée par un organisme de certification.

Cette méthodologie s'appuie sur l'utilisation d'outils d'analyse des risques et sur l'ingénierie incendie.

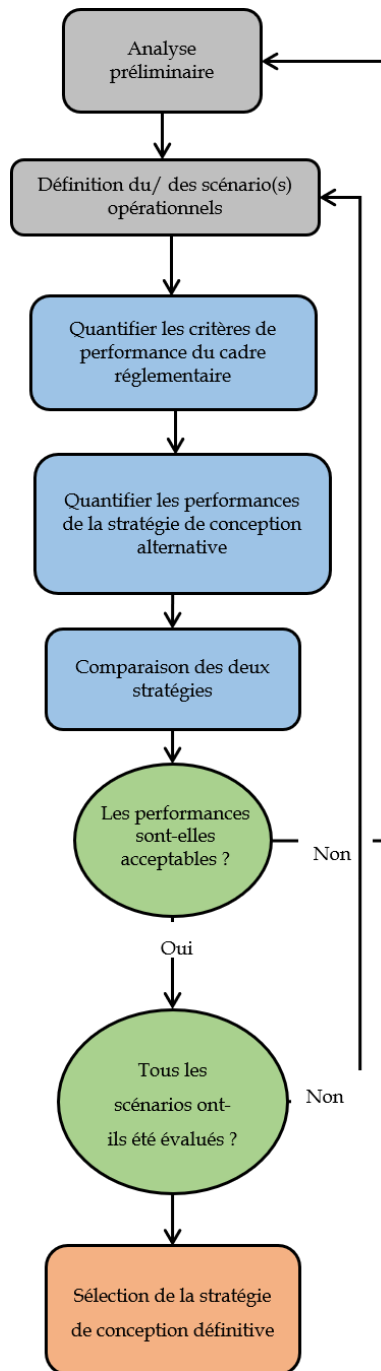


Figure 2 : Organigramme du processus de conception alternative d'après la circulaire MSC/Circ.1002 (2001) [11].

Selon la directive II-2-17 de la convention SOLAS [12], les constructeurs navals ont la possibilité d'opter pour une conception alternative si les exigences de sécurité sont respectées. Elle représente une chance de faire évoluer le cadre réglementaire qui se base principalement sur la description de données matériaux (présentées dans le Tableau 2) soumis à un incendie. De plus, une collaboration avec des experts en sécurité incendie aboutit à des analyses de risques plus complètes.

1.3 Exemples de conception alternative

Depuis la création de la Circ.1002 [11], des projets de recherches ont été lancés pour proposer des conceptions alternatives pour le cas des navires à passagers. Le cas d'application de deux projets est présenté pour mettre à jour la démarche qui a été utilisée.

- On peut citer le projet européen SAFETY FIRST (« Design for Safety- Ship Fire Engineering Analysis Toolkit ») qui a étudié trois cas de conceptions alternatives dont le cas de cabines de passagers avec des essais au feu à grande échelle. La réglementation OMI (MSC/Circ.1003) fixe l'utilisation de matières combustibles dans les locaux d'habitations avec risque d'incendie modéré à 35 kg/m² [13]. Les concepteurs de navire souhaitent pouvoir construire des cabines de passagers luxueuses pour satisfaire leurs clients. Les performances feux de deux cabines ont été étudiées avec une augmentation de la quantité de matériaux combustibles utilisés (de 35 kg/m² à 40 kg/m²). Une comparaison entre une cabine sans protection incendie supplémentaire et avec l'ajout d'une protection passive a été menée. Une spécification du niveau de sécurité incendie d'une cabine standard a été ajoutée pour détailler l'impact de la conception alternative. L'objectif de cette étude étant le confinement de l'incendie dans l'espace pendant le temps exigé par le classement de résistance au feu du FTP code 2010 [14]. L'analyse comparative s'est basée sur la détermination de propriétés de certains matériaux (conductivité thermique, chaleur spécifique et diffusivité thermique) par des essais thermiques. Par la suite, des essais à échelle réelle des deux cabines ont été effectués.
- Le projet « Lightweight construction applications at sea » (LASS), a été créé en 2005 par l'agence gouvernementale suédoise VINNOVA. Le projet a regroupé un consortium de 29 organisations dont des armateurs, des chantiers navals, des industriels du secteur maritime militaire, et des groupes de recherche universitaire [2]. Ce projet s'est basé sur 6 navires existants fabriqués soit en acier soit en aluminium. L'objectif du projet étant de démontrer l'efficacité de la substitution des matériaux classiquement utilisés par des matériaux alternatifs avec une masse volumique plus faible. Les matériaux alternatifs choisis ont été l'aluminium pour remplacer les éléments en acier et un matériau sandwich composé d'un composite à fibres de verre et d'une âme en mousse PVC ou balsa pour remplacer les éléments en aluminium. L'analyse quantitative des matériaux alternatifs a été basée sur la mise en place de 4 essais de résistance au feu

dans des cabines de navires correspondant à des scénarios incendies différents. La propagation du feu au pont supérieur à la cabine a été particulièrement détaillée.

Pour atteindre les exigences du code HSC, les partenaires du projet LASS ont été les premiers à proposer, tester et certifier l'utilisation de laine de roche pour protéger les parois (pont, cloison, porte et fenêtre dans une cloison, pont) en composites ou composites sandwichs. Cette étude a rendu possible la construction de navire à grande vitesse en composite conformément au code HSC.

Cependant, les constructeurs navals se posent la question de pouvoir trouver une solution alternative à cette paroi en laine de roche permettant d'atteindre les exigences de la convention SOLAS tout en disposant de l'espace occupé par la protection.

2. Les matériaux composites dans le nautisme

2.1. Généralités

On définit un matériau composite comme un assemblage de deux matériaux de natures différentes, permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celles des composants pris séparément [9]. On parle d'une ou plusieurs phases discontinues qui se répartissent dans une phase continue. La phase continue, qui est appelée *matrice*, présente généralement des propriétés mécaniques moindres que la phase discontinue qui, elle, est appelée *renfort*.

Les matériaux composites pour le nautisme se présentent sous deux structures : les structures dites monolithiques (raidées ou non) et les structures sandwichs (Figure 3).

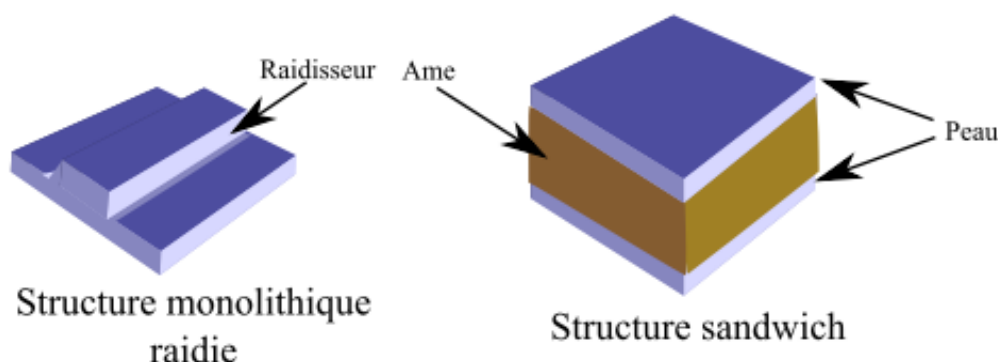


Figure 3 : Structures employées pour la construction navale [15]

Une structure monolithique est obtenue suite à l'empilement d'un renfort sous la forme de plis de fibres de verre ou carbone (nommés plis) qui sont ensuite imprégnées par une résine thermodurcissable (stratification). Ce sont des composites peu épais qui nécessitent d'être

raidis pour supporter des contraintes mécaniques en flexion. Les raidisseurs sont constitués d'une âme en mousse et une peau mise en œuvre par stratification, ils sont assemblés avec la structure soit par collage ou directement lors de l'imprégnation avec la résine. Ces structures se retrouvent principalement au niveau de la coque du bateau ; il constitue le squelette interne d'un navire en composite.

Les structures sandwichs sont obtenues par empilement de pli et intercalées par une âme (creuse ou pleine) qui est de manière générale en matériaux expansés type mousse (PVC), en balsa, en éléments de bois ou des structures plus complexes comme les structures en nid d'abeille. Les âmes doivent être légères mais sont employées également pour apporter diverses propriétés comme de la tenue du matériau à la température ou des performances acoustiques. Au sein d'un navire, les structures sandwichs se retrouvent au niveau des ponts et au niveau de la coque dans le cas de superstructure (construction située sur le pont principale).

On peut classifier les composites en fonction de la forme des renforts introduits dans le matériau (Figure 4). Classiquement, les composites pour le nautisme sont des composites stratifiés.

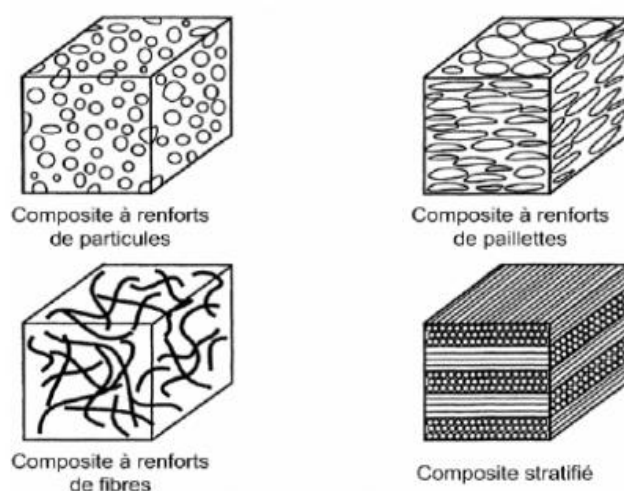


Figure 4 : Morphologie des renforts utilisés dans les matériaux composites [16].

2.2. La matrice

Les matrices sont des résines qui ont pour rôle de transférer les sollicitations mécaniques subies par le composite et protéger les fibres des facteurs environnementaux. Les matrices peuvent se décomposer en trois catégories : les matrices organiques, minérales ou métalliques. Les composites à matrice minérale sont composés de fibres céramiques ou à base de fibre de carbone et sont utilisés pour des applications aérospatiales ou aéronautiques. Les composites à matrice métallique sont composés d'aluminium ou d'alliage d'aluminium avec des fibres de

bore ou de carbone et trouvent leur intérêt également dans l'aérospatial. Enfin, les composites à matrice organique à base de résine organique et de fibres de verre, de carbone ou de bore trouvent leur place dans le domaine des transports et du bâtiment notamment.

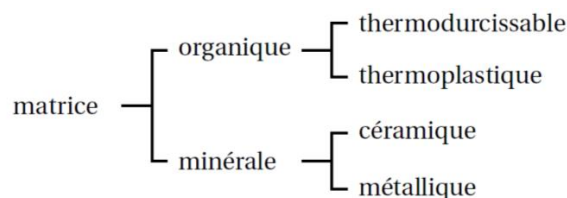


Figure 5 : Types de matrice.

Dans la famille des matrices organiques, les résines peuvent être « thermoplastiques » ou « thermodurcissables », la différence réside au niveau des liaisons macromoléculaires. Dans le cas des résines thermodurcissables, après polymérisation par apport ou non de chaleur en présence d'un catalyseur, un réseau tridimensionnel se crée. De ce fait, les résines thermodurcissables possèdent des propriétés thermomécaniques élevées.

Les principales résines thermodurcissables utilisées (Tableau 4) sont les résines : polyesters insaturés, vinylester, phénoliques, aminoplastes et les résines époxy [9].

Tableau 4 : Propriétés des résines thermodurcissables couramment utilisées [2],[6], [18].

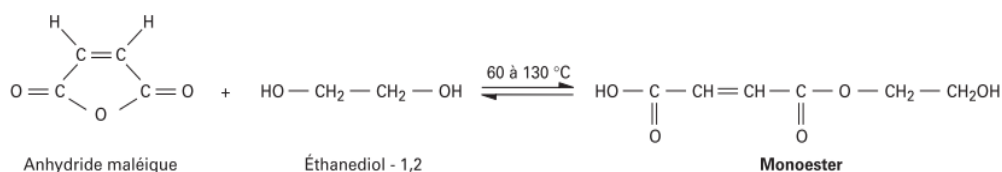
Propriétés	Résine polyester	Résine vinylester	Résine phénolique	Résine époxy
Masse volumique (g/cm ³)	1,2-1,5	1,2-1,4	1,2	1,1-1,4
Module de Young (GPa)	2-4,5	3,1-3,8	3	3-6
Contrainte à la rupture en traction (MPa)	40-90	70-80	40	35-100
Allongement à la rupture (%)	2	4-7	2,5	1-6
Résistance en compression (MPa)	90-200	100	250	100-200

Les résines polyesters et vinylesters sont les plus utilisées dans le domaine du nautisme d'une part en raison de leur faible coût de production et d'autre part, en raison de leur bonne tenue au vieillissement en milieu marin. Les résines phénoliques présentent des performances au feu très intéressantes [19] mais sont trop coûteuses pour être utilisées pour la construction navale.

2.1.1 Synthèse et structure chimique des résines polyester insaturé

La synthèse d'une résine polyester s'effectue en deux temps. Le premier temps correspond à la fabrication d'un oligomère appelé prépolymère. L'oligomère de polyester insaturé est obtenu suite à deux étapes : une étape d'estérification réversible à température élevée (60 à 130°C [20]) d'un ou plusieurs glycols (diols : HO-R-OH) avec un ou plusieurs diacides ou anhydrides d'acide saturés ou insaturés. Suivi d'une étape de polycondensation, le mono-ester est placé à haute température (160 à 200°C) et la vapeur d'eau produite est évacuée du milieu réactionnel, afin de déplacer l'équilibre de la réaction.

• Première étape : estérification :



• Seconde étape : polycondensation :

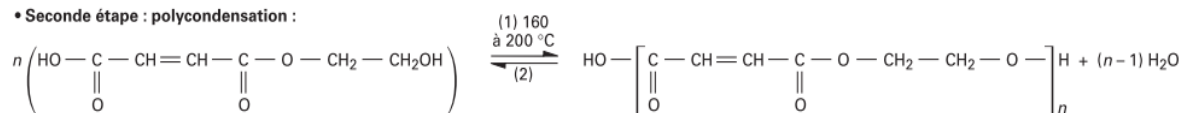


Figure 6 : Réactions d'estérification et de polycondensation simplifiées pour obtenir l'oligomère polyester insaturée [20].

Dans un second temps, le prépolymère ainsi formé est dilué dans un monomère réactif qui est le plus souvent du styrène. Carlton Ellis en 1937, a pu mettre en évidence que l'ajout de styrène aboutie à une copolymérisation plus rapide que l'homopolymérisation de l'oligomère polyester seul avec ajout d'un système catalyseur (accélérateur et initiateur) [21]. De plus, le styrène permet de fluidifier le polyester, ce qui permet une utilisation du polymère pour des mises en œuvre nécessitant une faible viscosité. On parle de résine polyester lorsque le prépolymère est mis en solution dans le diluant.

2.1.2 Les classes de résines polyesters insaturées

Les résines conventionnelles utilisées dans le domaine de la construction nautique sont les résines polyester insaturé orthophtaliques, isophtaliques et, dans une moindre mesure, téréphtaliques en solution dans le styrène (C₈H₈) [9].

On définit une résine comme :

- *Maléique* si le polyester est synthétisé à partir d'anhydride maléique (ou d'acide maléique ou acide fumarique) et d'un ou plusieurs glycols.

- *Orthophtalique* (ortho) si le polyester est synthétisé à partir d'un mélange d'anhydride maléique et d'anhydride orthophtalique (ou les diacides correspondants), avec un ou plusieurs glycols.
- *Isophtalique* (iso) si le polyester est synthétisé à partir d'un mélange d'anhydride maléique (ou acide maléique) et d'acide isophtalique, ainsi qu'un ou plusieurs glycols.

Ces résines sont composées de 42% de styrène qui est un composé CMR (cancérigène, mutagène et reprotoxique). Pour des raisons de santé des opérateurs dans l'industrie maritime [22], un effort a été entrepris pour limiter la quantité de styrène dans les résines. Ainsi, les résines polyester insaturées au dicyclopentadiène (DCPD) ont été développées en 1980 et ne présentent, à viscosité constante, plus que 35 à 38% en masse de styrène en solution [20].

Les anhydrides et acides présentés précédemment sont représentés sur la Figure 7, ainsi que les glycols les plus fréquemment utilisés sont décrits sur la Figure 8.

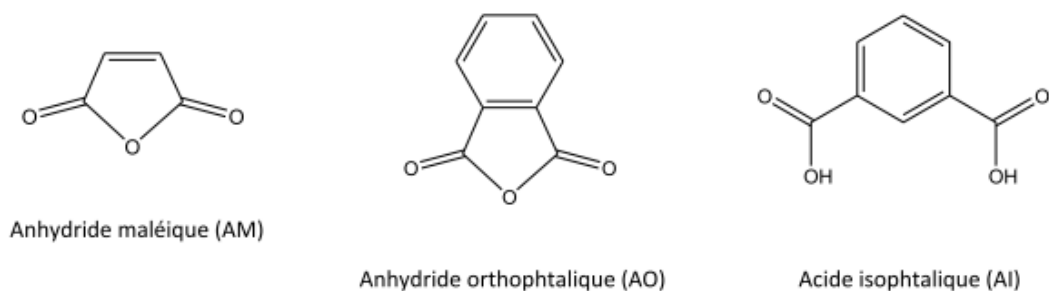


Figure 7 : Anhydrides et diacides généralement utilisés pour la synthèse de l'oligomère polyester insaturé.

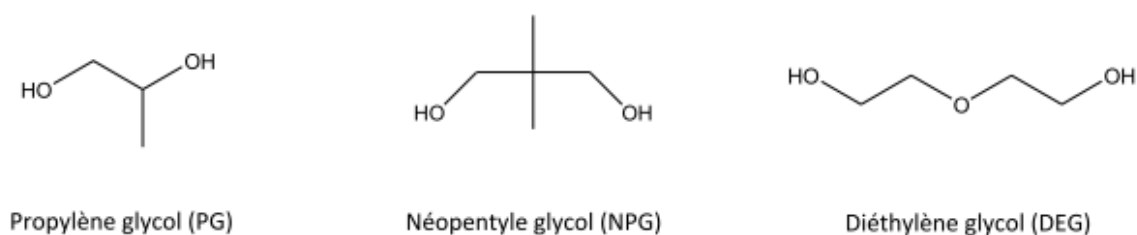


Figure 8 : Glycols généralement utilisés pour la synthèse de l'oligomère polyester insaturé.

On peut noter que dans le cas de la résine ortho obtenue avec l'anhydride orthophtalique, les groupements acides ($\text{C}=\text{O}-\text{O}$) sont portés par des carbones adjacents du cycle benzénique, ce qui limite la formation de polymère linéaire de haut poids moléculaires. Les résines ortho présentent une stabilité thermique, une flexibilité et une résistance chimique moins bonne que les résines iso [23].

2.1.3 Mécanisme de réticulation des polyesters insaturés au DCPD

Dans le cadre de cette étude, une résine polyester insaturée modifiée au DCPD a été utilisée. Le dicyclopentadiène est un composé organique (voir Figure 9) utilisé pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé.

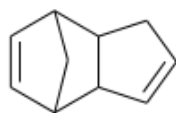
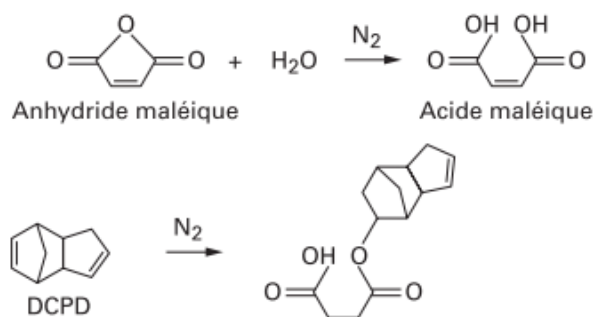


Figure 9 : Représentation du dicyclopentadiène

La synthèse de la résine polyester par le procédé d'acide addition est réalisée en deux étapes (Figure 10) :

- La molécule dicyclopentadiène réagit en présence d'eau avec le diacide insaturé (acide maléique) pour former un « adduit ».
- Il réagit dans un second temps avec les polyols pour former le prépolymère. L'adduit se positionne sur les fins de chaînes du prépolymère, par conséquent, les chaînes macromoléculaires formées sont plus courtes (poids moléculaire faible) et la viscosité est plus faible.

Étape 1 : Formation de « l'adduit » : étape exothermique



Étape 2 : Formation du prépolymère

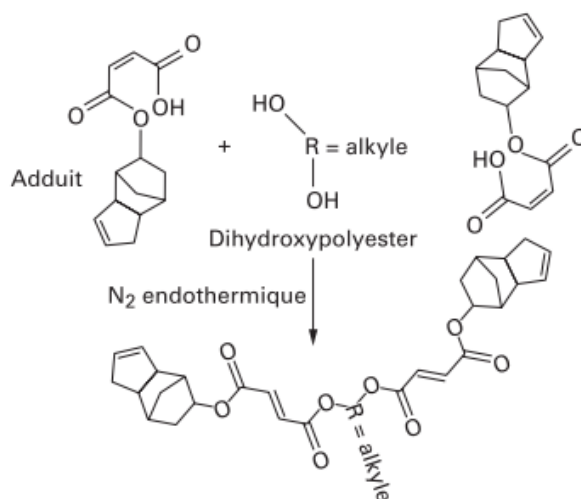


Figure 10 : Synthèse du polyester insaturée au DCPD par le procédé « acide adition » [20]

Lors de la mise en œuvre du composite, le prépolymère en solution dans le styrène est mélangé avec un catalyseur de type peroxyde de l'ordre de 1 à 4% massique [24]. La réaction de réticulation s'amorce par un processus radicalaire en chaîne engendré par la présence du peroxyde. Un pontage styrénique est obtenu entre les chaînes du prépolymère aboutissant à la formation d'un réseau tridimensionnel covalent (Figure 11).

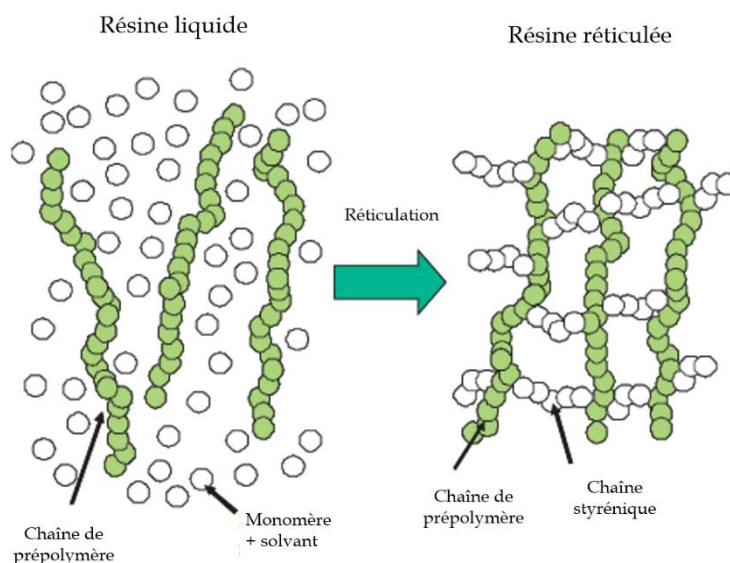


Figure 11 : Principe de réticulation de la résine polyester en solution styrène [9].

Le temps de gel est plus court avec une résine DCPD, par conséquent, la réticulation est plus rapide (40 à 50 min à température ambiante). On définit le temps de gel comme étant le temps au bout duquel le matériau a un changement de propriétés viscoélastiques correspondant à la formation d'un réseau macromoléculaire complexe [25].

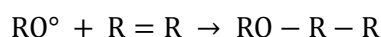
Malgré la présence de chaînes macromoléculaires plus courtes, les propriétés de ces résines sont équivalentes en termes de module d'Young aux résines polyesters isophthaliques ou orthophthaliques. Toutefois, la contrainte à la rupture est inférieure de l'ordre de 40% et l'allongement à la rupture de l'ordre de 40% [26], alors que les cinétiques de diffusion en eau de mer sont comparables pour ces types de résines [27].

Les réactions au cours de la réticulation des résines polyesters dépendent fortement des réactifs incorporés pour former le prépolymère. L'oligomère contient des doubles liaisons réactives (insaturations) le long de la chaîne polyester, qui sont des sites préférentiels pour la formation de liaisons covalentes (réticulation). Cependant, elle nécessite l'ajout d'un initiateur (ou catalyseur), le plus souvent de type peroxyde (le plus utilisé étant le peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP)) qui génère des radicaux libres et réagit avec le styrène et le prépolymère pour aboutir à la formation d'un réseau tridimensionnel à l'état solide. Cependant, pour s'assurer que la réticulation est optimale, un accélérateur est ajouté ; à savoir, un métal de transition (le plus couramment utilisé étant le naphthénate de cobalt et l'octoate de cobalt).

Le MEKP se décompose à température ambiante en présence de cobalt selon la réaction :

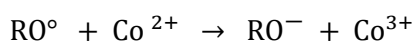


Equation 2.2.3-1



Equation 2.2.3-2

Les radicaux libres sont à l'origine d'une réaction en chaîne (réaction exothermique) qui a lieu sur les sites insaturés du polyester. Ce mécanisme conduit à la formation d'un réseau insoluble et infusible. Il faut noter que l'accélérateur est mis en plus faible quantité que le catalyseur car dans le cas où le cobalt est en excès, il réagit avec les radicaux libres et forme des ions non réactifs selon la réaction :



Equation 2.2.3-3

Les radicaux sont donc annihilés et la réticulation n'est pas optimale. Les accélérateurs sont donc ajoutés en faible quantité de l'ordre de 0,02% à 0,3 % en masse [28].

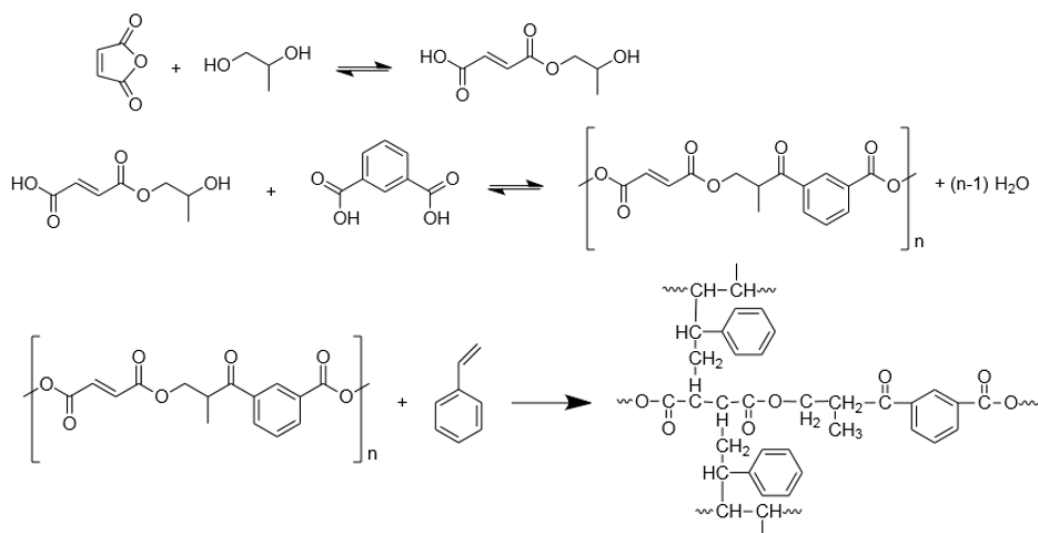


Figure 12 : Estérification avec de l'anhydride maléique et du propylène glycol puis polycondensation avec un acide isophtalique et réticulation du polyester insaturé dit isophtalique avec du styrène.

Dans le commerce, on trouve généralement des résines polyesters insaturés pré-accélérées, ce sont des mélanges qui contiennent préalablement l'accélérateur. Pour éviter la dégradation prématurée de la résine (réticulation au cours du stockage), un inhibiteur est ajouté qui forme des radicaux réactifs. Lorsque l'initiateur est mélangé avec la résine, les premiers radicaux formés sont captés par les radicaux de l'inhibiteur et réagissent avec celui-ci. C'est à partir de l'épuisement de ces radicaux que la réticulation de la résine débute. Un tableau récapitulatif (Tableau 5) est présenté afin de détailler les différents réactifs possibles dans la formulation d'un polyester insaturé.

Tableau 5 : Liste des réactifs utilisés pour la formulation d'une résine polyester insaturée.

	Réactifs	Taux introduit (% massique)	Actions
Accélérateurs	<u>Sel de cobalt :</u>		Active l'initiateur en provoquant la formation de radicaux réactifs
	Naphténate ou octoate de cobalt		
	<u>Amines tertiaires aromatiques :</u>		
	Diméthylparatoluidine diéthylaniline		
Initiateurs (Catalyseur)	<u>Peroxydes dérivés de cétones :</u>		Déclenche la réticulation par décomposition radicalaire en présence d'un accélérateur
	Exemple : peroxyde de méthyléthylcétone	1 à 4	
	<u>Hydroperoxydes d'alkyle</u>		
Inhibiteurs	Hydroquinone	50 à 100 ppm	Réagit au début de la réaction avec les radicaux formés par l'initiateur
	Benzoquinone		

Quinhydrone			permettant l'imprégnation des fibres de verre avant démarrage de la réticulation
Diluant réactif	Styrène	30 à 45	Diluant (ajuste la viscosité selon l'application) et agent de liaison entre les chaînes du polyester
Autres diluants réactifs	Dérivés du styrène		Ajuste les propriétés du matériau final désiré
	α -méthylstyrène		
	Méthacrylate de méthyle	0,5 à 3	Par exemple : le α -méthylstyrène abaisse le pic exothermique lors de la
	Acétate de vinyle		réticulation
	Dérivés allyliques (diallyl phtalate)		

2.3. Les renforts

2.2.1 Les différents renforts

Les renforts assurent les propriétés mécaniques du matériau composite qui dépendent non seulement de la nature des constituants de base, mais aussi de la qualité de la liaison entre renfort et matrice.

Les composites à fibres sont constitués soit de fibres longues sous forme linéique qui sont arrangées en fils ou en mèches, soit sous forme de fibres discontinues qui sont des fibres courtes ou coupées (mats).

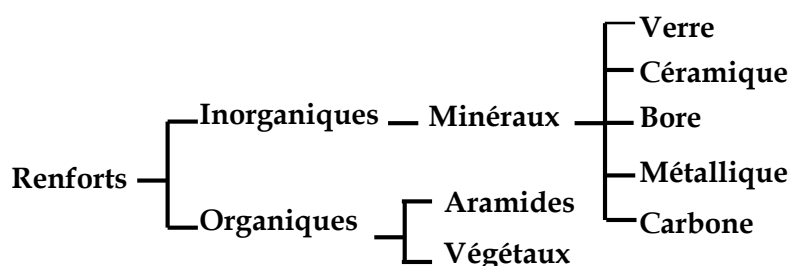


Figure 13 : Les types de renfort

Les principales fibres utilisées sont les fibres de verre, de carbone et de Kevlar (à base de fibres d'aramides). En construction navale, ces fibres sont utilisées en fonction des performances de renforcement souhaitées. Les fibres de verre sont toutefois les plus utilisées pour des raisons historiques et de coût mais aussi pour leurs caractéristiques. En effet, elles présentent une très bonne résistance mécanique, une forte résistivité électrique et une inertie thermique et

chimique. Cependant, du fait de leur faible coût et valeur ajoutées (env. 2 €/kg), elles sont actuellement peu recyclées.

2.2.2 Les différents assemblages

Lorsque les fibres sont parallèles et orientées dans une seule direction, il s'agit de nappe ou pli unidirectionnel (UD) (Figure 11). Ce sont des renforts non-tissés constitués d'un empilement de couches unidirectionnelles ($0^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ$) pour un quasi-omnidirectionnel) maintenues par un fil de couture pour éviter leur désassemblage.



Figure 14 : Pli unidirectionnel de fibres de verre orientées à 0° (sens longitudinal).

Ce renfort UD présente de bonnes propriétés mécaniques dans le sens de la fibre si le composite est sollicité en traction longitudinale (i.e. selon l'orientation des fibres) mais une faible résistance dans le sens transversal.

Les biaxes sont des renforts non-tissés constitués d'un assemblage de deux couches unidirectionnelles et cousues entre elles par un fil de couture. Chaque couche est orientée dans une direction différente. Les orientations conventionnelles des fibres sont ($\pm 45^\circ$), ($0^\circ/90^\circ$) et dans une moindre mesure ($\pm 30^\circ$) et ($\pm 60^\circ$). Les triaxes sont réalisés de façon identique avec l'assemblage de trois UD selon des orientations telles que ($0^\circ/\pm 45^\circ$) ou ($+45^\circ/90^\circ/-45^\circ$).

L'arrangement de ces fibres et leur orientation a un fort impact sur les propriétés mécaniques finales du matériau composite. La nature, la proportion et l'orientation des fibres permettent d'obtenir un matériau pouvant répondre à une infinité de propriétés et par conséquent de cahier des charges. Le taux de fibres de verre dans un composite varie généralement entre 60 et 70% en masse.

2.3 Le matériau d'âme

Un matériau sandwich est composé d'une âme entre deux parements de composite. Les âmes sont utilisées pour leurs propriétés mécaniques et aussi pour leurs propriétés thermiques puisque ce sont des matériaux avec des conductivités thermiques faibles ($0,05\text{-}0,2\text{ W/m.K}$). Ce sont des matériaux à faible densité qui apportent une tenue mécanique pour des sollicitations

en flexion et en compression [29]. Dans la construction navale, les matériaux d'âmes les plus répandus sont les mousses alvéolaires (par exemple : les polychlorures de vinyle (PVC), polyuréthane (PU)) et les panneaux de bois comprenant le balsa et le contreplaqué.

L'utilisation du balsa dans la construction navale est ancienne. Ses propriétés telles que sa légèreté, son isolation phonique et thermique et son comportement en condition incendie représentent des qualités attendues pour un matériau d'âme. Deux configurations existent pour l'utilisation du balsa en tant que matériau d'âme ; les fibres sont orientées perpendiculairement aux parements ou les fibres sont orientées parallèlement. Cette dernière configuration confère une bonne résistance à la flexion mais réduit ses propriétés de compression. Le balsa est un matériau hétérogène et anisotrope dont la conductivité thermique (0,02 à 0,09 W/(m.K)) varie en fonction de la masse volumique (40 et 250 kg/m³) du matériau [29]. L'orientation des fibres dans le parement a une influence sur la diffusion thermique et rend le balsa anisotrope d'un point de vue thermique.

3. Comportement au feu des matériaux composites

3.1 Les étapes d'un incendie de matériaux organiques

L'utilisation des matériaux composites dans un navire s'accompagne de l'inquiétude vis-à-vis des espaces clos. En effet, la concentration dans un espace de chaleur, de fumée et de gaz inflammables augmente le risque d'incendie. Pour comprendre ce risque, il faut détailler les conditions propices à la présence d'un incendie et les différentes étapes conduisant à la formation d'un feu développé.

On définit la combustion comme une réaction chimique d'oxydo-réduction entre un combustible (corps qui brûle) et un comburant (élément qui aide à brûler, généralement l'oxygène) déclenchée par une source d'énergie. Cette réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique), qui, s'il est suffisant, permet au processus de s'auto-entretenir. De manière générale, le concept de combustion d'un matériau est symbolisé par un « triangle du feu » qui fait le lien entre combustible, comburant et énergie d'activation. Ces trois paramètres doivent exister dans des proportions adaptées pour générer l'inflammation d'un corps. Dans le cas où un de ces facteurs est limité ou absent, l'inflammation du matériau n'a pas lieu et la combustion est absente. Haessler en 1974 [30], introduit un quatrième élément nécessaire à l'incendie qui est l'existence d'une réaction en chaîne produisant des radicaux libres fortement énergétiques. En présence de ces espèces

réactives la combustion est entretenue et l'incendie se développe (Figure 15). Ces éléments sont essentiels pour générer l'apparition d'une flamme.

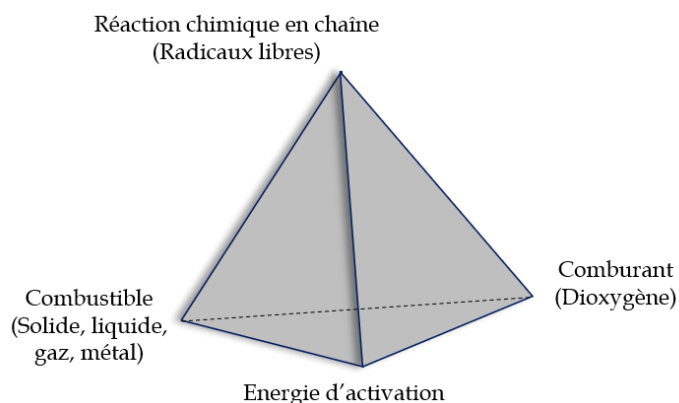


Figure 15 : Le tétraèdre du feu selon Haessler (1974) [30].

La combustion d'un matériau est un processus complexe qui se décompose en plusieurs étapes, on peut définir les quatre étapes nécessaires au développement d'un incendie :

L'échauffement du polymère par une source de chaleur extrinsèque (rayonnement ou flamme) selon des mécanismes convectifs et radiatifs. Cette étape induit la dégradation thermique du matériau. L'absorption du flux de chaleur par le matériau est gouvernée par des paramètres radiatifs tels que l'absorptivité, la réflectivité et l'émissivité. Des paramètres physiques comme la densité, la conductivité thermique et sa capacité thermique massique régissent le gradient de température au sein du matériau. Les échanges thermiques par convection à la surface du matériau participent à l'échauffement du matériau

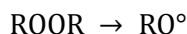
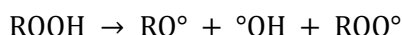
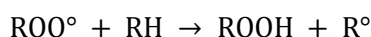
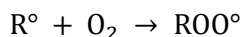
La dégradation qui apparaît à partir d'une température critique est liée à l'énergie des liaisons, les liaisons les plus faibles étant rompues les premières. La rupture des liaisons provoque la formation de gaz inflammables (molécules organiques de bas poids moléculaire) et/ou de résidus carbonés (nommé char). Les gaz de décomposition se composent de substances inflammables (hydrocarbures, molécules organiques de faible poids moléculaire, monoxyde de carbone) ou non inflammables (eau, dioxyde de carbone).

Deux processus de dégradation sont envisageables :

Soit une réaction de pyrolyse (ou de thermolyse) qui correspond à une décomposition chimique en absence d'oxygène. Il s'agit d'un phénomène endothermique qui a besoin d'énergie thermique pour la rupture des liaisons chimiques [3]. Les réactions de dégradation par coupure de liaisons peuvent avoir lieu le long de la chaîne ou par coupure de groupements latéraux. Dès l'amorçage de la dégradation, la propagation peut être obtenue par

réarrangement des chaînes (cyclisation ou élimination de groupes pendants), dépolymérisation ou coupure aléatoire de chaînes.

Soit, une réaction de thermo-oxydation avec apport d'oxygène. Une fois la dégradation débutée, des radicaux libres présents sur les chaînes du polymère réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux de type H° et OH° [31].



Equation 3.1-1

La présence de ces radicaux entraîne la rupture de liaisons covalentes aboutissant à des scissions de chaînes.

Les réactions de thermolyse et de thermo-oxydation sont deux phénomènes de dégradation qui peuvent se produire simultanément. Or, du fait de la vitesse de diffusion faible de l'oxygène dans la phase condensée du polymère, le matériau est principalement affecté par la thermolyse. Le cas des polymères thermodurcissables est décrit plus précisément dans le § 3.2 de ce chapitre.

L'inflammation a lieu lorsque la vitesse de libération des gaz de décomposition inflammables (en présence d'oxygène) atteint une valeur critique. Les limites d'inflammabilité du mélange combustible dépendent de la température et de la nature des gaz constituant ce mélange. Le temps compris entre l'exposition du matériau à une source de chaleur et l'inflammation est nommé temps d'ignition. Il dépend du flux de chaleur auquel est soumis le matériau, des propriétés thermo-radiatives et thermo-physiques du matériau, et la nature des combustibles produits. Pour que la dégradation s'entretienne et se propage à l'ensemble du matériau, il faut que l'énergie transférée en surface par des sources externes soit suffisante pour continuer à entretenir le mécanisme de dégradation du matériau avec la formation de gaz combustibles.

La propagation d'une flamme met en jeu des phénomènes de transferts de chaleur qui sont convectifs, conductifs ou par rayonnement. Les trois phénomènes sont combinés lors d'un incendie. Selon l'état d'avancement d'un incendie, certains phénomènes peuvent être prédominants. Un élément de l'incendie peut par rayonnement thermique sans contact

immédiat transférer un flux thermique capable d'échauffer et déclencher l'inflammation d'un matériau. La convection des gaz de dégradation thermique à la surface du matériau est également responsable de la propagation de l'énergie thermique. Enfin, la conduction de la chaleur est réalisée des zones chaudes aux zones froides et dépend de la conductivité thermique de la matrice et de l'énergie radiative transférée par la source de chaleur.

L'extinction arrive dès qu'un élément du tétraèdre du feu se raréfie. Il s'agit d'une réduction ou une absence de chaleur, d'oxygène ou de gaz de dégradation. La température chute alors et le feu s'éteint.

La Figure 16 résume les différentes étapes lors d'un incendie.

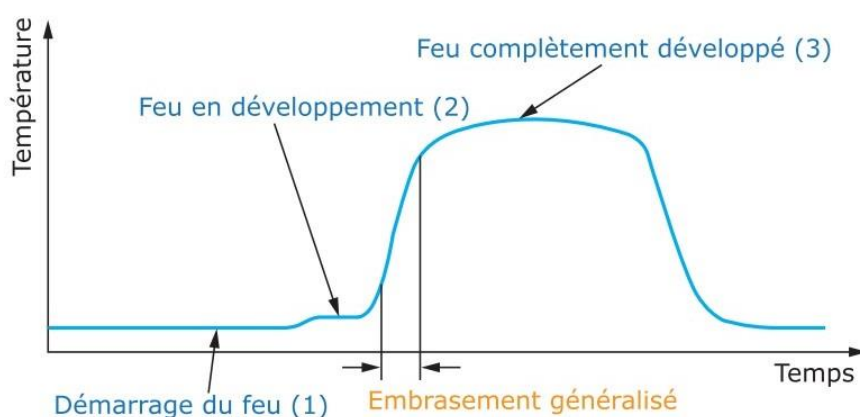


Figure 16 : Etapes de développement d'un incendie [32].

Ces étapes peuvent être perturbées par l'incorporation de retardateurs de flamme. Différents mécanismes sont utilisés tels que 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. Avant d'aborder dans la suite de ce chapitre, l'ignifugation des matériaux composites, on va s'attarder plus précisément sur la dégradation thermique de la résine polyester.

3.2 Stabilité thermique des résines thermodurcissables

3.2.1 Les processus chimiques

3.2.1.1 La résine polyester insaturée isophtalique

La dégradation thermique des composites thermodurcissables en présence d'une source de chaleur est un processus complexe. Ce processus est maîtrisé par des mécanismes chimiques, thermiques résumés dans la Figure 21. En présence d'un flux de chaleur, l'ignition d'un matériau composite a lieu quand le mélange gazeux combustible issu de la dégradation de la

matrice atteint sa limite d'inflammabilité. Cependant ce critère est souvent remplacé par un critère concernant la température de surface qui doit atteindre la température d'ignition de la matrice polymère située entre 350 à 400°C [2],[16],[34]. La température d'ignition est généralement corrélée à la température de pyrolyse telle que mesurée en ATG.

Kandare et al [35] ont montré que la dégradation des résines polyesters insaturées en ATG sous oxygène se déroule en trois étapes. La première étape débutant vers 250°C attribuée à la perte d'eau par déshydratation [36]. Cependant, d'autres auteurs affectent cette première étape à la volatilisation de monomère styrène résiduel et d'impuretés [37]. La principale perte de masse entre 350 et 450°C est due à la rupture par scission des fragments de chaîne polystyrène et polyester. Les mécanismes de rupture par scission sont décrits dans les Figure 17 et Figure 18. Ces mécanismes génèrent une multitude de sous réactions et de sous-produits [38].

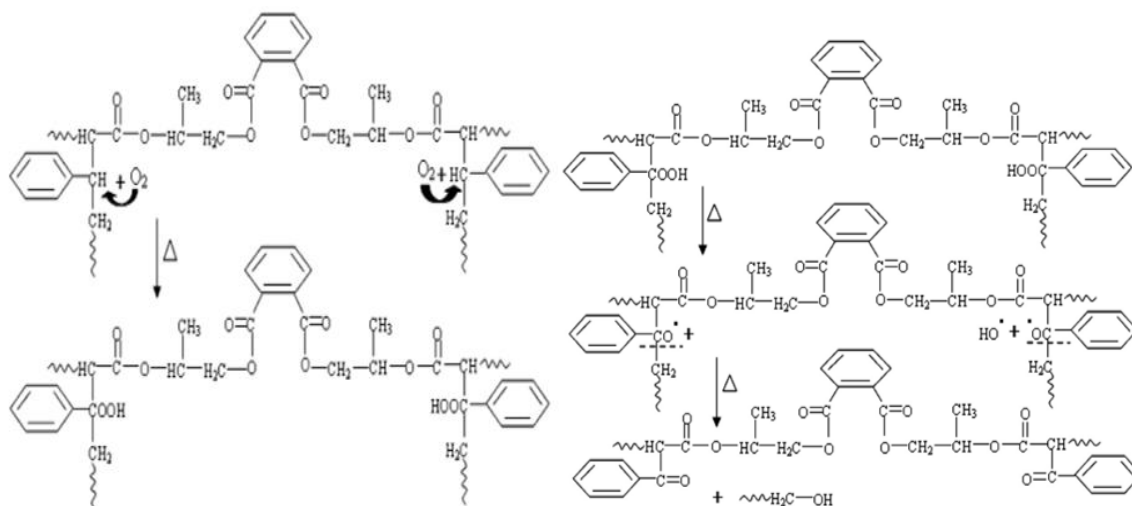


Figure 17 : Mécanisme de thermo-oxydation de la résine polyester insaturé [36].

Un char est obtenu suite à cette étape et est dégradée entre 450 et 600°C par oxydation du résidu. Des analyses Py-GC/MS [35] (pyrolyse suivie d'une caractérisation en chromatographie en phase gazeuse) ont montré que les principaux produits de dégradation de la résine sont le styrène et l'anhydride phtalique. Ravey [39] a proposé un mécanisme pour la formation des groupements anhydrides phtaliques qui serait produit par la réaction entre deux liaisons ester avec formation d'une seule liaison éther.

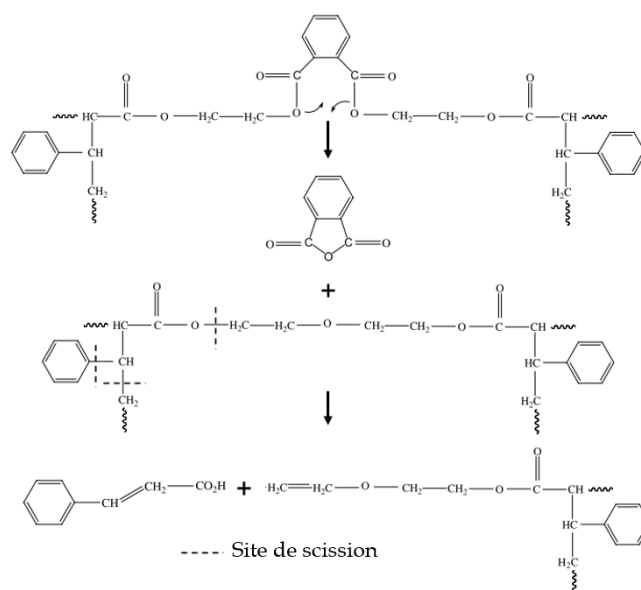


Figure 18 : Formation des groupements anhydride phtalique d'après le mécanisme de Ravéy [39].

3.2.1.2 La résine polyester modifiée au DCPD

Baudry et al [38],[40] ont réalisé une comparaison entre trois résines polyesters insaturés en solution dans du styrène. Une résine (notée A) a été synthétisée à base d'acide maléique (acide de l'anhydrique maléique : AM), d'acide isophthalique (AI) et de propylène glycol (PG) (voir Figure 7 et Figure 8). La deuxième (notée B) avec comme glycol supplémentaire un glycol néopentyle (NPG). La troisième résine (notée C) a été synthétisée à base d'AM, AI, PG, NPG, éthylène et diéthylène glycol (EG et DEG). Dans une première étape, on a fait réagir l'acide maléique avec le dicyclopentadiène pour former une résine DCPD-O-AM. Les prépolymères sont présentés dans la Figure 19.

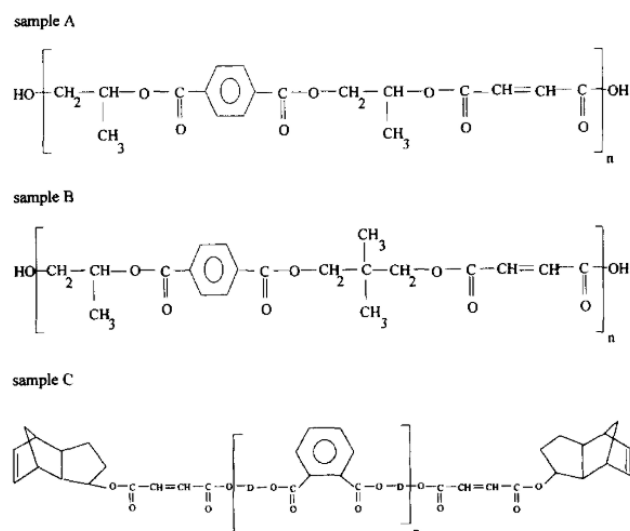


Figure 19 : Prépolymère pour la fabrication de résines polyester insaturé notées A, B et C (résine modifiée par du DCPD) [38].

La dégradation thermique de ces trois résines a été caractérisée en analyse thermogravimétrique sous air. Le début de la dégradation est similaire pour les trois résines entre 350 et 450°C. La résine modifiée DCPD présente néanmoins une première perte de masse à une température de dégradation légèrement plus basse que les résines A et B. Ce comportement a été observé également sous atmosphère d'azote en condition de pyrolyse. Les auteurs ont pu remarquer qu'à partir de 350°C, 11% molaire des produits de dégradation proviennent de la rupture des bouts de chaîne libérant du dicyclopentadiène. A partir de 450°C, les produits de dégradation entre les trois résines sont dans des proportions équivalentes.

3.2.2 Les processus physiques

Comme il a pu être décrit dans la section précédente, les processus de dégradation thermique sont complexes. Ces mécanismes physico-chimiques et également mécaniques, dépendant de la température, sont relativement compliqués à identifier et à isoler, et sont de plus présents à l'état solide, liquide ou gazeux. De manière simplifiée, on peut résumer les différents processus dans la Figure 20. Cependant, il ne rend pas compte des liens de causes à effets ni de l'importance de certains mécanismes par rapport aux autres.

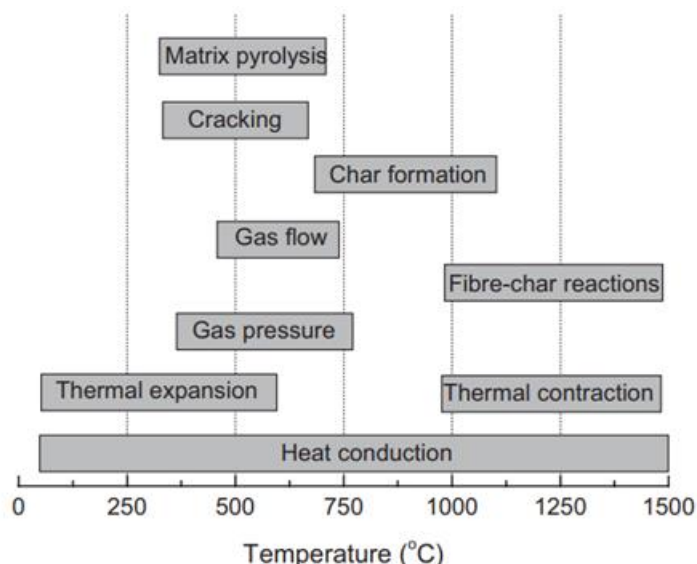


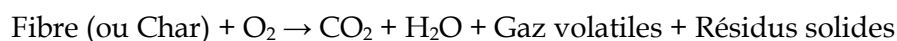
Figure 20 : Action de la température sur un matériau composite (températures approximatives) [9].

Bien souvent, ces réactions sont décrites par une réaction simplifiée du type :



Equation 3.2.2-1

Les résidus carbonés issus de la dégradation d'un polymère sont appelés « char ». En présence d'une atmosphère oxydante et à des températures élevées (600 à 900°C), ces résidus carbonés ainsi que les fibres peuvent subir des réactions d'oxydation qui sont décrites par l'équation suivante :



Equation 3.2.2-2

Précédemment, les processus thermo-chimiques lors de la dégradation des matériaux composites ont été décrits. Cependant, il faut aussi décrire les processus physiques apparaissant dans le matériau. Le risque premier de la dégradation des composites est l'endommagement de la matrice conduisant à une perte de tenue mécanique préjudiciable dans une application navale. Il s'agit des phénomènes de contraction et d'expansion thermique qui dépendent fortement de la température de dégradation de la matrice polymère. La formation de gaz de combustion et la production de vapeur provoque une augmentation de la pression interne du composite. Cette pression est à l'origine de la propagation de fissures/contraintes internes et à terme de la délamination du composite. Enfin, la dégradation thermique provoque l'ablation de la surface du matériau avec une perte importante de masse pouvant de plus, provoquer l'apparition de pores.

3.3 Modélisation de la dégradation thermique des composites

La description des processus chimiques et physiques intervenants lors de la dégradation d'un composite soumis au feu permet de mieux appréhender leurs effets et leurs interactions. Bien que les transferts thermiques par conduction suffisent à décrire l'évolution de température dans un composite soumis à des flux faibles ne conduisant pas à dépasser la température de pyrolyse de la matrice (15 kW/m² [41]), cela devient insuffisant dès lors que des processus chimiques interviennent. En effet, des réactions comme la pyrolyse et l'oxydation modifient les propriétés physiques de la phase solide avec formation des produits de dégradation. Les transferts thermiques et la tenue mécanique du matériau sont modifiés de manière significative. Pour s'approcher au mieux de la réalité, il est nécessaire que la modélisation d'un composite en cours de dégradation prenne en compte l'évolution de ses propriétés physiques et les différents états rencontrés. La modélisation de la dégradation thermique correspond à retranscrire mathématiquement des phénomènes thermiques, chimiques et physiques intervenant sous l'action d'une source de chaleur.

L'objectif de cette partie est de présenter succinctement les modèles mathématiques utilisés pour prédire la dégradation des matériaux composites lors d'une sollicitation thermique avec présence d'une flamme (Figure 21).

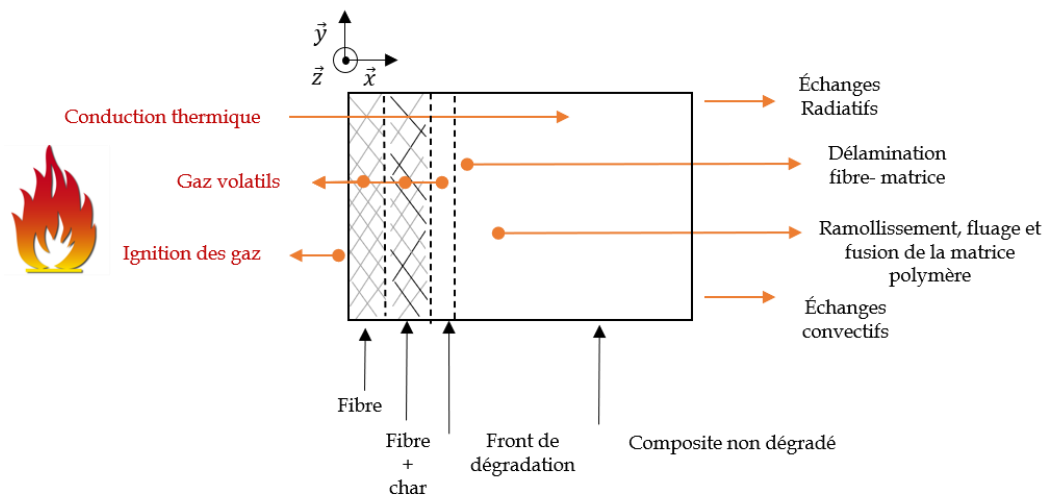


Figure 21 : Schéma des processus de réaction de dégradation thermique d'un composite en présence d'une flamme [9].

3.3.1 Modèles définissant les propriétés thermo-chimiques des composites

Les modèles suivants ne font pas dépendre les propriétés thermiques de la dégradation mais permettent de décrire correctement sur une plage de température limitée. D'autres modèles prennent en compte l'état de décomposition de chaque constituant [42]. L'utilisation de

modèle s'accompagne d'un besoin de caractérisation des propriétés thermo-chimiques sur une large plage de température avec fiabilité. Ce qui représente un challenge du fait du caractère fortement anisotrope de la construction des matériaux composites (pli de fibre de verre imprégné de résine).

Avant de poser les bases des modèles de dégradation thermiques des matériaux composites, il est important de se questionner sur la façon dont est considéré ce matériau en modélisation. Tout matériau est considéré comme hétérogène lorsqu'il est observé à une échelle faible. Pour les composites, le matériau est hétérogène du fait de sa structure correspondant à un empilement de fibre de verre qui peuvent être unidirectionnel, bi ou quadri-directionnel et imprégné de résine. La représentation numérique d'un tel système est complexe, ce qui pousse à considérer les matériaux composites en un matériau homogène en prenant en compte les propriétés thermiques de la fibre de verre et de la résine selon le plus souvent des lois de mélange. En effet, dans les transferts thermiques par conduction, il est nécessaire d'estimer les valeurs homogénéisées de la conductivité thermique, de la capacité calorifique et de la masse volumique, propriétés qui interviennent dans la loi de Fourier. Une des approches couramment utilisées pour la définition de la conductivité thermique d'un matériau hétérogène repose sur l'utilisation de modèles mathématiques d'homogénéisation, lesquels sont tout de même bien adaptés à l'étude des matériaux composites à structure périodique ou quasi-périodique. Ainsi, pour un composite stratifié monolithique du type unidirectionnel (fibres parallèles) et comprenant une fraction volumique de fibres X_f , on peut définir la conductivité thermique dans le sens des fibres de verre dite longitudinale (k_L) et la conductivité thermique perpendiculaire aux fibres dit transverse (k_T) par application directe de la théorie des mélanges (modèles parallèle, modèle série) de la façon suivante :

$$k_L = (1 - X_f)k_m + X_f k_f$$

$$k_T = \frac{k_m k_f}{k_m X_f + k_f (1 - X_f)}$$

Equation 3.3.1-1

Les indices m et f renvoient à la matrice et aux fibres de verre.

Ces équations permettent de prendre en compte le caractère anisotrope des matériaux composites mais ne permettent pas de décrire l'évolution de la conductivité en fonction de la température. Henderson et al [43] définissent la conductivité thermique de l'état vierge (k_v) et

l'état dégradé (k_c) par un polynôme de degrés 1 ou 3 respectivement pour modéliser l'évolution de cette propriété avec la température.

$$k_v(T) = k_o + k_1T$$
$$k_c(T) = k_o + k_1T + k_2T^2 + k_3T^3$$

Equation 3.3.1-2

Dans les modèles de dégradation de composites, cette loi des mélanges proposée par Henderson et al [43] est largement utilisée car seule la caractérisation de la conductivité thermique à l'état vierge et dégradé est nécessaire.

Concernant la capacité thermique massique et la densité qui sont des grandeurs additives, les valeurs homogénéisées peuvent être obtenues suivant les équations suivantes :

$$\rho_c = X_f \rho_f + (1 - X_f) \rho_m$$
$$C_{pc} = \frac{\rho_m(1 - X_f)}{\rho_m(1 - X_f) + \rho_f X_f} C_{pm} + \frac{\rho_f X_f}{\rho_m(1 - X_f) + \rho_f X_f} C_{pf}$$

Equation 3.3.1-3

Comme pour la conductivité thermique, on peut évaluer l'évolution de la capacité thermique massique par des polynômes de degrés 1 pour la partie vierge (Cp_v) et la partie dégradée (Cp_c) [9].

$$Cp_v(T) = Cp_o + Cp_1T$$
$$Cp_c(T) = Cp_o + Cp_1T$$

3.3.2 Modèles de dégradation thermiques pour les matériaux composites

La modélisation de la dégradation thermique des matériaux est un domaine de recherche depuis les années 1940 et fait l'objet de nombreuses investigations aujourd'hui. Le modèle le plus couramment usité et faisant référence dans la modélisation de la dégradation des composites, sont les modèles d'Henderson et al. [43], [44] décrits en 1985 et 1987. Ces auteurs se sont basés sur des modèles existants pour la pyrolyse du bois qu'ils ont généralisés aux matériaux multi-constituants que sont les composites.

3.3.2.1 Modèle thermique simple et effets de bord

Avant de décrire des modèles prenant en compte plusieurs phénomènes thermo-chimiques, on peut d'abord définir un modèle thermique simple prenant en compte la conduction thermique et les propriétés thermiques à température ambiante selon une loi de Fourier.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial k_x}{\partial x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$$

Equation 3.3.2.1-1

Ce modèle étant posé en 1D et décrit selon la direction principale x .

Lorsqu'un matériau est soumis à une source de chaleur pour lequel on souhaite modéliser son comportement thermique, les effets de bords doivent être pris en compte du fait de l'environnement de l'essai : phénomènes radiatifs et convectifs sur la surface.

3.3.2.2 Modèle thermique avec prise en compte de la dégradation

Le modèle d'Henderson et al. [43] considère uniquement les processus de transfert thermique par conduction, la pyrolyse de la matrice et la diffusion des gaz de combustion. Il s'agit d'un modèle bi-constituant (matrice vierge + char) car l'accumulation des gaz dans le matériau n'est pas considérée. La conduction thermique est considérée comme unidirectionnelle selon x en prenant en compte la variation des propriétés thermiques en fonction de la température au cours d'une sollicitation thermique par les formules polynômiales empiriques présentées dans le § 3.3.1.

Dans les modèles bi-constituants (vierge + char) comme celui de Henderson, le bilan de masse sur la phase gazeuse ($\dot{m}g$) est exprimé en faisant l'hypothèse que les gaz de pyrolyse sont directement évacués dès leur formation. Les réactions de décomposition sont modélisées en utilisant des lois cinétiques chimiques telles que la loi d'Arrhenius. Henderson se base sur une équation unidirectionnelle selon x pour prédire la réponse thermique d'un composite.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial k_x}{\partial x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} - \dot{m}g C_{p(g)} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \rho}{\partial t} (Q_i + h_c - h_g)$$

Equation 3.3.2.2-1

$\dot{m}g$: Le débit massique de gaz généré durant la pyrolyse de la matrice en $\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$

$C_{p(g)}$: La chaleur massique du gaz généré durant la pyrolyse de la matrice en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Q_i : L'énergie de décomposition en J.kg^{-1} pouvant comprendre la réaction de décomposition de la matrice ou la réaction entre le char et les fibres que ces réactions soient de nature endothermique ou exothermique.

h_c : L'enthalpie du composite solide en J.kg^{-1}

h_g : L'enthalpie des gaz formés en J.kg^{-1}

L'équation 3.3.2-1 repose sur le principe de conservation de l'énergie dans un élément de volume unitaire. Le terme de gauche représente le flux de chaleur stocké dans l'élément de

volume. Les deux premiers termes à droite de l'égalité décrivent le flux transféré par conduction thermique dans le matériau. Le troisième terme représente l'énergie perdue par le flux de gaz issu de la pyrolyse s'échappant de l'élément de volume considéré. Le dernier terme à droite désigne le flux de chaleur consommé par le processus de décomposition de la matrice, ou des réactions entre le char et les fibres de verre. Ce terme peut être soit positif ou soit négatif selon la nature exothermique ou endothermique de la réaction de décomposition.

Dans ce dernier terme, la variation de la masse volumique en fonction du temps qui caractérise la transformation du matériau au cours du processus de décomposition est décrite par une loi d'Arrhenius :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho_0 \left[\frac{\rho - \rho_\infty}{\rho_0} \right]^n A \cdot \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right)$$

Equation 3.3.2.2-2

$\rho(t)$: La masse volumique instantanée du matériau en kg.m^{-3}

ρ_0 : La masse volumique initiale du matériau avant la décomposition en kg.m^{-3}

ρ_∞ : La masse volumique finale du matériau après la décomposition en kg.m^{-3}

n : L'ordre de décomposition de la réaction

A : Le facteur pré-exponentiel en s^{-1}

E_a : L'énergie d'activation en J.mol^{-1}

R : Constante des gaz parfaits

Les paramètres A , E_a et n sont déterminés expérimentalement par analyse thermogravimétrique (ATG).

Pour prendre en compte le couplage entre transfert thermique et dégradation, le modèle considère que la matrice, en cours de décomposition, se compose de deux sous-constituants : la matière vierge et la matière carbonisée. Les fibres sont, quant à elles, considérées comme inertes. Ceci permet aux auteurs de calculer des propriétés thermo-physiques homogénéisées en fonction de l'état de dégradation du matériau (vierge ou carbonisée). De nombreux auteurs ont mis en application ce modèle et s'accordent sur la bonne adéquation des résultats simulés avec les résultats expérimentaux[9]. Différents auteurs tels que Gibson et al. [45], Mouritz et al. [46], [47], Sullivan et al. [48], [49], Lattimer et al. [50], [51] et Feih et al. [52] ont utilisé le modèle d'Henderson. Il faut attendre les travaux de Dimitrienko [53], [54] pour la prise en compte des réactions entre le char et les fibres de verre (au-delà de 1000°C) dans la modélisation. Ce modèle à quatre constituants (fibre, char, matrice, gaz de dégradation)

considère un bilan de masse pour chaque constituant du matériau composite. On peut synthétiser les processus pris en compte par le modèle de Dimitrienko dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Nombre de processus modélisés dans les modèles thermomécaniques (O : prise en compte dans le modèle de Dimitrienko [54] et N : non pris en compte).

Processus	[54]
Conduction thermique à travers la matrice et le char	O
Décomposition de la matrice polymère et des fibres ($T^{\circ} > 1000^{\circ}\text{C}$)	O
Diffusion des gaz formé de la zone de réaction vers la surface	O
Expansion/contraction thermique	O
Augmentation de la pression	O
Phénomène de délamination, fissures et apparition de vide dans la matrice	N
Réactions entre le char et les fibres	O
Ablation de la matrice suite à la dégradation	N

Or, la complexification des modèles s'accompagnent d'une difficulté à caractériser les paramètres physiques intrinsèques à chacun des constituants char et gaz (capacité thermique, conductivité thermique, coefficient de diffusion des gaz) en plus de ceux déjà homogénéisés pour le composite.

3.3.3 Problématiques des modèles actuels

De nombreux modèles de dégradation thermique ont été développés depuis les années 1980. Les plus récents permettent de considérer un plus grand nombre de phénomènes mais rencontrent des difficultés de caractérisation. En effet, le nombre de paramètres augmente avec la complexité du modèle en question et ceux-ci doivent être caractérisés pour chaque type de composite (résines et fibres) afin de pouvoir alimenter la simulation.

De plus, les modèles de dégradation cités précédemment sont établis en 1D mais rarement en 2D ou en 3D. Cette lacune limite les études à des cas simples, s'éloignant généralement des cas réels. Enfin, les interactions des flammes avec la structure composite sont rarement considérées et les cas réels sont majoritairement dépendants de ce couplage.

3.3.4 Cas particulier du modèle de Statler

Or, le plus souvent, les modélisations thermiques se basent sur la mise en place d'essai et la comparaison avec des résultats expérimentaux. Le calorimètre à cône permet de réaliser un

test à petite échelle capable de prédire efficacement le comportement au feu d'un matériau et d'en décrire différents paramètres comme le temps d'ignition, le débit calorifique, la perte de masse au cours de l'essai etc. De nombreuses caractérisations de la réaction au feu des matériaux se basent sur l'utilisation du cône calorimètre. Il peut être également employé pour la caractérisation de la résistance au feu. Statler et al. [55], [56] ont proposé un modèle thermo-chimique permettant de simuler le débit calorifique d'un polycarbonate en se basant sur des essais au cône calorimètre prenant comme hypothèse une diffusion de la chaleur uniaxiale selon x (Figure 22).

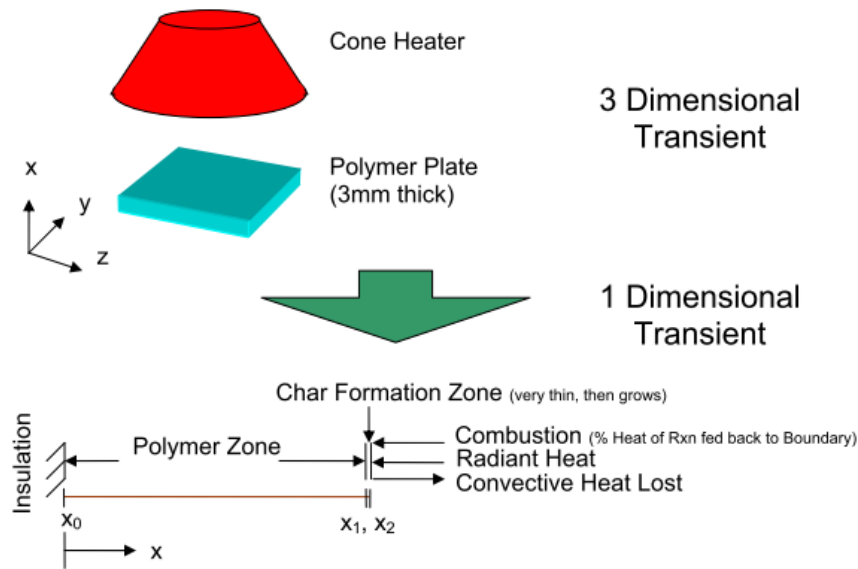
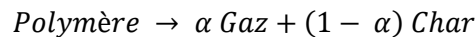


Figure 22 : Schéma de la géométrie considérée par Statler dans son modèle thermo-chimique basé sur des essais au cône calorimètre [56].

Le modèle tri-constituant (polymère vierge, char et gaz de décomposition) est défini par hypothèse à une dimension et décrit des transferts de chaleur et de masse explicités par les équations suivantes. Lors de l'échauffement du polymère, la dégradation en gaz et char est décrite par la réaction :



avec α étant la fraction de gaz produite.

La cinétique de cette réaction (k_o) est décrite par une loi d'Arrhenius de premier ordre permettant de décrire la consommation du polymère (avec m_p , la masse de polymère en kg) au cours de l'essai :

$$\frac{\partial m_p}{\partial t} = -k_o \cdot m_p$$

Equation 3.3.4-1

L'hypothèse du modèle est que le volume du polymère est pris comme constant alors que la masse volumique est considérée comme évolutive au cours de l'essai permettant de réécrire l'équation 3.3.4-1 en fonction de la concentration en polymère (c_p) :

$$\frac{\partial c_p}{\partial t} = -k_o \cdot c_p$$

Equation 3.3.4-2

Lors de la réaction de dégradation, le gaz produit diffuse jusqu'à la surface, la production de gaz est décrite par :

$$\frac{\partial c_G}{\partial t} - D_{C \text{ ou } P} \cdot \frac{\partial^2 c_G}{\partial x^2} = \alpha k_o \cdot c_p$$

Equation 3.3.4-3

avec c_G , la concentration en gaz de dégradation et $D_{C \text{ ou } P}$, le coefficient de diffusion du gaz à travers soit le polymère soit le char.

Le transfert de chaleur par conduction thermique dans le polymère est décrit par une loi de Fourier avec la prise en compte de l'enthalpie de vaporisation (ΔH_o) du polymère selon l'équation :

$$\rho_p C_p \frac{\partial T}{\partial t} - k_p \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -\Delta H_o \cdot k_o \cdot c_p$$

Equation 3.3.4-4

avec c_p , la concentration du polymère en kg/m³ et ΔH_o en J/kg.

Le transfert de chaleur dans le char est lui simplement défini par la même loi de Fourier.

Du fait de l'essai au cône calorimètre et de la présence d'une flamme, des effets de bords sont considérés à l'interface char/air selon le bilan de flux :

$$\varphi = \phi \Delta H_{com} (-D_{char} \cdot \text{grad } c_G|_{\text{surface}}) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) - h(T - T_0)$$

Equation 3.3.4-5

avec ϕ , le pourcentage de chaleur transféré à la surface par la combustion, ΔH_{com} , la chaleur de combustion en J/mol, D_{char} , le coefficient de diffusion des gaz de dégradation à travers le char en m²/s, c_G , la concentration en gaz de pyrolyse en kg/m³, ε , l'émissivité du matériau, T , la température en K et h , la coefficient de transfert thermique en J/(m².K.s).

Le débit calorifique en W/m^2 est déterminé par la concentration des gaz à la surface du char multipliée par la chaleur de combustion et le coefficient de diffusion du gaz.

Ce modèle suppose que le flux du cône est homogène sur la surface de l'échantillon permettant d'utiliser un modèle 1D selon l'axe x alors que cette hypothèse est discutable du fait de la géométrie *cône tronqué* du cône. Le flux du cône radiant doit être décrit avec une géométrie circulaire pour rendre compte de la répartition du flux à la surface. De plus, l'homogénéisation du composite permet de prendre en compte le caractère anisotrope du matériau qui aboutit à une anisotropie thermique. Les conditions aux limites sont également un point important à considérer car des pertes thermiques aux interfaces polymère/air ont lieu du fait des gradients de température. Pour toutes ces raisons, l'utilisation d'un modèle uni-axial est limitant et ne permet pas de prendre en compte ces phénomènes thermiques complexes.

4. Ignifugation des matériaux composites

4.1 Consommation mondiale de retardateurs de flamme

La consommation mondiale de retardateurs de flamme (RFs) s'élève à plus de 2,25 millions de tonnes par an [57]. Les composés sont principalement consommés par l'industrie des plastiques/résines, de l'électronique, les textiles et meubles et les élastomères. La répartition des RFs dans le monde en 2017 est présentée dans la Figure 23.

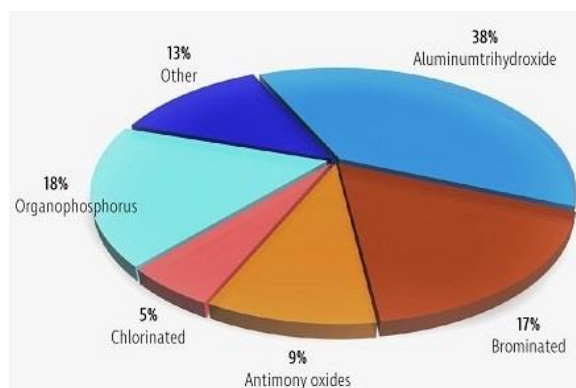


Figure 23 : Les différents retardateurs de flamme dans la consommation mondiale en 2017 selon IHS Consulting [58].

La part de marché la plus conséquente est dédiée aux hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) avec une part de 38 %. On peut inclure dans cette famille les hydroxydes de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Ce résultat s'explique par leur utilisation conséquente dans le domaine de la câblerie pour des taux d'incorporation très conséquents jusqu'à 60% en masse [9] pour atteindre une ignifugation efficace. Ensuite, avec une part de 31% au total, on trouve les systèmes de retardateurs de flamme halogénés comprenant des produits bromés et chlorés qui sont

couramment utilisés avec le trioxyde d'antimoine comme agent de synergie. Ils se sont imposés comme étant des produits efficaces mais présentent des inconvénients environnementaux et sanitaires. De ce fait, la plupart des retardateurs de flamme halogénés ont été interdits ou limités au niveau européen (REACH) au début des années 2000. Enfin, les organophosphorés (18%) et les autres retardateurs de flamme (13%), tels que les retardateurs de flamme à base d'azote et de zinc, représentent le reste, soit 31 %. Au cours de la dernière décennie, on observe une tendance à remplacer les retardateurs de flamme halogénés par des produits non halogénés plus durables [59]. Les retardateurs de flamme azotés représentent une faible part de la consommation mondiale pour l'ignifugation des polymères. Cependant, ils présentent l'avantage de libérer peu de gaz toxiques et corrosifs lors de la combustion du polymère. Ils sont utilisés généralement en synergie avec les RFs phosphorés mais peuvent être utilisés seul pour certaines applications [60]. Ils agissent d'une part, en phase gazeuse en libérant des gaz (N_2 , NH_3) qui diluent les gaz de dégradation, d'autre part, la décomposition des composés azotés est endothermique. La réaction absorbe de la chaleur et permet la diminution de la température du matériau et donc sa vitesse de dégradation. Certains RFs à haute température forment des composés stables à la chaleur qui génère la formation d'un résidu dans la phase condensée.

4.2 Stratégies d'ignifugations

Comme les propriétés mécaniques et thermiques, la résistance au feu d'une résine thermodurcissable est liée au nombre de réticulations et à la force des liaisons qui composent sa structure réticulée. Ignifuger un matériau revient à trouver un moyen de perturber les paramètres présentés dans le tétraèdre du feu sur la Figure 15. L'incorporation des retardateurs de flamme dans les matrices thermodurcissables a pour objectif de retarder l'inflammation et la propagation d'un feu du matériau lors de l'exposition à une source de chaleur. Les principaux effets recherchés des RFs sont l'augmentation du temps d'ignition, l'amélioration de la capacité d'auto-extinction du polymère, la réduction du débit calorifique et la limitation de la quantité de fumées et de gaz libérés lors de la combustion.

Cependant, il faut noter que l'amélioration du comportement au feu d'un matériau n'est pas le seul critère à prendre en compte dans une étude d'ignifugation, pour une application donnée, un cahier des charges doit être respecté et peut comporter les points suivants :

- Un retardateur de flamme compatible avec le polymère à ignifuger ;

- Limiter les effets sur les propriétés intrinsèques du matériau (Résistance mécanique, viscosité, couleur, etc.). Ce critère est d'autant plus primordial dans le cas des composites du fait de leur utilisation pour leurs propriétés structurelles dans la construction de navire ;
- Commercialement abordable et dont l'approvisionnement soit durable ;
- Résistant aux vieillissements (milieu marin, température).

Les différentes stratégies d'ignifugations en phase condensée ou gazeuse sont résumées dans la Figure 24.

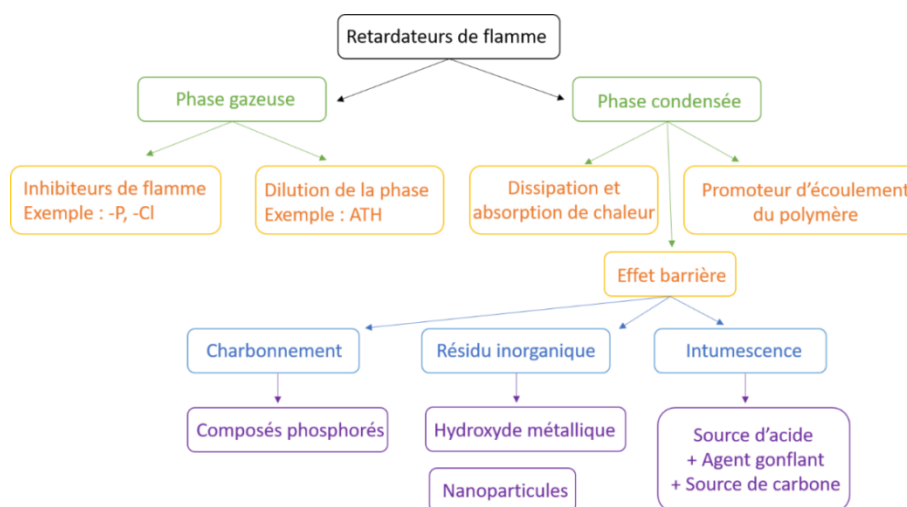


Figure 24 : Résumé des stratégies d'ignifugations des polymères (inspiré de [61]).

Les retardateurs de flamme modifient la combustion lors d'une étape du processus décrit précédemment, que ce soit lors de l'échauffement, la dégradation, l'inflammation ou la propagation de la flamme. Les retardateurs de flamme peuvent agir en phase condensée, liquide ou gazeuse par voie physique ou par voie chimique ou par action physico-chimique [62]. Les différents modes d'actions sont décrits dans le §4.4 de ce chapitre. Différents modes d'incorporations permettent d'améliorer le comportement au feu des composites, les deux approches principales sont la protection *en masse* et/ou *en surface*.

4.3 Modes d'actions

Les différents modes d'actions résumés dans la Figure 25, sont des processus complexes et peuvent se produire simultanément lors de la combustion.

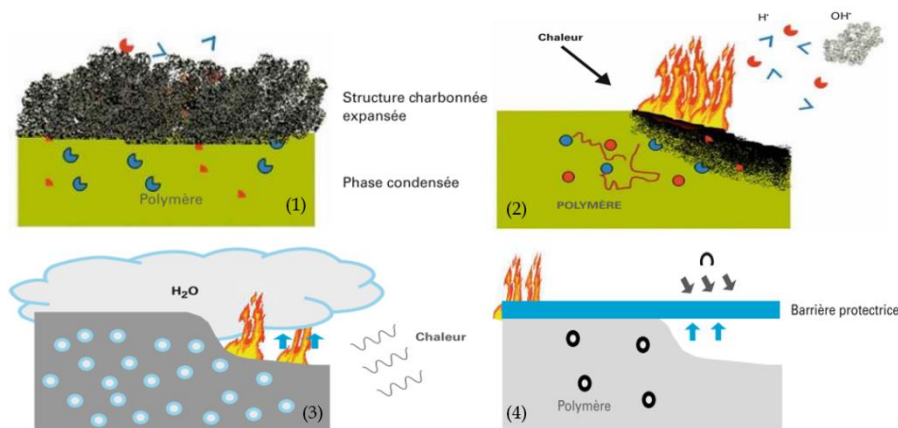


Figure 25 : Modes d'action des retardateurs de flamme : par un processus (1) d'intumescence, (2) d'inhibition des radicaux libres en phase gaz, (3) de dilution de la phase gaz et (4) par formation d'une barrière protectrice [63].

Les RFs peuvent avoir une action physique et/ou chimique en phase gazeuse ou en phase condensée lors de la combustion des polymères.

4.3.1 Action physique

On peut résumer les différentes actions physiques par :

- Effet de dilution en phase condensée

On peut associer à l'utilisation de retardateurs de flamme dans un polymère, la dilution de la phase solide (tel que le talc ou la craie). En effet, cette charge substitue une partie de la matrice combustible par une phase réactive ou non réactive moins combustible.

- Effet endothermique en phase condensée (ATH, MDH, LDH, Oxydes de Zinc...)

Les retardateurs de flamme (type hydroxyde métallique) se décomposent de manière endothermique et limitent l'échauffement du matériau [64]. Par ce processus de refroidissement, les réactions de décomposition de l'additif ont un impact sur le bilan énergétique de la combustion. Les oxydes de zinc (sous la forme ZnO , B_2O_3 , H_2O) agissent au niveau de la phase condensée, l'oxyde de bore à 325°C forme une couche visqueuse à la surface empêchant ainsi l'alimentation de la flamme en combustible (gaz de dégradation du matériau) et au niveau de la phase gazeuse en réduisant la quantité de fumée libérée [65].

- Effet de dilution en phase gazeuse (ATH, MDH, azotés...)

Ces mêmes composés en libérant de l'eau ou des composés volatiles moins combustibles participent à la dilution de la phase gazeuse. Les oxydes de zinc sont concernés par ce

mécanisme. Lors de la combustion, ils libèrent de l'eau qui dilue les gaz inflammables, de l'oxyde de bore et de l'acide borique [66].

- Effet de couche protectrice

Cette couche peut permettre l'isolation du polymère de la flamme. Cette couche réduit le transfert de chaleur de la source externe vers le matériau. La vitesse de dégradation est impactée et la diminution du flux de gaz de pyrolyse peut permettre d'éteindre à terme la flamme. Deux phénomènes sont à dissocier pour ce processus ;

- a. soit la couche protectrice à une conductivité plus faible que la matrice et joue le rôle de barrière thermique ;
- b. soit cette couche gonfle (intumescence) et éloigne la matrice non dégradée de la flamme.

On peut différencier les différentes couches protectrices selon les trois points :

- a. Les couches minérales composées d'ATH, MDH, oxydes de zinc ;
- b. Couche carbonée (phosphoré) ;
- c. Couche intumescence obtenue par la formulation de RFs phosphorés, de donneur de carbone et d'agent d'expansion.

4.3.2 Action chimique

En phase gazeuse, les réactions entre des radicaux réactifs produits lors de la combustion du polymère et des radicaux produits par des retardateurs de flamme vont limiter le débit calorifique lors d'un feu. Les radicaux produits et libérés dans la phase gazeuse par la combustion sont de type HO° et H° . L'exemple le plus connu est la formation de radicaux de type X° lors de décomposition de retardateurs de flamme halogénés. La réaction produit des espèces moins énergétiques aboutissant au ralentissement de l'auto-alimentation de la combustion. L'apport de gaz inflammable est réduit et le système se refroidit.

En phase condensée, certains retardateurs de flamme ont une action d'accélération (catalyse) des mécanismes de rupture des chaînes du polymère. Ces phénomènes sont souvent pénalisants pour l'inflammabilité du matériau mais ils peuvent s'avérer utiles dans certains tests en provoquant l'écoulement et l'éloignement du matériau de la flamme. Des réactions de réticulation et de cyclisation, conduisant à la formation de char, peuvent également être provoquées par la présence de retardateurs de flamme.

En phase gazeuse, les retardateurs de flamme vont limiter la combustion des gaz de dégradation thermique soit en captant les radicaux libres intervenant dans les réactions d'oxydation ou en diluant la phase gazeuse avec des gaz non combustibles.

A noter que seuls les retardateurs de flamme développés dans ce manuscrit seront présentés en détail dans la suite de cette partie.

4.4 Modes d'incorporations

4.4.1 Protection en masse

Pour l'ignifugation en masse, deux stratégies sont envisageables, à savoir l'utilisation des RFs en voie additive ou en voie réactive.

On définit qu'un RF est introduit dans un polymère en voie *additive* lorsque celui est ajouté par simple mélange et mis en œuvre par une technique classique (infusion sous vide, RTM (Résine Transfert Molding) [25]) de traitement des composites.

A l'inverse, les ignifugeants, dits en voie *réactifs*, font partie de la chaîne du polymère. Ils sont liés de manière covalente aux macromolécules, soit parce qu'ils ont été introduits sous forme de co-monomère lors de la polymérisation du polymère, soit parce qu'ils ont été greffés sur le polymère ; les fonctions réactives du retardateur de flamme auront alors réagi avec le polymère lors de la mise en œuvre.

Kandola et al. [67] ont rapporté que les principales voies d'ignifugation des composites sont l'addition d'additifs retardateurs de flamme, l'addition de nanoparticules type nano-argiles [68], les nanotubes de carbone [69] et le graphène [70]. D'autres pistes ont été abordées comme le fait d'ajouter à la matrice une seconde matrice du type résine phénolique formant du *char*.

4.4.2 Protection de surface

La protection ignifuge du composite peut être obtenue par modification de sa surface. Une solution consiste à déposer un mélange résine/retardateurs de flamme sous forme de revêtement comme dans le cas des peintures intumescentes. Ils sont déposés le plus souvent avant la mise en œuvre du composite en fond de moule puis les fibres de verre sont drapées et infusées. Cette solution laisse les autres propriétés du matériau inchangées. Cependant, une perte d'adhérence de la couche ignifugée dans le temps, ainsi que son usure peuvent rendre inefficace la protection. Les différents types de protections de surface sont détaillés dans le § 4.6 de ce chapitre.

4.5 Charges ignifugeantes

4.5.1 Les retardateurs de flamme phosphorés solides

4.5.1.1 Composés contenant du phosphore

Il existe plusieurs types de composés phosphorés pouvant être utilisés et permettant d'améliorer la performance au feu des résines thermodurcissables [71]. Les retardateurs de flamme phosphorés sont le plus souvent des phosphates, des phosphonates et des phosphinates, donc les structures de bases sont représentées dans la Figure 26.

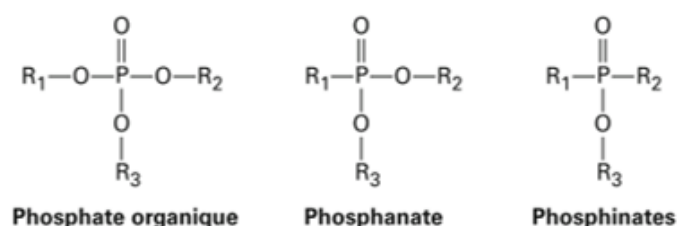
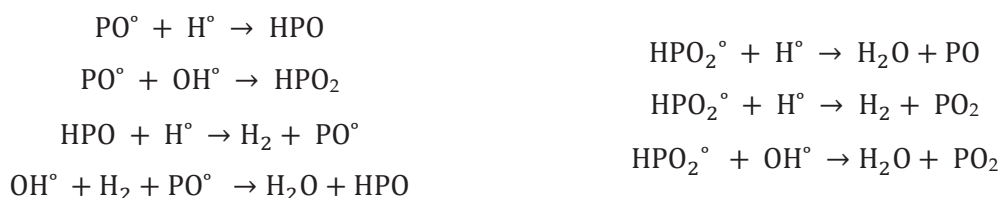


Figure 26 : Structure chimique globale du groupe des retardateurs de flamme phosphorés organiques [72].

Les retardateurs de flamme phosphorés agissent en phase gazeuse et/ou en phase condensée. On considère généralement que plus le degré d'oxydation du phosphore est élevé, plus son action a lieu en phase condensée. Braun et al. [73] ont étudié l'influence de l'état d'oxydation des retardateurs de flamme phosphorés sur leur action en phase gazeuse ou en phase condensé. L'action en phase condensée est favorisée par des structures type phosphate et phosphonate, alors que l'amélioration de l'action en phase gazeuse est obtenue pour des structures phosphine et phosphinate [74].

En phase gazeuse, des radicaux phosphorés sont libérés dans la flamme en fonction de la température. De manière générale, la décomposition des composés phosphorés conduit à la libération de différents radicaux dont les principaux sont PO° , HPO° et HPO_2° . Ces radicaux réagissent avec les radicaux H° et OH° et limitent les processus de combustion dans la flamme par les réactions [75]:



Equation 4.5.1-1

Le produit HPO-R est moins réactif que les radicaux H° et OH° , ce qui permet de limiter le débit calorifique et l'alimentation de la flamme. Un second mécanisme est présent du fait de

la libération de gaz volatils contenant du phosphore à la surface du matériau qui limite l'accès de l'oxygène. Lorsque des RFs phosphorés sont utilisés dans des matrices thermodurcissables oxygénés (polyester [76]–[78], vinylester, époxy), ils agissent principalement en phase condensée. Le phosphore présent favorise la formation de charbonnement de la matrice (char) qui réduit la quantité des gaz de dégradation volatils inflammables libérés à l'interface matrice/air. Les composés phosphorés lorsqu'ils s'échauffent libèrent des espèces acides qui sont susceptibles de catalyser la déshydratation du polymère conduisant au charbonnement de ce dernier par des réactions de cyclisation/aromatisation. Les espèces phosphorées peuvent également participer à la réticulation du résidu par des réactions de phosphorylation [75]. Enfin certains espèces comme l'acide phosphorique (H_3PO_4) peuvent se condenser en ultraphosphate et former une couche protectrice minérale [35], [79]–[81].

Le RF le plus couramment utilisé dans l'ignifugation des polymères et des résines thermodurcissables est l'ammonium polyphosphate qui se présente sous deux formes cristallines, présentées dans la Figure 27.

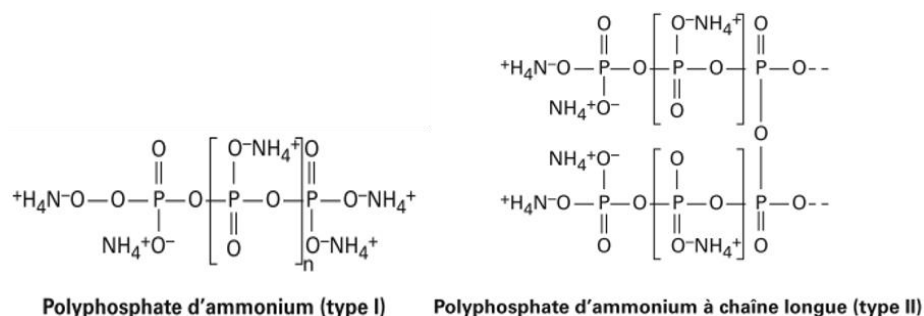


Figure 27 : Deux formes de l'ammonium polyphosphate retrouvé couramment en tant que retardateurs de flamme [72], [80].

La forme cristalline linéaire (type I) est une forme fortement sensible à l'hydrolyse. La forme de type II est plus stable thermiquement du fait de longueur de chaîne plus élevée (supérieure à 1000 unités répétitives) et présente une faible solubilité à l'eau inférieure à 0,01 g/l [72].

Kandare et al. [35] ont mis en évidence lors de la dégradation d'une matrice polyester insaturée en présence d'ammonium polyphosphate, une légère augmentation de la fraction relative de styrène et d'anhydride phtalique dans la phase gazeuse. Cependant, la quantité de char à la fin de l'essai a été augmentée de 9% massique. Ils ont pu observer la formation de phtalimide aromatiques ($\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$) et N-aminophtalimide ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$) qui serait le résultat de la réaction du groupement ester dans la chaîne du polyester avec le groupement amine de l'ammonium polyphosphate. Ce composé serait à l'origine d'une amélioration de la résistance du char formé en ralentissant l'oxydation de ce char. La formation de α -méthyl styrène caractéristique

de la dégradation thermique des réseaux polystyréniques n'a pas été affectée par la présence d'ammonium polyphosphate. Les auteurs en ont déduit que les scissions de chaîne du polystyrène conduisent à la formation de macro-radicaux réactifs. L'ammonium polyphosphate favoriserait la réticulation entre les différentes zones du résidu charbonné (« *char bonded network* » en anglais).

L'ammonium polyphosphate est un composé qui est souvent utilisé comme base de formulation auquel on vient ajouter soit un agent gonflant tel que les RFs azotés, soit un agent suppresseur de fumée de type borate. Les molécules azotées favorisent la formation d'une couche gonflante de char protégeant efficacement la surface du matériau. Cependant, pour obtenir une couche de char plus cohésive, donc capable de se tenir structurellement, on peut ajouter des hydroxydes métalliques lamellaires de taille nanométrique qui viennent réagir avec l'acide phosphorique (libéré pendant la combustion) pour former une structure chimique complexe et résistante [32], [82].

Une méta-analyse de l'incorporation de retardateurs de flamme dans les résines polyesters insaturés a mis en évidence que l'incorporation de 30% massique d'ammonium polyphosphate réduit de 50% la résistance à la flexion et à la traction des composites [83].

4.5.1.2 Le DOPO

Le retardateur de flamme 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) est principalement utilisé dans des résines époxy [84]. Cependant, l'action du DOPO a également été étudiée sur la réaction au feu des résines polyesters insaturés.

Kandola et al [33] ont montré une forte diminution du pHRR et du THR avec l'ajout de DOPO dans une résine polyester pour une concentration massique de 10% (soit 1,6% en phosphore). Le DOPO a une action principalement en phase gazeuse avec une augmentation significative de la quantité de fumée libérée (TSR) (50%) et aucune augmentation significative du charbonnement de la matrice. En phase gazeuse, l'oxydation par thermolyse du DOPO produit un radical phosphoré volatil qui agit comme coupeur de chaîne. Un radical PO° est produit par réaction de transfert et s'en suit un réarrangement du radical DOPO (voir Figure 28). Le radical PO° agit comme inhibiteur de flamme comme décrit précédemment.

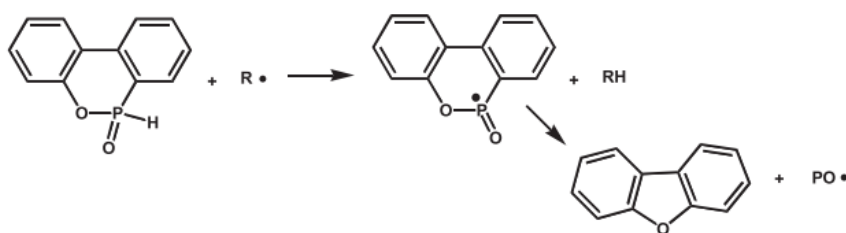


Figure 28 : Formation de radicaux $P^\bullet$ du retardateur de flamme DOPO par un transfert radicalaire suivi d'un réarrangement. $R^\bullet$ peut être un radical $H^\bullet$, $HO^\bullet$, radical alkyl ou d'autres radicaux réactifs présents dans la phase gazeuse produits par le procédé d'oxydation [33], [84].

4.5.2 Les retardateurs de flamme phosphorés liquides

Dans l'objectif de limiter l'impact des retardateurs de flamme sur la mise en œuvre des résines et sur les propriétés mécaniques, des retardateurs de flamme liquides sont une piste intéressante. Des retardateurs de flamme liquides ont été étudiés dans ce manuscrit et sont décrits dans la suite de ce paragraphe.

4.5.2.1 Le retardateur de flamme RDP

Comme le DOPO, le RDP a une action en phase gazeuse. Kandola et al. [33] ont étudié également la réaction au feu du polyester insaturé avec le Resorcinol bis(diphenyl phosphate) (RDP) pour une concentration massique de 20% (soit 2,2% en phosphore). Les auteurs ont observé au cône calorimètre une diminution importante du THR de 45% avec une augmentation du TSR de 25% sans toutefois avoir un impact significatif sur le temps d'ignition et sur le char formé. A l'opposé, Lucie Tibiletti a observé dans sa thèse que l'addition de 15% massique de RDP (1,62% de phosphore) dans une résine polyester avait provoqué une augmentation du charbonnement de la matrice de 1,5% à 14,3% lors d'essais au cône calorimètre [85].

Bright et al. [86] ont mis en évidence que le RDP est stable thermiquement avec une perte massique de 7,5% à 280°C pendant 20 min. Cette bonne stabilité thermique est essentielle pour que le RDP puisse être incorporé dans la résine polyester qui a sa principale perte de masse vers 350°C. En effet, si le retardateur de flamme se décompose trop prématurément par rapport à la matrice, son action en phase condensée ou en phase gazeuse sera limitée.

4.5.2.2 Le retardateur de flamme TEP

Le phosphate de triéthyle (TEP) est un retardateur de flamme jouant un rôle de plastifiant du fait de sa viscosité faible. Cette propriété peut avoir un intérêt dans l'objectif d'ignifuger une résine sans modifier sa mise en œuvre.

Tibilleti [85] a mis en évidence que le TEP est très volatil avec une première perte de masse en analyse thermogravimétrique vers 140°C. L'addition dans une matrice polyester insaturée pour un taux de 15% massique (soit 2,5 % en phosphore) a provoqué l'inflammation de la résine à 46 s au lieu de 59 s mais a permis de diminuer le THR de 23% et a augmenté le taux de char de la résine de 1,5 à 9,6%. Une action en phase gazeuse a été mise en évidence également pour le TEP.

4.5.3 Les nanocharges

Les nanocomposites sont obtenus par dispersion des nanocharges dans une matrice polymère. Une variété de nanocharges [87] telles que les nano-argiles, les nanotubes de carbone et le graphène, pouvant être utilisée pour améliorer les performances au feu des polymères a été étudiée dans les polymères thermodurcissables et thermoplastiques.

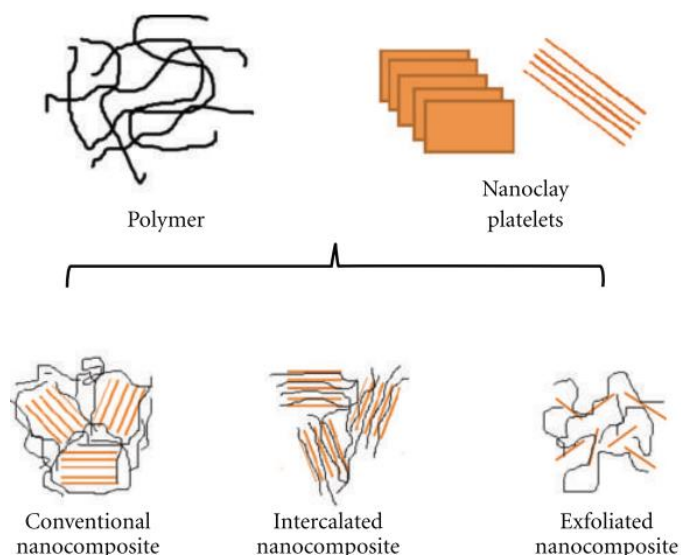


Figure 29 : Etat de dispersion des nano-argiles sous forme de plaquettes [88].

Il est connu que la viscosité, les propriétés thermiques et mécaniques de la couche de char formée sont impactées par le degré de dispersion des nanocharges dans les matrices [88],[89],[90]. Les nano-argiles peuvent être intercalées, exfoliées ou dispersées dans les matrices.

Dans les matrices thermodurcissables, Kandola et al. [91] ont montré que l'incorporation de Cloisite dans une résine polyester insaturée réduisait la stabilité thermique de la matrice et ne favorisait pas significativement la formation de char (à 600°C, 4% massique au lieu de 1,1% pour la résine). Les auteurs ont émis l'hypothèse que les nanocharges impactaient la réticulation de la résine. Ce comportement a aussi été observé dans une résine polyester par Bharadwaj et al. [92] avec des montmorillonites. Il a été attribué à une diminution du degré de

réticulation de la matrice. La densité de réticulation influence sa décomposition thermique et peut augmenter son inflammabilité. D'après une étude d'Igwe [93], l'incorporation de 5% en masse de sépiolite dans une résine polyester a un très faible effet sur le pic de débit calorifique (diminution de 3%) et le temps d'ignition (47s au lieu de 50s). Il est important de noter que l'incorporation de nanocharges dans la résine a une forte influence sur la viscosité du mélange. Une interaction entre les chaînes du polymère et les nanoplaquettes de Cloisite, aboutissant à un réseau 3D, a été mise en évidence par Bensadoun et al [88]. Cependant, au-delà de 10% massique en nanocharges, la mise en œuvre des résines devient difficile [71], [94].

En général, les nanocharges ont montré des réactions au feu prometteuses dans des matrices thermoplastiques. De plus, l'addition de nanocharges combinées à des agents phosphorés conduit à une diminution drastique du pic de débit calorifique (pHRR) mais affecte peu le débit calorifique total (THR) [95],[96],[97]. Cependant, dans le cas de système intumescent, ces charges sont responsables de l'augmentation de la viscosité de la couche qui atteint un état semi-fondu lors de la combustion du matériau. Si la viscosité est élevée lors de l'expansion de la couche, la présence des nanocharges va inhiber le gonflement [98].

Une méta-analyse a mis en évidence l'impact de l'incorporation des nanocharges sur les propriétés mécaniques des résines polyesters insaturées [83]. La combinaison en masse de 15% d'ammonium polyphosphate et de montmorillonites présentent une réaction au feu améliorée (pHRR diminué de 50%, THR de 60% et un temps d'ignition inchangé) mais conduit à une diminution de la résistance à la traction de 14%. Une autre étude montre que la combinaison de 17% d'ammonium polyphosphate avec 1% de montmorillonite et 2% de borate de zinc a permis d'obtenir une réaction au feu améliorée (TTI augmenté de 20%, pHRR diminué de 50% et THR diminué de 45%) et une résistance à la traction accrue de 70 % accompagnée d'une diminution de la résistance à la flexion de 13%.

Cependant, ces études ne s'accompagnent pas d'une caractérisation de la viscosité des mélanges, ce qui pourrait permettre de discriminer des formulations selon l'application visée, comme par exemple, l'infusion de coque de navire.

4.6 Les protections de surface

4.6.1 Introduction

Dans le domaine du nautisme, une des solutions envisagées est la protection du composite avec un revêtement protecteur. Le revêtement doit présenter des propriétés d'inflammabilité, posséder une faible conductivité thermique et une forte adhérence avec le

composite, ainsi qu'une durabilité en condition humide compte tenu de l'atmosphère humide et fortement saline présente dans un navire. De nombreux revêtements sont disponibles dans le commerce dans le but d'être appliqués sur les composites. Toutefois, ils ne possèdent pas toutes les caractéristiques citées précédemment.

On définit trois catégories de revêtements isolants : les revêtements ignifugés à base de retardateurs de flamme, les barrières thermiques et les revêtements intumescents.

4.6.2 Les gels coat à base de retardateurs de flamme

Les revêtements ignifugés sont des résines organiques appliqués sous forme de film mince (généralement entre 0,5 et 0,8 mm) sur le composite. Dans le domaine du nautisme, ils sont nommés *gels coat*. Les plus couramment utilisés sont des gel coat à base de résine polyester et de résine époxy [99]. La fonction première des gels coat est la protection du composite de l'environnement tout en apportant un aspect esthétique aux surfaces protégées [100]. Dans le domaine de l'ignifugation des matériaux composites, les systèmes de gel coat seuls ne suffisent pas mais les propriétés au feu peuvent être adaptées grâce à l'ajout d'additif retardateurs de flamme. Ces solutions sont utilisées pour retarder la dégradation du composite. En effet, la faible épaisseur des gels coat ignifugés et la nature organique inflammable de la matrice conduisent à une inflammation du revêtement qui se transmet au composite [101].

Pomázi et Toldy [99] ont donné une liste non exhaustive des gels coat ignifugés (Tableau 7) dans le commerce avec leurs applications spécifiques, cependant, les producteurs et distributeurs de ces produits gardent le secret des formulations limitant la compréhension des systèmes utilisés.

Tableau 7 : Systèmes de gels coat ignifugés disponibles dans le commerce et leur application selon [99].

Nom commercial	Producteur	Matrice	Retardateur de flamme	Domaine d'utilisation
Nuvopol, Giralithe, Nuvochryl	Mäder	Polyester	Sans halogène	Marin, Ferroviaire
Crystic Fireguard series	Scott Bader	Polyester	Sans halogène	Marin, automobile, ferroviaire, construction
Hetron FR 1540	Ashland	Polyester	Bromé	Automobile, ferroviaire, construction
Fireblock	Polynt Composites	Polyester	Sans halogène	Automobile, ferroviaire, construction

4.6.3 Les barrières thermiques

Les revêtements dit barrière thermique sont des couches avec des propriétés de réflexion thermique. Les revêtements les plus couramment utilisés sont des isolants de fibres minérales (laine de roche) ou de fibres céramiques.

La résistance au feu des composites est améliorée par l'utilisation des barrières thermiques. Le temps d'ignition du composite est retardé du fait de la faible conductibilité thermique des isolants, la dégradation de la matrice apparaît pour des temps d'expositions allongés. De ce fait, les propriétés structurales du composite sont maintenues.

Les exigences de la norme IMO [6] ont conduit à l'utilisation de laine de roche dans les navires construits en composite. Pour atteindre la résistance nécessaire à l'essai de cloisonnement, les parois sont recouvertes de 10 cm de laine de roche. Cette protection est, en effet, très efficace mais crée une perte de place et un gain de masse non négligeable ($15 \text{ kg/m}^2/10 \text{ cm}$).

4.6.4 Les revêtements intumescent

La réaction et la résistance au feu des composites peuvent aussi être améliorées avec l'ajout d'un revêtement ignifugé avec des additifs modifiant la structure du résidu formé lors de la dégradation thermique. Ce revêtement peut être soit composé d'une matrice thermodurcissable (voir §4.6.2) ou d'une matrice thermoplastique. On définit l'*intumescence* comme l'association de composés qui, à partir d'une température critique, fait gonfler et charbonner une matrice polymère. La couche charbonnée expansée est alvéolaire permettant de diminuer la conductibilité thermique de la protection lors de l'exposition du matériau à un flux de chaleur. La diffusion de l'oxygène, à la surface du matériau protégé, et la libération des gaz de dégradation vers la flamme, sont limitées.

De manière générale, on définit un système intumescent par association des trois composés suivants :

- Une source d'acide (sel d'acide ou acide inorganique) qui réagit avec la température (entre 100 et 250°C [102]) pour déshydrater la matrice polymère provoquant un charbonnement. L'ammonium polyphosphate est un exemple de source d'acide qui est peut-être incorporé à une matrice.
- Une source de carbone qui est en général une molécule ou macromolécule capable de former un charbonnement par déshydratation de liaisons hydroxyles.
- Un agent gonflant qui génère des gaz non combustibles (du type H_2O , CO_2 , NH_3), lesquels vont créer l'expansion de la couche dès l'exposition à une source de la chaleur.

Un revêtement intumescent peut croître de 5 à 200 fois par rapport à son volume initial [102]. Les propriétés isolantes de cette couche dépendent de la capacité du système intumescent et de la matrice à former une barrière cohésive et expansée.

5. Conclusion du chapitre

Ce chapitre très généraliste a posé le cadre de la norme IMO et de la possibilité pour les constructeurs de navire de présenter des stratégies alternatives pour remplacer la paroi de laine de roche. La dégradation thermique des résines polyesters thermodurcissables a été exposée, ainsi que les modèles thermo-chimiques permettant de simuler leur comportement lors d'une sollicitation thermique. Le modèle de *Statler* a été tout particulièrement décrit ainsi que ces limites permettant de poser la base du développement de ce modèle appliqué aux matériaux composites dans le chapitre V. Les stratégies d'ignifugations des composites sont développées en séparant notamment l'ignifugation en surface et en masse et feront l'objet d'une étude détaillée dans le chapitre III et IV. Dans les chapitres suivants, les résultats expérimentaux et numériques réalisés au cours de cette étude seront alors développés.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

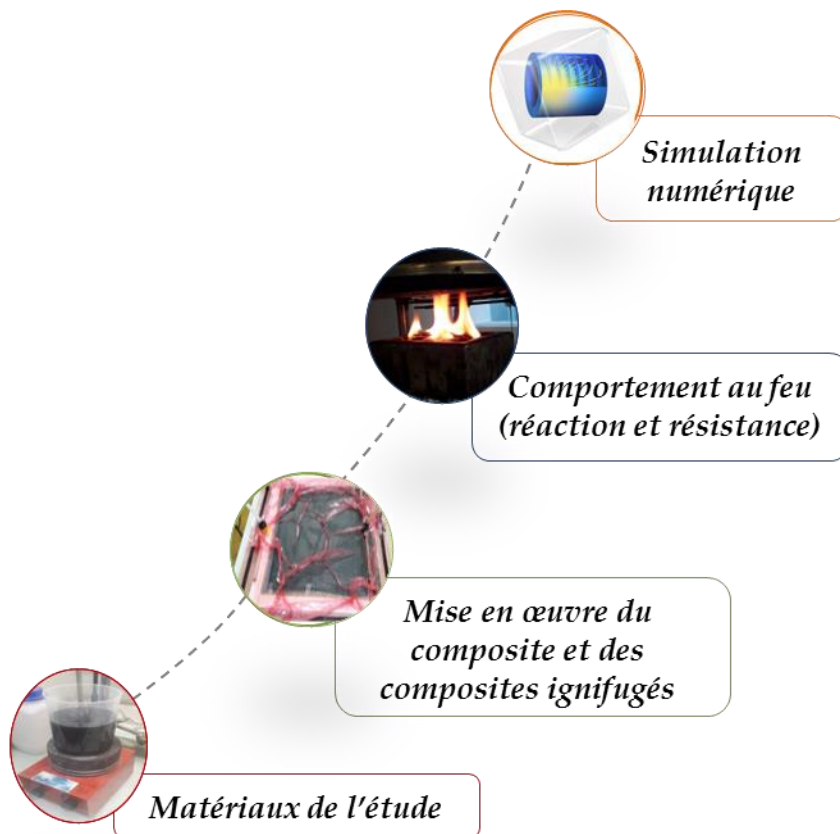


Figure 30 : Descriptif du chapitre II.

1. Matériaux de l'étude

Dans cette partie, les matériaux, leurs caractéristiques spécifiques ainsi que la mise en œuvre sont définies. Dans un premier temps, les propriétés des matériaux commerciaux utilisés tout au long de ces travaux, à savoir, la résine polyester thermodurcissable et le renfort en fibre de verre sont présentées. Les charges commerciales employées (retardateurs de flamme solides, liquides et les tops coat ignifugés) sont ensuite introduites. Le matériau d'âme balsa qui a permis la fabrication de matériau, dit « sandwich », composé de parements en composite monolithique et de cette âme de balsa, est décrit. Enfin, les principales propriétés de la matrice polymère alcool polyvinylique (PVA) et des charges commerciales (APP, SP) sont exposées afin de présenter la formulation du revêtement ignifugé.

1.1 Composite monolithique

Les matériaux présentés dans cette sous-partie ont été fournis par la société IX-Blue pendant toute la durée de cette étude.

1.1.1 La résine polyester insaturée (UPR) au DCPD

Ce type de résine est utilisé dans cette étude ; à savoir, un polyester insaturé de nomenclature Synolite 8488-G-2 provenant de la société DSM Composite Resins. Cette résine a une relativement faible viscosité (80-90 mPa.s) ce qui la rend compatible pour une mise en œuvre par injection. Elle est obtenue par synthèse selon le procédé « acide addition » d'un prépolymère polyester insaturée avec le DCPD. La Synolite est en solution dans le styrène et pré-accélérée avec du sel de cobalt (le bis(2-éthylhexanoate) de cobalt).

Une analyse DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage) a été réalisée pour déterminer la température de transition vitreuse (T_g) et le temps de gel à 30°C lors de la réticulation de la résine seule en présence de 3% de catalyseur Butanox M50. Le taux de catalyseur est fixé à 3% pour toutes les formulations réalisées.

Les propriétés de la résine polyester et du catalyseur sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Propriétés de la résine polyester insaturée.

	Masse volumique (g/cm ³)	T_g (°C)	Viscosité à 20°C (mPa.s)	Temps de gel à 25°C (min)	Contrainte en traction (MPa)	Module d'Young (GPa)
<i>Synolite</i> 8488-G-2	1,05	107	80-90	40-50	66	3,5

Les données présentées ont été obtenues avec un rhéomètre AR 2000 (TA instruments) afin de déterminer la viscosité de la résine à température ambiante. Cette valeur a été un indicateur pendant toute la durée de l'étude pour juger de la durée de vie de la résine. En effet, un stockage prolongé entraîne une réticulation prématurée de la résine aboutissant à une augmentation de viscosité. Un tel phénomène a un impact sur la mise en œuvre des plaques composites.

1.1.2 Le renfort : la fibre de verre (FV)

La fibre de verre utilisée comme renfort de la résine polyester est une fibre de type E de grammage 572 g/m² ($\pm 5\%$) fabriquée par FORMAX Multiaxial Reinforcements. Il s'agit d'un biaxe 0/90° avec un pli à 0° de 1200 tex et un pli à 90° de 300 tex, un tex signifiant que 1000 mètres d'un faisceau de fibres mono-filamentaires pèsent 1 g. Les deux plis sont équilibrés avec un grammage de 283 g/m².

1.2 Les produits commerciaux

1.2.1 Les retardateurs de flamme

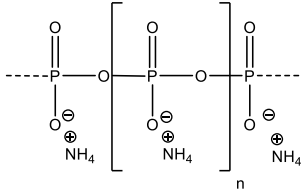
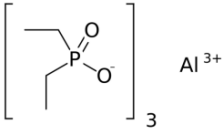
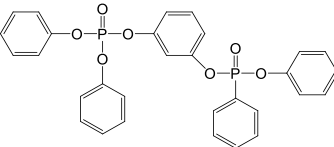
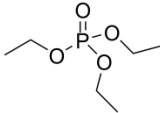
Dans cette étude, plusieurs retardateurs de flamme ont été incorporés à la résine afin d'étudier leur impact sur le comportement au feu de la matrice. Les références commerciales qui ont été testées dans cette étude sont présentées dans le Tableau 9 et les formules semi-développées dans le Tableau 10. Deux familles de retardateurs de flamme ont été étudiés ; à savoir :

- Les retardateurs de flamme sous forme solide qui présentent l'avantage d'avoir un taux massique de phosphore élevé (23 à 31%), et donc une efficacité supérieure.
- Les retardateurs de flamme liquide qui ont un taux massique de phosphore plus faible (de 10 à 21%) mais qui présentent l'intérêt d'avoir un impact modéré sur la viscosité de la résine et de ne pas être filtrés lors du procédé d'infusion.

Tableau 9 : Références des retardateurs de flamme incorporés en masse dans la résine polyester.

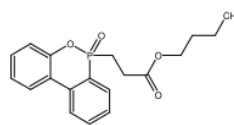
Fournisseurs	Nom commerciaux	Nom chimique	Taux massique de phosphore	Viscosité à 25°C (mPa/s)	Apparence
Clariant	Exolit AP423	APP (Polyphosphate d'ammonium)	31,5%	-	Poudre
	Exolit AP462	APP micro-encapsulé avec une résine mélamine	30%	-	Poudre
	Exolit OP930	Diéthyl phosphinate d'aluminium	23%	-	Poudre
ICL-IP	Fyroflex RDP	Résorcinol bis (diphenyl phosphate)	10,7%	600	Liquide
Merck	TEP	Triéthyl phosphate	17%	200	Liquide
THOR	Aflammit PL710	Phosphonate cyclique	21,5%	250 000	Liquide
Metadynea	DOB11	6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphotin-6-propanoic acid, butyl ester, 6-oxide	8,5%	8000	Liquide

Tableau 10 : Formule semi-développée des retardateurs de flamme utilisés.

Nom commerciaux	Formule semi-développée
Exolit AP423/ Exolit AP462	
Exolit OP930	
ICL-IP	
Merck	

THOR

/

Metadynea

1.2.2 Les gels coat ignifugés

Les gels coat sont des mélanges de résine avec des colorants, des agents mouillants et parfois des agents thixotropes pour faciliter leur application. Ils sont utilisés pour améliorer la résistance chimique, la résistance à l'hydrolyse et la résistance au feu du composite. L'application est faite au pinceau ou au pistolet afin d'obtenir une épaisseur variant de 0,8 à 1 millimètre.

On distingue les propriétés des gels coat selon la surface sur laquelle ils seront appliqués (intérieur ou extérieur coque d'un navire). Si celui-ci doit être placé sur une surface en contact avec une source de chaleur, des retardateurs de flamme sont intégrés à la formulation et le gel coat joue le rôle de barrière protectrice lors d'un incendie. Ce sont généralement des produits fortement intumescents qui, lorsqu'ils sont soumis à une source de chaleur, se dégradent et gonflent pour former une couche carbonnée protectrice qui isole la surface du composite.

Dans le cadre de cette étude, deux références sont étudiées et seront présentées dans le chapitre III. Un top coat halogéné (Fireguard GC 73PA) qui sert de référence car le produit est très efficace du fait de l'action inhibitrice de flamme des composés halogénés lors d'un feu. Deux gels coat (Nord Composites GPF184) et GC 73PA sont comparés.

1.2.3 Le revêtement Saertex Leo

Le revêtement Saertex Leo vendu par la société Saertex est composé d'un quadri-axe ($0^\circ/45^\circ/90^\circ/-45^\circ$) de fibre de verre de 300g/m^2 (avec un tex respectif de 900/300/600/300 pour un grammage total de 1233 g/m^2). Sur ce quadri-axe, un revêtement polymère (d'un grammage de 500g/m^2 ou 700 g/m^2) est appliqué mécaniquement par un procédé qui n'est pas détaillé par l'industriel. La mise en œuvre est réalisée comme un gel coat, le complexe revêtement/quadriaxe est déposé sur la table de verre et les fibres de verre constitutives du composite sont placés par-dessus. L'infusion est réalisée comme décrit dans la partie 2.1.1, une photographie de l'infusion et du revêtement Saertex sur le composite est présenté sur la Figure 31.

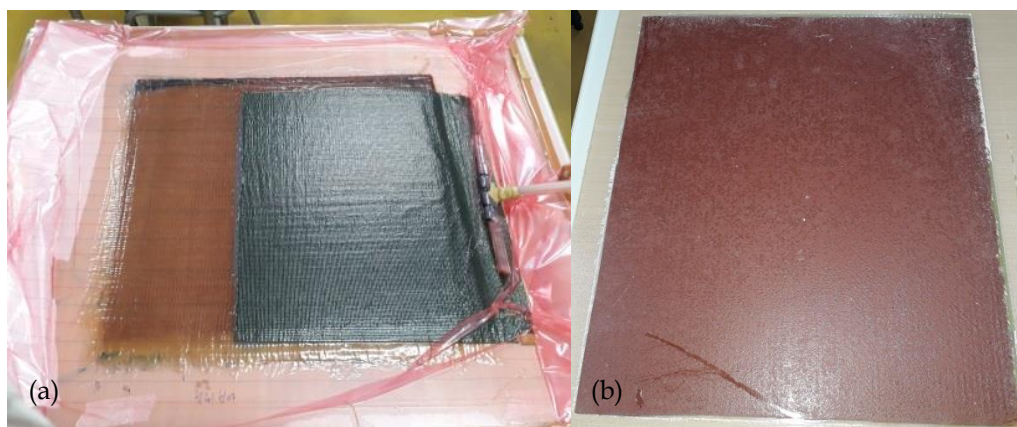


Figure 31 : Infusion du revêtement Saertex Leo (a) et plaque composite revêtue (b).

Dans cette étude, deux grammages de revêtement ont été étudiés, à savoir une couche ignifugée de 500 g/m^2 d'une épaisseur de $2,6 \text{ mm}$ (grammage total du revêtement : 1733 g/m^2) et une de 700 g/m^2 d'une épaisseur de $2,9 \text{ mm}$ (grammage total du revêtement : 1933 g/m^2). L'épaisseur supplémentaire doit permettre d'améliorer la performance au feu du revêtement.

1.3 Composite sandwich avec renfort balsa

L'étude s'est portée sur des composites sandwichs avec une âme de faible densité et de faible conductivité thermique. Le matériau d'âme, qui a été choisi et qui est un matériau classiquement utilisé pour des applications dans le nautisme, est le balsa. La référence utilisée de la société Gurit est le Balsaflex 150. Il présente une masse volumique comprise entre 135 et 176 kg/m^3 , avec une densité moyenne de 155 kg/m^3 selon le fournisseur. Une mesure sur cinq échantillons de 32 par 32 centimètres pour une épaisseur de 38 millimètres a donné une masse volumique moyenne de $150 \pm 22 \text{ kg/m}^3$. La conductivité thermique donnée par le constructeur est de $0,05 \text{ W/m.K}$, or, pendant la mise en œuvre, une partie de la résine est absorbée par les fibres du balsa modifiant ainsi les propriétés thermiques du matériau. Une étude a été menée pour mesurer la conductivité thermique du balsa infusé. Elle sera présentée dans le chapitre III.

1.4 Formulation d'un revêtement à l'échelle laboratoire pour protéger le composite

Dans le chapitre IV, l'étude s'intéressera à la formulation d'un revêtement ignifugé à base d'alcool polyvinylique (ignifugé avec de l'APP et de la sépiolite) placé à la surface du matériau composite. Le polymère et les charges ignifugeantes utilisés sont détaillés dans les paragraphes suivants.

1.4.1 L'alcool polyvinylique (PVA)

Les PVA commerciaux sont des polymères thermoplastiques hydrosolubles à 85°C sous forme d'une fine poudre blanche à jaunâtre selon leur degré d'oxydation (Figure 32). Ils sont obtenus par hydrolyse du poly(acétate de vinyle) par hydrolyse en milieu basique (soude) par un procédé dit en *batch*.

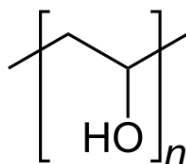


Figure 32 : Formule de l'alcool polyvinylique.

Tableau 11 : Propriétés du PVA.

	Masse volumique (g/cm ³)	Tg (°C)	Viscosité à 20°C (mPa.s)	Masse molaire moyenne (g/mol)
<i>Alcool polyvinylique</i>	1,29±0,01	85	3-4	13 000 – 23 000

Le PVA commercial choisi est le Selvol 203S de la société Sekisui. Il s'agit d'un grade partiellement hydrolysé (entre 87-89%) avec une viscosité faible à 20°C (3 à 4 mPa.s). La masse molaire moyenne des molécules est comprise entre 13 000 et 23 000 g/mol.



Figure 33 : Alcool polyvinylique (PVA) dissous dans de l'eau déminéralisée.

Le PVA est un polymère soluble dans l'eau à 85°C qui a la capacité de former un revêtement régulier lorsqu'il est séché. La mise en œuvre est donc relativement facile.

1.4.2 Les charges ignifugeantes du revêtement ignifugé

Dans le chapitre IV, les charges ignifugeantes utilisées pour formuler un revêtement ignifugé sont l'ammonium polyphosphate (APP) et la sépiolite. L'ammonium polyphosphate est la

même référence que dans le § 1.2.1 sous la référence Exolit AP423. Les caractéristiques données par le fournisseur sont résumées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Propriétés physico-chimiques des charges utilisées.

Propriétés	Exolit AP 423	Sépiolite Pangel S9
Formule chimique	$\text{HO}-\text{P}\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- \end{array}\right)-\text{O}-\left[\text{P}\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- \end{array}\right)-\text{O}\right]_n-\text{P}\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- \end{array}\right)-\text{OH}$ $\text{NH}_4^+ \quad \text{NH}_4^+ \quad \text{NH}_4^+$	$(\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30})(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Taux de phosphore (%)	31,0-32,0	-
Taux d'azote (%)	14,0-15,0	-
Masse volumique (g/cm ³)	1,96±0,01	2,37±0,02

La sépiolite est un silicate de magnésium hydraté fournit par la société Tolsa (Espagne), sous la référence Pangel S9. La sépiolite se caractérise par une morphologie en fibrilles de taille micrométrique qui s'assemblent en faisceaux de fibres. Une fibrille individuelle mesure entre 0,2 et 4 µm de longueur, entre 10 et 30 nm de largeur et 5 à 10 nm d'épaisseur [103].

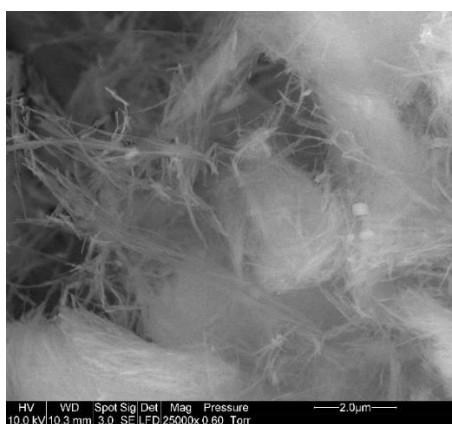


Figure 34 : Micrographie MEB des fibrilles de sépiolite Pangel S9.

La formule communément admise pour la sépiolite est $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Une fibrille de sépiolite se compose de feuillets octaédriques présentant des canaux comme représenté sur la Figure 35.

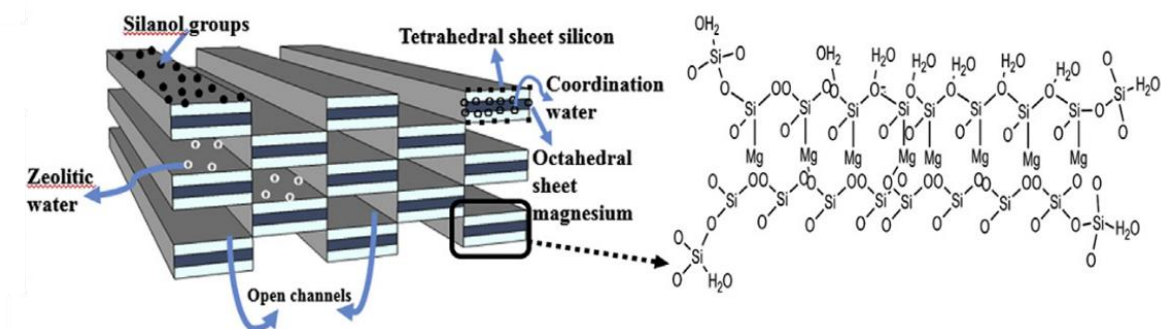


Figure 35 : Représentation schématique et moléculaire de la structure en fibrille de la sépiolite [104].

2. Mise en œuvre des composites

Deux études ont été menées dans ce manuscrit. Une première étude s'est basée sur la caractérisation de la réaction au feu de composite ignifugé en masse par des retardateurs de flamme commerciaux, ainsi que des revêtements de surface commerciaux. La seconde étude s'est orientée sur la formulation et la mise en œuvre au sein du laboratoire d'un revêtement ignifugé avec des retardateurs de flamme commerciaux. La mise en œuvre de ces deux approches est présentée dans ce paragraphe.

2.1 Mise en œuvre du composite par infusion sous vide

2.1.1 Paramètres d'infusions

Les composites fabriqués pendant cette étude sont mis en œuvre par infusion sous vide à température ambiante ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ tout au long de cette étude). Les renforts de fibre de verre (appelés plis) sont empilés en miroir ($[0/90] \times 4$; $[90/0] \times 4$) puis mis sous vide (à l'aide d'une bâche étanche) sur une table en verre. Le choix du nombre de plis de fibres de verre à superposer a été pris en considérant la norme sur l'épaisseur des éprouvettes de test au cône calorimètre (norme ISO 5660). Pour atteindre une épaisseur d'environ 4 mm, 8 plis de tissu de verre biaxe ont été utilisés pour chaque plaque composite. Les plis sont imprégnés par la résine par dépression créant une aspiration sous la bâche à l'aide d'une pompe à vide. Suite à l'imprégnation des tissus, la pompe à vide est alors arrêtée et la bâche est gardée sous vide pendant 24 heures pour permettre à la résine de réticuler et de prendre sa forme finale. Les plaques composites obtenues font $420 \times 370 \times 3,8 \text{ mm}^3$. L'épaisseur des plaques va dépendre du nombre de plis et de leur capacité à se compacter sous vide. L'épaisseur de l'ordre de 3,8 avec une variabilité de 0,3 mm a été constatée entre les différents échantillons.

Le montage d'une infusion sous vide est présenté dans la Figure 36.

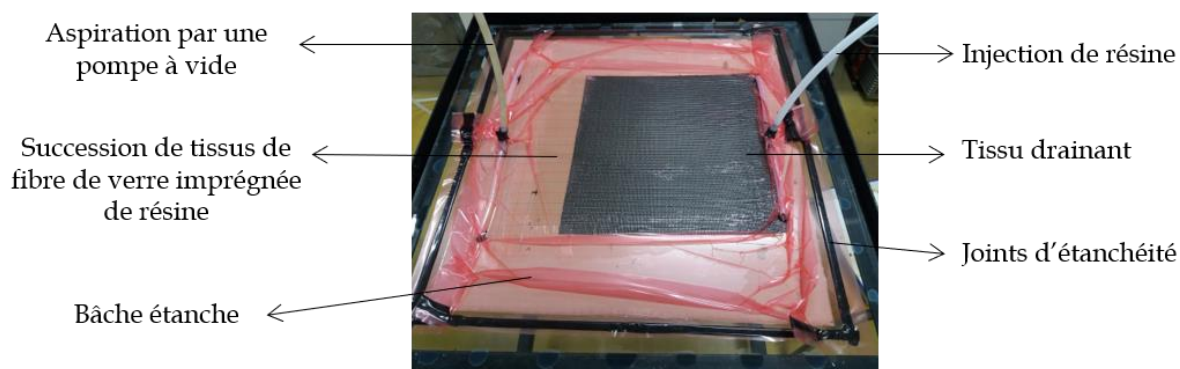


Figure 36 : Photographie d'une infusion sous vide d'une pièce monolithique.

Pour contrôler la dépression, un manomètre est placé avant la pompe à vide. La mise en œuvre des plaques composites est fixée à une dépression de 1 bar.

Tableau 13 : Données physiques des plaques composites fabriquées.

	Répartition massique des fibres (%)	Fraction volumique des fibres (%)	Taux de porosité (%)
Composite monolithique (3,7 mm)	70 ± 3	55 ± 6	$0,9 \pm 0,7$

Les différentes formulations à base de retardateur de flamme sous forme de poudre Exolit® ont été mises en œuvre par infusion. Cependant, lors du démoulage de la pièce, un dépôt blanchâtre, mis en évidence sur la Figure 37, a été constaté sur le tissu drainant. On peut attribuer ce résultat à une mauvaise homogénéisation des retardateurs de flamme dans la matrice.



Figure 37 : Photographie du dépôt du retardateur de flamme Exolit® sur le tissu drainant pendant une infusion sous vide.

Le tissu drainant a un rôle d'accélérateur pour la résine, le front d'avancement progressant de façon homogène le long de la pièce, ce qui limite la formation de porosité pendant l'imprégnation des tissus de verre par évacuation des bulles d'air. Du fait de la présence du

tissu drainant, il a été constaté qu'une partie de l'agent ignifugeant est filtrée lors de l'infusion et la protection du composite n'est pas optimale.

2.1.2 Ajout de retardateurs de flamme en masse

Les mélanges sont réalisés sous hotte aspirante, le retardateur de flamme est incorporé à la résine polyester et mélangé à l'aide d'un mélangeur à pale pendant une heure à température ambiante puis le catalyseur est ajouté à un taux de 3% en masse. Soit le mélange obtenu est infusé sous vide pour former le composite, soit il est coulé dans un moule en silicone. Une fois l'opération de mise en œuvre effectuée, un séchage se fait à température ambiante dans les deux cas.

2.1.3 Mesure de la résistance au feu des composites monolithiques et sandwichs à l'aide de thermocouples

Pour la caractérisation de la résistance au feu, la mise en œuvre des composites monolithiques et des composites sandwichs ont été réalisés sur le site d'IX-Blue en une seule étape. Lors de cette mise en œuvre présentée sur la Figure 38, 6 plaques ont été fabriquées par infusion. Pour optimiser l'imprégnation des plaques, les tuyaux permettant l'injection de résine ont été placés au centre de chaque plaque. Un tuyau pour la mise sous vide a été mis en place à une extrémité du montage.

L'étude s'est portée sur la caractérisation de la résistance thermique du revêtement Saertex sur le composite monolithique, ainsi que sur le sandwich.



Figure 38 : Plaques fabriquées à IX blue au cours d'une seule infusion.

La structure des plaques, ainsi que l'épaisseur est présentée dans le Tableau 14. Les plaques mesurent 70 x 70 cm². Ils ont des propriétés équivalentes à celle décrites dans Figure 13.

L'étude de la résistance thermique des plaques à l'aide du cône calorimètre a été réalisée avec des échantillons de 100 x 100 mm² d'épaisseur indiquée dans le Tableau 14. Le cône radiant

est placé à la verticale et utilisé comme source de chaleur à irradiance constante en absence d'igniteur. La température de surface des faces exposée et non exposée a été mesurée à l'aide de thermocouples pendant 2000 à 2500 secondes d'exposition. La photographie du montage est présentée dans la Figure 39.

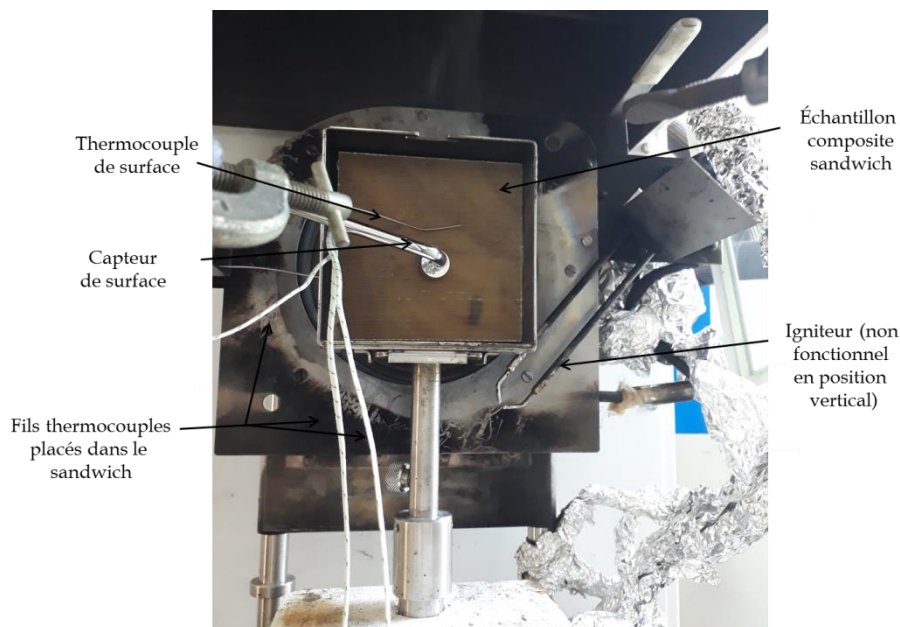


Figure 39 : Mise en place des thermocouples pour l'étude de la résistance au feu des composites et composites sandwichs.

Pour les échantillons sandwichs, trois thermocouples filaires de type K ont été ajoutés dans l'épaisseur du matériau d'âme (balsa) à 3,8, 22,7 et 41,6 millimètres au centre de la plaque comme montré sur la Figure 40. Pour les placer, une perceuse a été employée avec un foret de 2,0 mm de diamètre pour réaliser un trou de 2,5 cm de profondeur. Afin de ne pas créer de discontinuité thermique due à la présence d'air entre le balsa et les thermocouples, de la résine polyester catalysée à 3% a été utilisée pour « coller » les capteurs.



Figure 40 : Positionnement des thermocouples filaires dans le composite sandwich.

Afin de caractériser la résistance thermique du composite monolithique seul, du composite sandwich seul et en présence du revêtement Saertex, une série de plaques a été testée et est présentée dans le Tableau 14.

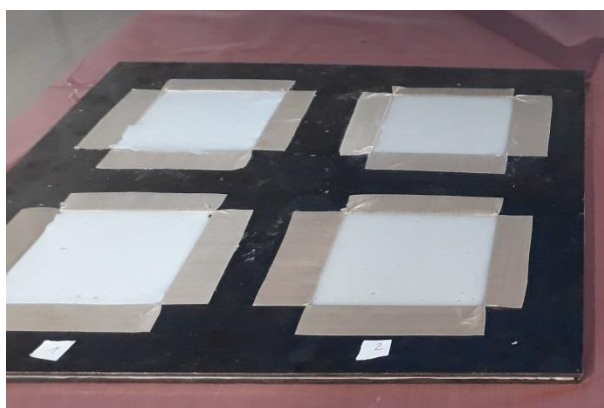
Tableau 14 : Plan de test pour la caractérisation de la résistance au feu des composites monolithiques et composites sandwichs.

Structure	Épaisseur calculée (mm)
Monolithique : 8 plis de fibre de verre (FV)	3,8
Monolithique : Saertex (500g/m ²) /8 plis FV	5,1
Monolithique : Saertex (700g/m ²) /8 plis FV	5,4
Sandwich : 8 plis FV/Balsa/8 plis FV	45,4
Sandwich : Saertex (700g/m ²)/8 plis FV/Balsa/8 plis FV	50,8
Balsa infusé seul	38

2.2 Mise en œuvre du composite avec le revêtement formulé à base de PVA au laboratoire

2.2.1 Mise en œuvre du revêtement seul

En premier lieu, l'étude du revêtement à base de PVA seul a été entreprise. On réalise en premier lieu un mélange à sec des charges et du PVA à l'état de poudre à l'aide d'une pale mécanique pour disperser les agglomérats de taille élevée. La concentration massique du PVA dans la solution aqueuse a été maintenue à 35% massique. Ce mélange est ensuite incorporé petit à petit dans l'eau déminéralisée préalablement chauffée à 85°C puis le mélange est agité pendant 30 minutes pour atteindre une bonne dispersion. Pour obtenir un revêtement d'épaisseur $2,8 \pm 0,3$ mm, le mélange PVA a été coulé dans un moule de plaque 100 x 100 mm² puis séché à 45°C sur une table chauffante pendant 48 heures.

**Figure 41 : Séchage des plaques PVA ignifugées sur table chauffante à 45°C pendant 24h.**

Avant la mise en œuvre du revêtement sur le composite, le mélange PVA a été coulé sur un seul pli de fibre de verre pour être placé sur le composite. Le complexe revêtement/fibre de verre est exposé dans la Figure 42 et présente une épaisseur de $3,4 \pm 0,3$ mm.



Figure 42 : Photographie d'un revêtement PVA coulé sur un pli de fibres de verre et séché à 45°C pendant 24 heures face supérieure (1) et (2) face intérieure.

2.2.2 Mise en œuvre du revêtement sur le composite

La mise en œuvre du composite par infusion sous vide reste inchangée par rapport à la fabrication d'une plaque composite. Pour placer les revêtements formulés à la surface du composite, ils sont mis en fond de moule (face du revêtement contre la table) sur une table recouverte de téflon et les 8 plis de fibre de verre sont ensuite drapés sur cette première couche. Le montage est mis ensuite sous vide et la résine est injectée. Le composite est démoulé après 24 h. Un schéma de la construction du composite avec le revêtement (le revêtement sur le composite est nommé revêtement) est présenté dans la Figure 43 et un récapitulatif des formulations est données dans le Tableau 15.

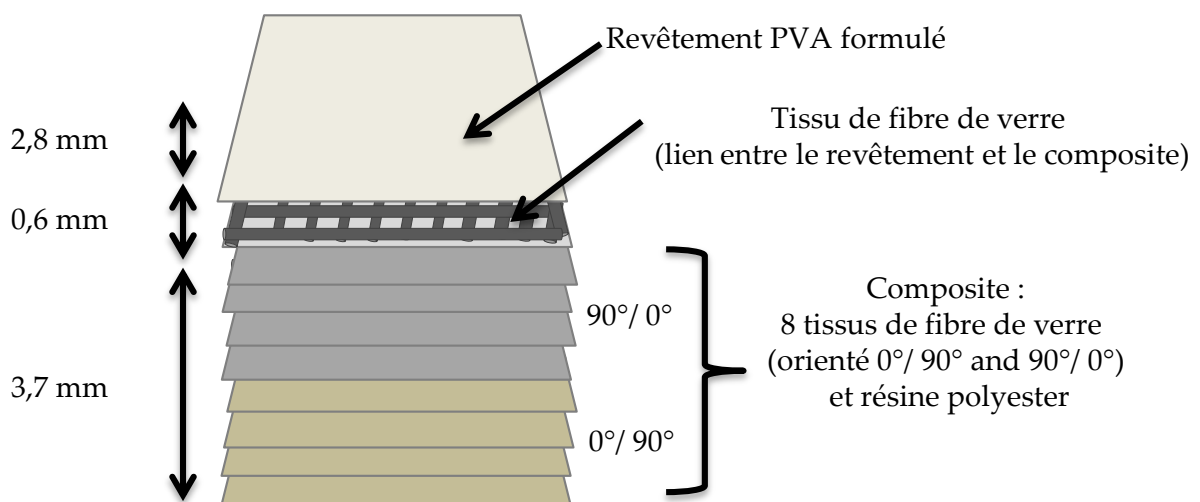


Figure 43 : Schéma de la construction du composite revêtu.

Tableau 15 : Tableau récapitulatif des revêtements fabriqués.

	Revêtement PVA	Fibre de verre	Revêtement PVA + fibre de verre	Revêtement PVA + composite
Epaisseur (mm)	2,8 ± 0,3	0,6	3,4 ± 0,3	7,1 ± 0,4
	PVA		PVA	PVA
Formulations	PVA+ 10 à 40% APP	Biaxe	PVA+ 20% APP	PVA+ 20% APP
	PVA+ 19/17/15%	(§ 1.1.2)	PVA+ 17/15% APP +	PVA+ 17/15%
	APP + 1/3/5% S9		3/5% S9	APP + 3/5% S9

2.3 Découpe des échantillons pour les essais au cône calorimètre

2.3.1 Echantillons composites

Après démoulage des plaques, des échantillons composites ont été découpés en éprouvettes pour les essais au feu (100 x 100 x 3,8 mm³) à l'aide d'une scie circulaire à eau. Un séchage à 45°C pendant 6 heures a été effectué. Aucune post-cuisson n'a été réalisée après le séchage des éprouvettes découpées.

2.3.2 Echantillons composites avec le revêtement

La découpe des éprouvettes de composite avec le revêtement pour les essais au cône a été réalisée à l'aide d'une scie sauteuse. En effet, la découpe des échantillons avec la scie circulaire à eau aurait risqué d'endommager le revêtement et de perturber son comportement lors des essais au feu.

2.4 Mesure de la résistance au feu des composites avec un revêtement formulé en laboratoire

Le chapitre IV porte sur l'étude de la résistance au feu du composite monolithique protégé par un revêtement formulé au laboratoire. Or, le protocole mis en place pour la mesure des composites monolithiques et sandwichs n'a pas pu être mis en place dans cette partie pour cause d'indisponibilité de la centrale d'acquisition liée aux thermocouples. Les mesures de températures en face non exposée au flux thermique ont été réalisées à l'aide d'une caméra thermique (Optris PI 640) et d'un pyromètre infrarouge (Optris CT LT). Le dispositif est présenté dans la Figure 44.

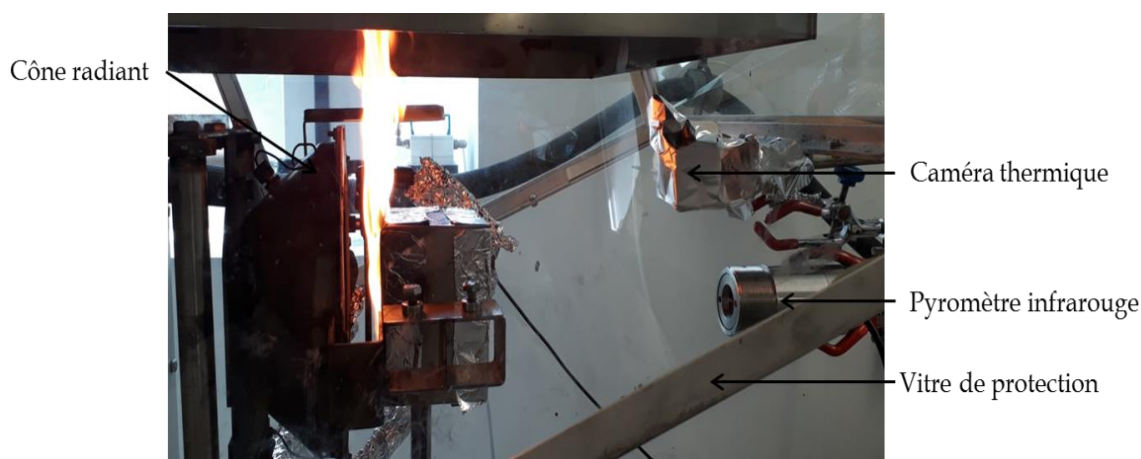


Figure 44 : Mesure de la résistance au feu des composites avec un revêtement ignifugé formulé avec une caméra thermique et un pyromètre infrarouge.

3. Caractérisations physico-chimiques

3.1 Caractérisations thermiques des composites et des revêtements ignifugés

3.1.1 Cône calorimètre

Le cône calorimètre permet d'étudier le comportement au feu des polymères à une échelle laboratoire correspond à la norme NF ISO 5660-1/A1. Des plaques de dimension $100 \times 100 \text{ mm}^2$ découpées sur la base des empilements décrits précédemment, sont exposées à un flux de chaleur externe de 10 à 50 kW/m^2 fourni par un cône radiant, la combustion étant alors initiée par un igniteur et maintenue par l'action du cône. La perte de masse de l'échantillon est suivie tout au long de la combustion par pesée. L'analyse de la quantité d'oxygène consommée par la combustion permet de calculer le débit de chaleur libérée (HRR : Heat Release Rate) exprimée en kW/m^2 . L'intégration de la courbe, exprimant l'évolution du HRR en fonction du temps, donne la quantité de chaleur totale dégagée THR (Total Heat Release) exprimée en MJ/m^2 . La quantité de chaleur libérée pendant la combustion est calculée en se basant sur la relation de Huggett [105] qui établit que 13,1 kJ de chaleur est dégagé pour chaque gramme d'oxygène consommé par la combustion. Ces paramètres, ainsi que les pics de débit calorifique (pHRR) observés sur les courbes HRR, sont considérés comme représentatifs d'un feu, car ils permettent de définir sa capacité à se développer. D'autres paramètres sont mesurés au cours de la combustion tels que le temps d'ignition, le temps d'extinction, la production de fumées, les quantités de monoxyde, de dioxygène et de dioxyde de carbone dégagées. Le cône calorimètre utilisé est produit par la société Fire Testing Technology (FTT). Les paramètres obtenus lors d'un essai sont présentés dans le Tableau 16.

La Figure 45 présente un schéma du cône en présentant les deux configurations de tests au feu.

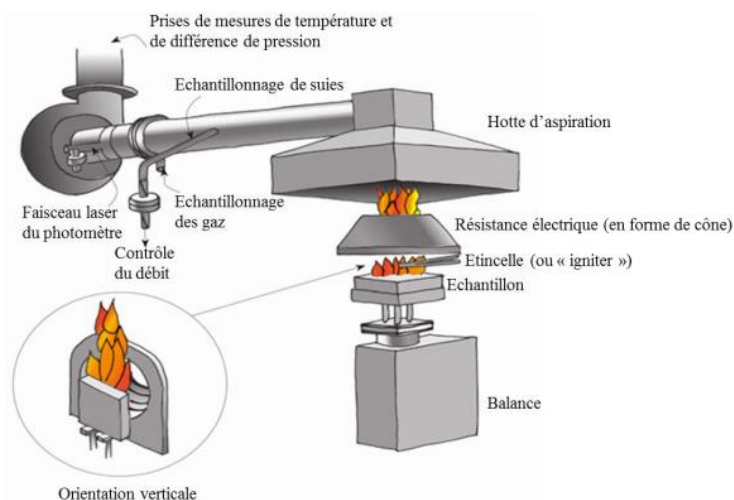


Figure 45 : Schéma du cône calorimètre présentant les deux positions du cône radiant [106].

Deux types de tests ont été menés à l'aide du cône calorimètre :

- Des tests de réaction au feu correspondant à la mesure du flux de chaleur émis par le matériau lors de la combustion obtenue avec le cône radiant en position horizontal.
- Des tests de résistance au feu qui correspondent à l'évaluation de la diffusion de la chaleur au sein du matériau par la mesure de température à l'aide de thermocouples et un pyromètre infrarouge. Ce test est réalisé avec le cône radiant en position vertical.

Tableau 16 : Paramètres obtenus lors d'un essai au cône calorimètre.

Paramètres étudiés	Unité	Symbole	Terme en anglais
<i>Temps d'ignition</i>	s	TTI	Time to Ignition
<i>Temps d'extinction</i>	s	TFO	Time to Flame out
<i>Débit calorifique</i>	kW/m ²	HRR	Heat Release Rate
<i>Pic de débit calorifique</i>	kW/m ²	pHRR	Peak of Heat Release Rate
<i>Débit calorifique total dégagé</i>	MJ/m ²	THR	Total Heat Release
<i>Perte de masse au cours de l'essai</i>	%	-	Mass loss Rate
<i>Taux de résidu</i>	%	-	Mass lost
<i>Maximum de la vitesse moyenne du HRR moyen</i>	kW/m ²	MAHRE	Maximum of Average Heat Rate of Emission
<i>Quantité de fumée dégagée</i>	m ² /m ²	TSR	Total Smoke Release
<i>Taux de fumée dégagée au cours de l'essai</i>	(m ² /s)/m ²	RSR	Smoke Release Rate

Guillaume et al. [107] ont mis en évidence plusieurs catégories d'incertitude sur les mesures obtenues au cône. Les incertitudes non quantifiables sont dues à la présence d'hétérogénéité dans le matériau testé et à la position de l'igniteur qui peut ne pas être placé exactement dans le flux de gaz de pyrolyse. Dans le cas des matériaux composites, on peut considérer une absence d'hétérogénéité dans la matrice. Cependant, pour des matériaux dits classiques la répétabilité entre essais (pour une plage de HRR entre 70 et 1120 kW/m²), rapportée à un HRR donné, est très satisfaisante et vérifie la loi suivante : $13,3 + 0,131 \times HRR$. Soit, par exemple, pour un HRR de 100 kW/m², la répétabilité entre plaque sera de 100 ± 26 kW/m²). Une moins bonne répétabilité est observée pour des matériaux intumescents puisque la répétabilité du HRR est de la forme : $36,6 + 0,064 \times HRR$. Soit, par exemple, 100 ± 43 kW/m² du fait de leur comportement complexe.

3.1.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température dans diverses conditions atmosphériques (azote, air (mélange azote/oxygène) ou oxygène). Les échantillons de l'ordre de 5 à 15 milligrammes sont placés dans des creusets reliés à une microbalance de précision. Le protocole mis en place dans ce manuscrit est une montée en température comprise entre 30 et 900°C à 10°C/min sous atmosphère d'azote (N₂) ou oxygène (O₂). L'ATG utilisée est la Setsys Evo TGDTA de la société SETARAM instrumentation.

Les paramètres tels que le paramètre pré-exponentiel (facteur de fréquence) A et l'énergie d'activation E_a de la loi d'Arrhenius (équation 3.1.2-1) ont été déterminés à l'aide de plusieurs essais à des vitesses de chauffage de 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min et 20°C/min sous atmosphère N₂.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Equation 3.1.2-1

Les résultats seront présentés dans l'Annexe A.

3.1.3 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer la variation de flux de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon pendant un balayage en température sous atmosphère contrôlée. Deux portes échantillons sont chauffés et l'écart de température est mesuré entre un creuset de référence et un creuset avec le matériau à évaluer. Les paramètres caractéristiques d'un matériau qui correspondent aux

phénomènes endothermiques ou exothermiques observés sont déterminés. Il s'agit de la température de fusion, de cristallisation et la température de transition vitreuse. Deux appareils ont été utilisés dans cette étude, la DSC SETARAM 92 et la PYRIS Diamond de Perkin Elmer. Les échantillons de l'ordre de 5 à 10 mg pour la PYRIS et 30 à 40 mg pour la DSC 92 sont placés dans un creuset en aluminium avec un couvercle percé.

Pour les mesures, les échantillons ont été prélevés au centre des plaques ou sont pris au sein d'un mélange liquide de résine réalisé en grande quantité en présence du catalyseur.

3.1.4 Microcalorimètre de combustion (PCFC)

Le microcalorimètre de combustion (PCFC « pyrolysis combustion flow calorimeter ») de la marque Fire Testing Technology (FTT) est une technique d'analyse permettant d'évaluer le comportement au feu d'échantillons à l'échelle du milligramme. Le PCFC permet de simuler le phénomène de gazéification et la combustion de matériau solide.

Un échantillon de masse comprise entre 2 et 5 mg est placé dans un creuset céramique qui est introduit dans une chambre de pyrolyse sous atmosphère anaérobie (présence de N_2). Une rampe de température est appliquée à $1^\circ C/s$ de 100 à $750^\circ C$. Les produits de dégradation thermique volatiles sont amenés à l'aide d'un gaz inerte dans une chambre de combustion maintenue à une température de $900^\circ C$ en atmosphère oxydante (avec un ratio O_2/N_2 de 20/80). La relation de Huggett [105] est utilisée pour déterminer la chaleur libérée par la combustion définie comme pour le cône calorimètre (1g d'oxygène consommé correspond à 13,1 kJ de chaleur dégagée). La mesure permet de déterminer un taux de dégagement de chaleur (HRR en W/g), la capacité de libération de chaleur (HRC pour Heat Release Capacity en J/g.K) et la quantité de chaleur totale dégagée (THR en kJ/g).

Il faut souligner que l'analyse au PCFC ne permet pas de caractériser certains phénomènes physiques tels que l'effet barrière, l'effet de mèche ou le gouttage, qui peuvent intervenir dans un feu de taille réelle.

3.1.5 Bombe calorimétrique

La bombe calorimétrique permet de déterminer la chaleur de combustion totale et le pouvoir calorifique en J/g en combustion complète. Le schéma de fonctionnement de l'appareil est présenté dans la Figure 46.

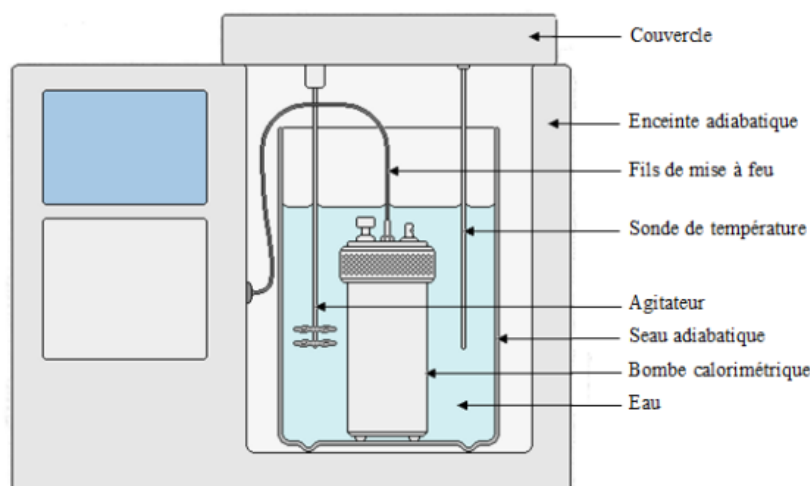


Figure 46 : Schéma du fonctionnement de la bombe calorimétrique [106].

Dans une bombe calorimétrique, un échantillon de 0,5 à 3 g est placé dans un creuset et mis sous pression d'oxygène (30 bar) pour assurer sa combustion complète. Un fil métallique est parcouru par un courant de forte intensité pour enflammer l'échantillon. La quantité de chaleur dégagée par la combustion du matériau est transmise par conduction thermique de la bombe à l'eau entourant la chambre. L'élévation de température de l'eau permet de déterminer la chaleur libérée. Il est possible de réaliser des essais sur des échantillons solides (matériau massif, poudres, fibres, etc.). Pour s'assurer de la reproductibilité, trois essais ont été menés. La bombe calorimètre utilisée est un calorimètre 6200 de chez Par.

3.2 Caractérisations microstructurales

3.2.1 Pycnomètre à hélium

Un pycnomètre à hélium (AccuPyc 1330) a été utilisé pour déterminer la masse volumique des matériaux à partir de la mesure du volume d'un échantillon. Les échantillons de l'ordre de 6 g sont placés dans une cellule du pycnomètre. La masse volumique est obtenue selon la loi de Mariotte par une différence de pression entre deux chambres en connaissant la masse de l'échantillon.

3.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage environnemental (MEB_E) Quanta 200 FEG (FEI Company) a été utilisé pour l'observation microstructurale des matériaux. Ce microscope est doté d'un canon à effet de champ générant, un faisceau d'électrons qui balaye la surface de l'échantillon. Si un électron dit primaire du faisceau rencontre un atome de l'échantillon, une partie de l'énergie lui est cédée menant à l'émission d'électrons de faible énergie dits

secondaires. Les électrons rétrodiffusés résultent de l'interaction quasi élastique entre les électrons du faisceau et les atomes de l'échantillon. Les analyses ont été réalisées en mode haut vide (noté HV sur les images). Deux types de clichés ont été réalisés, en électrons secondaires (noté SE) offrant une résolution de l'ordre de 1,2 nm et en électrons rétrodiffusés (noté BSE) avec une résolution de l'ordre du micromètre. Ce mode permet d'observer la répartition qualitative des charges par différenciation de contraste entre des atomes à nombre atomique élevé (apparaissant plus clair sur les clichés) et faible comme le carbone (apparaissant gris foncé sur les clichés). Le microscope comporte un système de microanalyse X avec un détecteur SDD (Oxford Instruments) (Energy Dispersive X-ray : EDX) permettant de quantifier le pourcentage massique des éléments chimiques présents dans les résidus après essai au cône calorimètre.

Des observations MEB ont été réalisées pour évaluer des paramètres comme la répartition des charges dans la matrice PVA et la cohésion du composite avec le revêtement formulé. Ces clichés seront présentés dans le chapitre IV.

La composition atomique massique dans les résidus après tests au cône calorimètre des formulations PVA et des produits commerciaux ont également été étudiés et seront présentés dans le chapitre III.

3.1.1.1 Préparation préalable des échantillons avant observation

Les échantillons polymères ou les résidus après essais au cône sont peu conducteurs, une étape de métallisation par dépôt de carbone sous vide primaire (10^{-2} Torr) est nécessaire avant l'observation pour permettre l'évacuation des charges électroniques de la surface des échantillons.

L'observation de la dispersion des charges dans la matrice PVA a nécessité une cryofracture sous azote avant l'étape de dépôt de carbone.

3.1.1.2 Enrobage polie

Pour l'observation de l'interface du composite avec le revêtement formulé, des enrobages polis ont été réalisés (Figure 47).

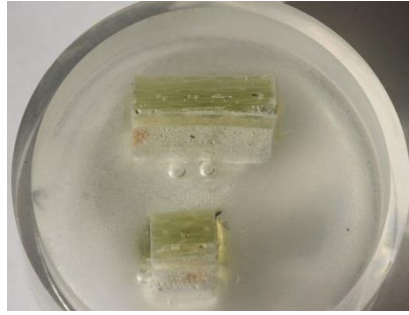


Figure 47 : Photographie de l'enrobage poli du composite avec le revêtement formulé en laboratoire.

Avant l'étape d'enrobage, les échantillons ont été découpés à l'aide d'une scie circulaire à eau puis séchés en étuve à 40°C pendant 2 heures. L'enrobage a été ensuite réalisé à l'aide d'une résine époxyde suivi d'un séchage de 24 heures.

Le polissage a nécessité l'utilisation d'une polisseuse semi-automatique avec la mise en place de l'échantillon dans un porte-échantillon circulaire qui tourne sur un axe secondaire, en sens inverse du drap de polissage. Des étapes de polissage ont été réalisées avec plusieurs draps de polissage de granulométrie 12 à 1 μm en présence d'un lubrifiant de solution alcoolisée et d'eau.

3.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Pour étudier la composition chimique des résidus obtenus après les essais au cône calorimètre, la diffraction des rayons X a été utilisée. Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction des rayons X sur des réseaux cristallins présents dans l'échantillon et permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin. La direction de l'onde diffractée par un ensemble d'atome du réseau cristallin vérifie la loi de Bragg :

$$2d(hkl)\sin(\theta) = n\lambda$$

Equation 3.2.3-1

Avec $d(hkl)$ la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille selon les indices de Miller (h, k, l), θ un demi-angle de déviation, λ la longueur d'onde des rayons X.

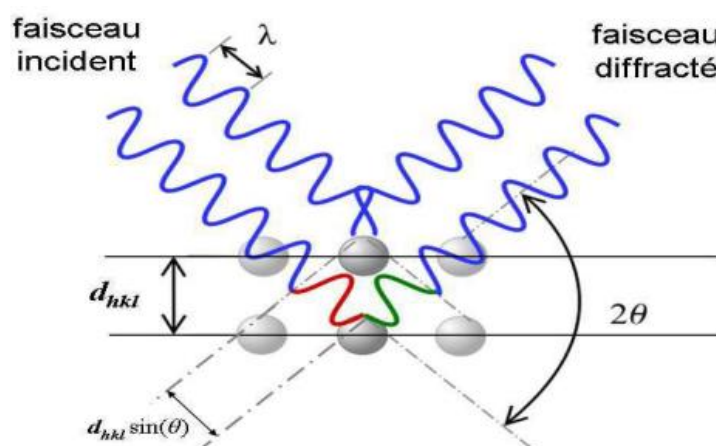


Figure 48 : Schéma de la diffraction d'un rayon X par un réseau cristallin [108].

L'appareil utilisé est un diffractomètre à rayon X sur poudres dédié au mode réflexion de marque Brüker AXS D8 Advance. Les résidus ont été séchés pendant 2 heures à 40°C pour évaporer l'humidité absorbée pendant le stockage puis broyés et compactés pour l'analyse.

3.2.4 Rhéomètre ARES 2000

La viscosité de la résine au fur et à mesure de son conditionnement a été suivie. La viscosité des mélanges résine/retardateurs de flamme (RF) a aussi été déterminée pour les caractériser vis-à-vis d'une limite de viscosité définie par l'industriel. Pour cela, l'appareil utilisé est un rhéomètre ARES 2000 de TA Instrument équipé de deux plateaux parallèles dit plan-plan de 40 mm de diamètre. Les échantillons préalablement agités pour obtenir un liquide homogène et représentatif des mélanges résine/retardateurs de flamme sont placés sur le plateau principal en prenant soin de mettre une quantité suffisante pour obtenir un remplissage optimal. L'entrefer entre les deux plateaux a été fixé à 1 mm.

En début de cette étude, une discussion avec l'industriel IX-Blue a permis de fixer un seuil de viscosité limite défini à 350 mPa.s pour la résine polyester permettant la mise en œuvre du composite dans des conditions industrielles. La viscosité des différents mélanges de résine avec des charges retardatrices de flamme a été mesurée afin de respecter cette limite.

3.2.5 Spectroscopie infrarouge Moyen-Infrarouge (MIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse structurale permettant de mettre en évidence différents modes de vibrations de liaisons covalentes dans une molécule. L'échantillon est irradié par une source infrarouge, une partie du rayonnement est absorbé par le matériau et sert à la mise en vibration ou rotation de

liaisons ou groupes d'atomes. Le spectre obtenu est le résultat de la présence de bandes d'absorption caractéristiques de liaisons chimiques constitutives du matériau.

Pour étudier les résidus après les essais au cône, l'IRTF a été employée. Les spectres ont été acquis avec un spectromètre VERTEX 70 équipé d'un module Platinum de réflectance totale atténuée (ATR : Attenuated Total Reflectance) de la marque Bruker. Les spectres obtenus sont le résultat de 32 scans avec une résolution de 2 cm^{-1} dans le domaine des nombres d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} . Les spectres ont été traités avec le logiciel OPUS. Pour chaque échantillon analysé, 2 spectres ont été réalisés pour évaluer la répétabilité.

3.2.6 Photogrammétrie

La photogrammétrie a été effectuée pour estimer le volume des résidus après essais au cône calorimètre. Un appareil photo Canon EOS 7D, une table rotative et une lumière fixe ont été utilisés pour prendre des photos avec des pas de 10° (36 photos), pour deux angles (30° et 45°). Cela a permis l'acquisition de 72 images en format brut, traitées par le logiciel Agisoft Metashape pour générer les objets par nuage de points en 3D. Le nuage de points a finalement été analysé à l'aide du logiciel Cloud Compare. Un facteur de calibrage α a été déterminé pour convertir la taille des pixels en centimètres. Le volume a ensuite été calculé à l'aide du logiciel, et enfin, le volume réel a été calculé en multipliant le volume de calcul par α^3 . Les différentes étapes de cette analyse sont détaillées dans l'Annexe B.

4. Mesure des propriétés thermiques implémentées dans la modélisation numérique

Pour rappel, le chapitre V s'intéresse à la modélisation numérique de la résistance au feu de plaque composite dans le cadre d'essais au cône calorimètre. La modélisation nécessite alors un certain nombre de données thermiques à propos des matériaux implémentés.

Pour mesurer les paramètres thermiques du composite trois méthodes ont été choisies.

4.1 Mesure de la diffusivité thermique par XFA flash laser

L'appareil XFA laser 600 de Linseis est une méthode transitoire qui permet de mesurer la diffusivité thermique et d'en déduire la conductivité thermique de matériaux polymères ou composites sous forme solide. Un échantillon de 25 mm de diamètre et d'environ 4 mm d'épaisseur est disposé sur un porte échantillon situé dans un four (maintenu à 25°C) placé

sous vide. L'échantillon est préalablement recouvert d'une couche de graphite. La partie inférieure de l'échantillon est irradiée avec une impulsion laser (flash) libérée par une lampe xénon. Ce flash conduit à une élévation de la température de la surface supérieure de l'échantillon en raison de la diffusion de la chaleur dans l'épaisseur du matériau. Cette élévation de température est mesurée par un détecteur infrarouge haute vitesse comme représenté sur la Figure 49.

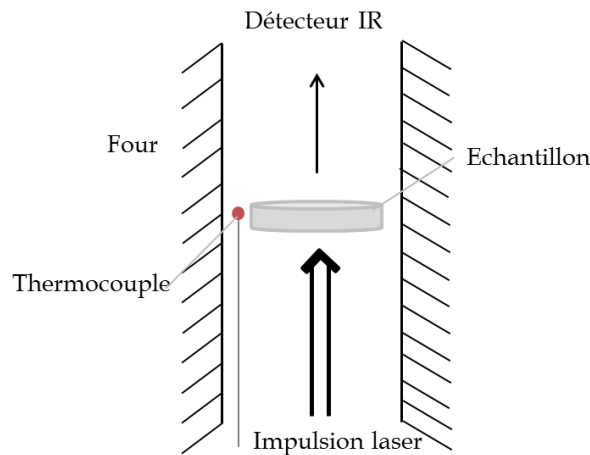


Figure 49 : Schéma de la technique du XFA laser.

Dans le cas du XFA, un modèle de réponse thermique à une impulsion (Dirac) d'énergie d'un échantillon fin est utilisé par le logiciel. L'ajustement du modèle à l'expérience permet de déterminer la diffusivité thermique a_T .

La diffusivité thermique (a_T) est l'aptitude d'un matériau à diffuser de la chaleur lorsqu'il est soumis à un flux thermique. a_T est calculée à partir de l'élévation de température au cours du temps selon la seule direction x sur la face arrière d'un échantillon.

On peut alors calculer la conductivité thermique du matériau par la relation :

$$\lambda = a_T \rho C_p$$

Equation 4.1-2

Avec λ , la conductivité thermique en W/m.K, a_T , la diffusivité thermique en m²/s, ρ , la masse volumique en kg/m³ et C_p , la capacité thermique massique en J/(kg.K).

La fiabilité des données mesurées par le XFA laser est présentée dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Répétabilité et précision de la mesure de λ , C_p et α_T à l'aide du XFA laser.

	λ	C_p	α_T
Répétabilité	4%	3,5%	2%
Précision	5%	4%	2,2%

4.2 Mesure de la conductivité thermique avec la méthode du fil chaud

La mesure de la conductivité, de la diffusivité et de l'effusivité thermique des matériaux isolants peut être mesurée à l'aide d'un dispositif FP2C de chez NeoTIM présenté dans la Figure 50.

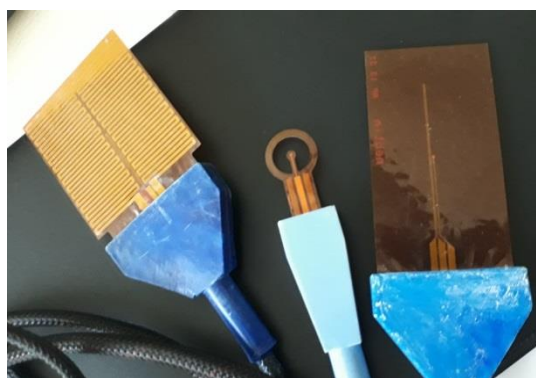


Figure 50 : Sondes du conductivimètre par méthode à plan chaud (à gauche), à anneau chaud (au centre) et à fil chaud (à droite).

Dans le cas de cette étude, la conductivité thermique de la résine polyester réticulée et du composite a été déterminée par cette méthode. Un échauffement faible local est obtenu avec une sonde à chocs (augmentation de quelques degrés au-dessus de la température de l'échantillon), cette élévation est ensuite mesurée au cours du temps (quelques minutes). Les échantillons de l'ordre de $60 \times 40 \text{ mm}^2$ doivent mesurer plusieurs millimètres d'épaisseur. La précision de la mesure est définie à 5%.

4.3 Mesure de la capacité thermique massique par DSC

La DSC PYRIS a été utilisée pour déterminer le paramètre de chaleur massique spécifique (C_p) à l'aide de la fonction StepScan de l'appareil. Il s'agit de courts intervalles de chauffage et d'isotherme réalisés autour de la température d'intérêt. Lorsque l'échantillon est maintenu dans des conditions isothermes, l'échantillon n'est pas chauffé, la vitesse de chauffage devient nulle et le flux de chaleur de l'échantillon est mesuré. Les mesures réalisées seront présentées dans le Chapitre V.

Chapitre III : Stratégies d'ignifugations pour les matériaux composites

1. Problématique

Le développement de nouvelles formulations de protection anti-feu issues de produits commerciaux nécessite la définition d'un cahier des charges. Les exigences à respecter concernent en particulier le procédé utilisé par le constructeur du navire (mise en œuvre des composites) et la réglementation (OMI). Les propriétés intrinsèques de la résine doivent être peu modifiées sous peine de détériorer les conditions de mise en œuvre. Ainsi, la viscosité limite de la résine avant infusion, fixée par IX-Blue, doit être de 350 mPa.s à 25°C. L'isolation thermique et la réaction au feu (débit calorifique/débit de fumée) du matériau doivent être améliorée dans le but respectivement de s'affranchir de la protection en laine de roche communément admise par la réglementation OMI et du fait du caractère confiné d'un navire pour assurer la sécurité des passagers lors d'un incendie.

Ainsi, trois pistes de développement ont été envisagées dans ce chapitre pour répondre à ces exigences :

- La première piste est l'ignifugation en masse de la résine qui est une solution simple à mettre en œuvre et à moindre coût. Cependant, modifier la viscosité a un impact important sur la mise en œuvre de pièces de grande envergure.
- La seconde piste est l'application d'une peinture de surface (nommée gel coat) sur la paroi composite pour la protéger lors de la présence d'un feu. Cette solution est facile à mettre en œuvre mais se posent des questions de cohésion de la couche ignifugeante avec le composite et de la libération de fumée lors d'un incendie.
- La troisième solution proposée est l'utilisation d'un revêtement intumescent qui est déposé en fond de moule lors du procédé d'infusion (Produit Saertex). Ce dernier présente l'avantage d'être solidaire du composite du fait de sa mise en œuvre.

L'objectif visé par IX-Blue est la classe « A-60 ». Une paroi composite ne doit pas subir une montée en température sur sa face non exposée supérieure à 140°C au bout de 60 minutes de sollicitation thermique selon la courbe ISO834-1. Les tests n'étant pas réalisés dans les conditions du code FTP, on ne peut pas conclure quant au classement du matériau. Cependant, des tests au cône calorimètre en réaction et en résistance au feu permettront d'orienter les

meilleures formulations objectivement en vue d'être certifiable par la société iXBlue. En termes de réaction au feu, on ne donnera pas d'objectif de valeurs à atteindre, les performances seront comparées entre les différentes stratégies.

2. Stabilité thermique de la résine polyester modifiée DCPD

La stabilité thermique de la résine polyester utilisée a été évaluée par analyse thermogravimétrique. Toutes les ATG ont été effectuées en atmosphère inerte sous N₂. Ce choix a été fait car on considère généralement que, lors du processus de combustion, la dégradation du polymère est une pyrolyse anaérobie, l'oxygène étant essentiellement consommé par la réaction d'oxydation en phase gazeuse.

On s'intéresse dans un premier temps à la dégradation de la matrice thermodurcissable polyester (Figure 51).

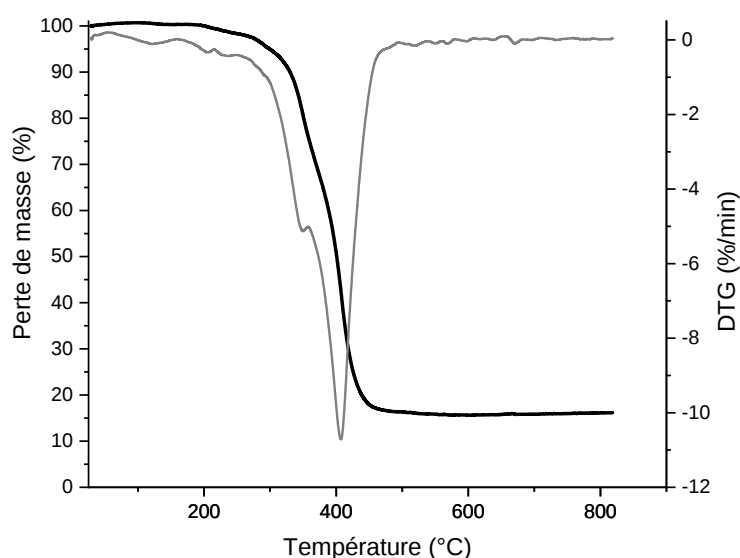


Figure 51 : Courbes de perte de masse et DTG de la résine polyester modifiée au DCPD à 10°C/min en atmosphère N₂.

On constate une décomposition de la résine en trois étapes dont la perte de masse principale débute à partir de 315°C. Elle est attribuée à la scission des fragments de la chaîne polyester avec formation de radicaux libres et à la dépolymérisation du polystyrène laissant un taux de char à 800°C de 16,2%. En travaillant sur le lissage de la courbe DTG (non présentée ici), on observe bien la présence de deux pics avec une première perte de masse entre 315 et 350°C que l'on pourrait attribuer à la libération des groupements styrène par rupture radicalaire et une deuxième entre 350 et 460°C qui serait dû à la dépolymérisation de la chaîne polyester. Kandare et al. [35] ont observé que la perte de masse entre 275 et 460°C correspond à la libération d'anhydride phtalique, de pentanal et de dérivés aromatiques qui seraient

caractéristiques des scissions de chaîne polyester en fragment court. Les deux premiers pics entre 125 et 275°C sur la DTG seraient attribués à la perte d'eau par déshydratation [35],[36]. On peut aussi supposer que des groupements styrènes n'ayant pas réagi peuvent s'échapper à partir de 150°C du fait d'une température d'ébullition faible.

L'objectif en venant rajouter des retardateurs de flamme à la matrice est de modifier ce chemin de dégradation afin de venir former un charbonnement de la résine. Si le charbonnement formé est suffisamment dense, la couche isole le matériau vierge de la combustion.

3. Ignifugation en masse

3.1 Retardateurs de flamme phosphorés sous forme de poudre

Deux retardateurs de flamme phosphorés ont été testés pour améliorer le comportement au feu de la résine polyester : le polyphosphate d'ammonium (Exolit AP462) et le diéthyl phosphinate d'aluminium (Exolit OP930).

Pour étudier la réaction au feu au cône calorimètre de la résine polyester avec ces retardateurs de flamme (Tableau 18), des plaques de 4 mm ont été obtenues par coulée dans un moule silicone. Les mélanges ont été catalysés à 3%.

Tableau 18 : Taux de phosphore calculés dans les plaques de résine polyester avec les retardateurs de flamme phosphorés

Nom commerciaux	Nom chimique	Taux de phosphore (%)	Taux de phosphore dans chaque plaque (%)	Viscosité à 25°C (Pa.s) pour 15% massique
Exolit AP462	Polyphosphate d'ammonium encapsulé	30	4,5	0,215
Exolit OP930	Diéthyl-phosphinate d'aluminium [109]	23	3,4	0,224

Les formules de ces RFs sont présentées dans le chapitre II (§ 1.2.1).

Lorsque des retardateurs de flamme phosphorés sont utilisés dans des polymères organiques contenant des atomes d'oxygènes et des hydroxyles, ils agissent principalement en phase condensée selon le degré d'oxydation du phosphore [9]. Le phosphore favorise la formation de char qui réduit la quantité de substances volatiles inflammables libérées dans la flamme limitant ainsi le débit calorifique.

L'analyse du débit calorifique (HRR) a été réalisée sous une irradiance de 35 kW/m² au cône calorimètre et est présentée dans la Figure 52.

Avant la formation d'une flamme, il y a formation de gaz de dégradation. À partir d'une concentration critique, le matériau s'enflamme à l'aide de l'igniteur du cône et le débit calorifique augmente rapidement pour atteindre un maximum. Le débit calorifique décroît ensuite rapidement au fur et à mesure de la combustion des matières inflammables du matériau qui aboutira à l'extinction de la flamme quand le résidu sera totalement charbonné.

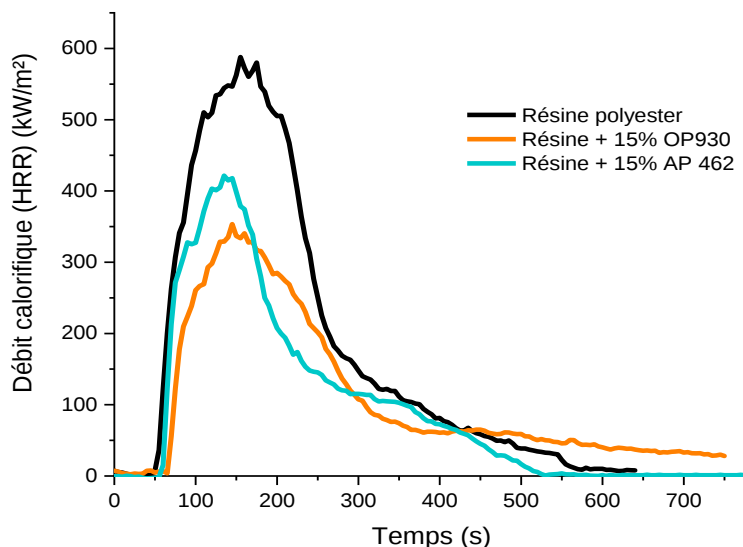


Figure 52 : Courbes de débit calorifique de la résine polyester avec 15% en masse de retardateurs de flamme pour un flux incident de 35 kW/m² en présence d'un igniteur.

On constate que la quantité de chaleur dégagée par les formulations additivées est nettement améliorée vis-à-vis de la résine polyester seule du fait de la réactivité des retardateurs de flamme.

Les paramètres caractéristiques des essais au cône calorimètre sont présentés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Paramètres obtenus lors des tests au cône calorimètre à 35 kW/m² des formulations avec des retardateurs de flamme phosphorés.

	Résine polyester	Résine + 15% OP930	Résine + 15% AP462
pHRR (kW/m ²)	552±31	339±21	426±7
Débit calorifique total (THR) (MJ/m ²)	113±10	84±1	78±27
Temps d'ignition (s)	75±19	69±4	64±6
Quantité de résidu (%)	2,5%±1	15%±6	18%±2
TSR (m ² /m ²)	3745±174	4068±328	3561±528

On constate que l'inflammation de la résine est très rapide (75 s) avec un pic atteignant 580 kW/m². La matrice est alors dégradée entièrement au bout de 10 min avec un taux de résidu de 2,5%.

On constate une diminution du pHRR de 38% et 22% pour OP930 et AP462 ainsi que le THR de 25% et 31% respectivement. Or, le temps d'ignition des mélanges n'est pas significativement réduit. Par contre, le taux de résidu est augmenté quantitativement de 2,5% à 15 et 18% pour OP930 et AP462 respectivement. La quantité de fumée libérée n'est pas significativement affectée par la présence des retardateurs de flamme. Ce qui indiquerait avec l'augmentation du résidu que ces deux RFs réagissent majoritairement en phase condensée. Hors, les retardateurs de flamme phosphorés sont connus aussi pour libérer en phase gaz des radicaux PO₂[•] et PO[•] issus de leur dégradation thermique [75]. Ces radicaux peuvent capter les radicaux OH[•] et H[•] présents dans la flamme. Ils ont un rôle d'inhibiteur de combustion et permettent de limiter les réactions d'oxydations en phase gazeuse. Le flux thermique produit par la flamme est significativement réduit grâce à ce rôle d'inhibiteur. Braun et al [73] ont étudié l'influence de l'état d'oxydation des retardateurs de flamme phosphorés sur leur action en phase gazeuse ou en phase condensée. L'action en phase condensée est favorisée par des structures type phosphate et phosphonate, alors que l'amélioration de l'action en phase gazeuse est obtenue pour des structures phosphine et phosphinate. Le retardateur de flamme OP930 a donc une action en phase gazeuse en accord avec la littérature [110] alors que l'AP462 en phase condensée. Ce comportement est validé par l'observation des résidus, dans le cas de l'AP462, la couche de charbonnement formée est plus homogène que le résidu de l'OP930.

L'observation des résidus sur la Figure 53 montre la présence d'un char mais la couche formée est friable et peu cohésive.



Figure 53 : Photographie des résidus résine polyester + 15% OP930 (à gauche) et 15%AP462 (à droite) au cône calorimètre à 35 kW/m².

L'utilisation de ces deux retardateurs de flamme phosphorés aboutit à une meilleure réaction au feu de la résine polyester. Cependant, du fait de l'observation de la filtration des retardateurs de flamme sous forme de poudre pendant la mise en œuvre des composites.

La suite de cette étude s'est orientée vers la formulation avec des RFs phosphorés liquides.

3.2 Retardateurs de flamme phosphorés liquides

L'étude s'est portée sur quatre retardateurs de flamme liquide de natures différentes (Triéthyl phosphate : TEP/Résorcinol bis (diphényl phosphate) : RDP/phosphonate cyclique : PLF710/DOPO greffé : DOPO) qui seront incorporés à la résine en variant le taux massique de phosphore de 1 à 2%. Les taux massiques incorporés sont présentés dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Etude de la nature des retardateurs de flamme (RFs) et de l'influence du taux de phosphore sur la réaction au feu du composite.

Taux de phosphore calculé (%)	Nature des RFs	Taux massique incorporé en masse (%)
1	RDP	9,3
1	TEP	5,9
1	DOPO	11,8
1	PLF710	4,7
2	RDP	18,7
2	TEP	11,8
2	DOPO	23,5
2	PLF710	9,3

On peut classer les 4 retardateurs de flamme en deux familles avec des taux de phosphore comparable à savoir le PLF710 et le TEP avec un taux de phosphore d'environ 10% et le DOPO et le RDP avec environ 20%. Ces RFs ont été présentés dans le §1.2 du chapitre II. Lors de la mise en œuvre des plaques avec le procédé d'infusion, il a été noté que l'incorporation de RDP a une influence forte sur la réticulation de la résine aboutissant à une plaque non durcie après un temps de séchage de 36 h. Une post-cuisson à température élevée (160°C) aurait été nécessaire [33]. Cependant, cette solution n'est pas adaptée à l'application puisque la température de travail est proche de l'ambiante.

3.2.1 Viscosité des mélanges résines/retardateurs de flamme phosphorés

Du fait de la contrainte de mise en œuvre définie par l'industriel, la viscosité des mélanges résines/RFs a été menée à température ambiante et présentée dans la Figure 54.

On observe une augmentation forte de la viscosité de la résine (initialement à 0,11 Pa.s) avec les RFs DOPO et PLF710. On constate que le mélange avec 2% de phosphore atteint une viscosité de 0,36 Pa.s, ce qui dépasse la limite fixée à 0,35 Pa.s. Ce mélange sera tout de même caractérisé par la suite. Alors que, le retardateur de flamme TEP a tendance à diminuer la

viscosité du mélange pour 2% de phosphore, ce qui n'est pas surprenant car il est connu pour être utilisé en tant que plastifiant.

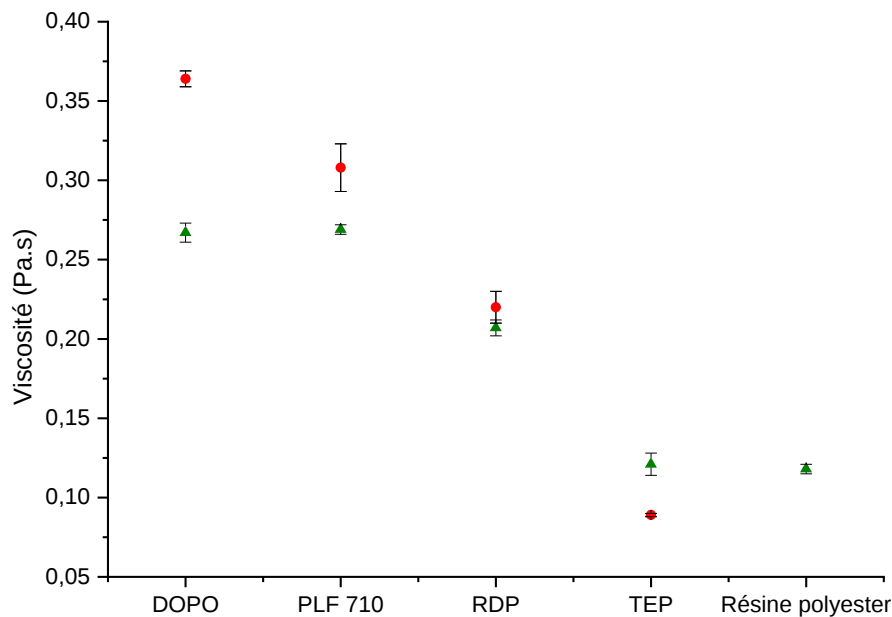


Figure 54 : Mesure de la viscosité à 25°C des mélanges résines/RF liquides mesurée avec une géométrie plan-plan pour 1% (triangle vert) et 2% (cercle rouge) de phosphore.

On peut constater que les retardateurs de flamme liquides ont un fort impact sur la viscosité de la résine et par conséquent sur la mise en œuvre. Aucun problème de miscibilité n'a cependant été observé.

La suite de ce chapitre s'intéresse à la réaction au feu de ces retardateurs de flamme dans le composite.

3.2.2 Réaction au feu

3.2.2.1. Stabilité thermique

Une série d'essais a été réalisée en ATG (Figure 55) sur des échantillons résines/RFs obtenues par coulée dans un moule et réticulées à température ambiante. Les données sont résumées dans le Tableau 21.

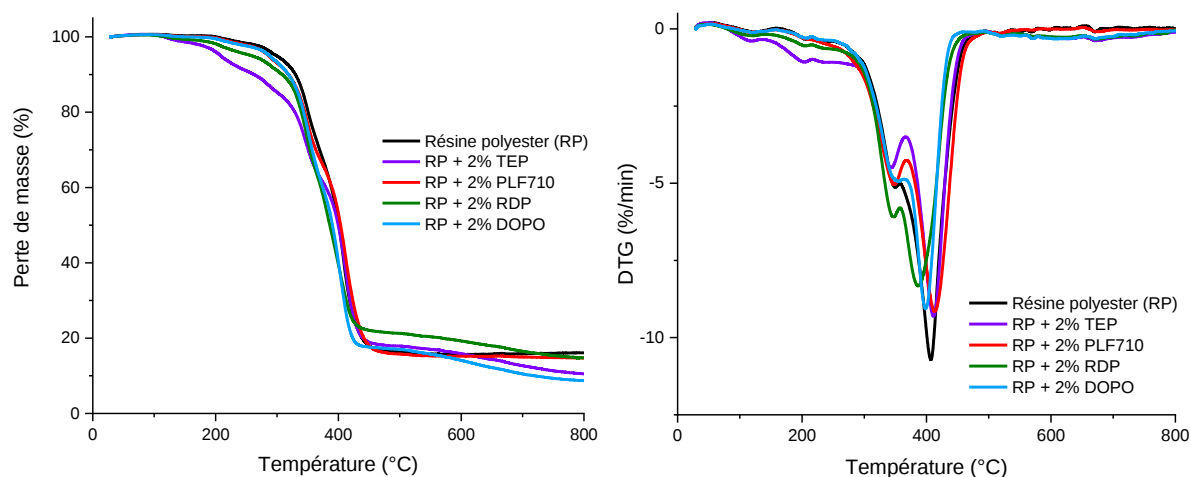


Figure 55 : Courbes thermogravimétriques sous gaz inerte (N_2) des mélanges de résine polyester avec des retardateurs de flamme pour un taux de phosphore de 2% à $10^\circ C/min$.

Tableau 21 : Données ATG de la résine polyester avec 2% de retardateurs de flamme.

	$T_{ini}(^\circ C)^*$	Taux de résidu à $800^\circ C$ (%)
Résine polyester (RP)	316	16,1
RP + 2% TEP	197	10,3
RP + 2% PLF 710	304	14,7
RP + 2% RDP	312	14,7
RP + 2% DOPO	314	8,8

* Température de décomposition initiale (T_{ini})

On peut constater que la dégradation de la résine contenant des retardateurs de flamme débute pour des températures similaires à la résine seule sauf dans le cas du TEP. Le TEP se vaporise prématurément à partir de $200^\circ C$ comme on peut le voir par la présence d'un pic plus élevé sur la DTG. Ceci s'explique par le fait que le TEP est une molécule très volatile à faible température [85]. Les 4 formulations contenant des retardateurs de flamme ont un comportement similaire à la résine avec la présence des deux pics sur la DTG entre 300 et $450^\circ C$. On constate que le RDP conduit à une légère augmentation du char dans la zone 450 - $600^\circ C$. De plus, on peut remarquer qu'à partir de $600^\circ C$, la perte de masse des retardateurs de flamme TEP et RDP s'accroît alors que le résidu formé par la résine et le PLF710 reste stable. Pour le TEP et RDP, un tel résultat implique la formation d'un résidu non stable qui se décompose pour des températures élevées. Le taux de résidu obtenu en fin d'essai est plus faible pour les échantillons avec le TEP et le DOPO. Dans le cas du TEP, du fait de la volatilisation prématurée du composé, la réactivité en phase condensée avec la résine est limitée. Dans le cas du DOPO, Schartel et al [111] ont montré l'efficacité d'un DOPO greffé (par une chaîne éthylène sur le phosphore) sur le charbonnement d'une matrice époxy. Un

rôle d'inhibiteur de combustion en phase gaz a aussi été mis en évidence. Dans cette étude, on observe une faible quantité de résidu de l'ordre de 9%, ce qui indique que le DOPO a une action majoritairement en phase gaz.

Pour étudier la performance de ces retardateurs de flamme sur la résine, des essais au cône calorimètre ont été réalisés.

3.2.2.2 Réaction au feu

Les 4 RFs ont été incorporés en masse dans la résine et le composite a été mis en œuvre par infusion avec 8 plis de fibre de verre. Les résultats de chaque retardateur de flamme incorporés à 1 et 2% de phosphore sont présentés dans la Figure 56 et le Tableau 22.

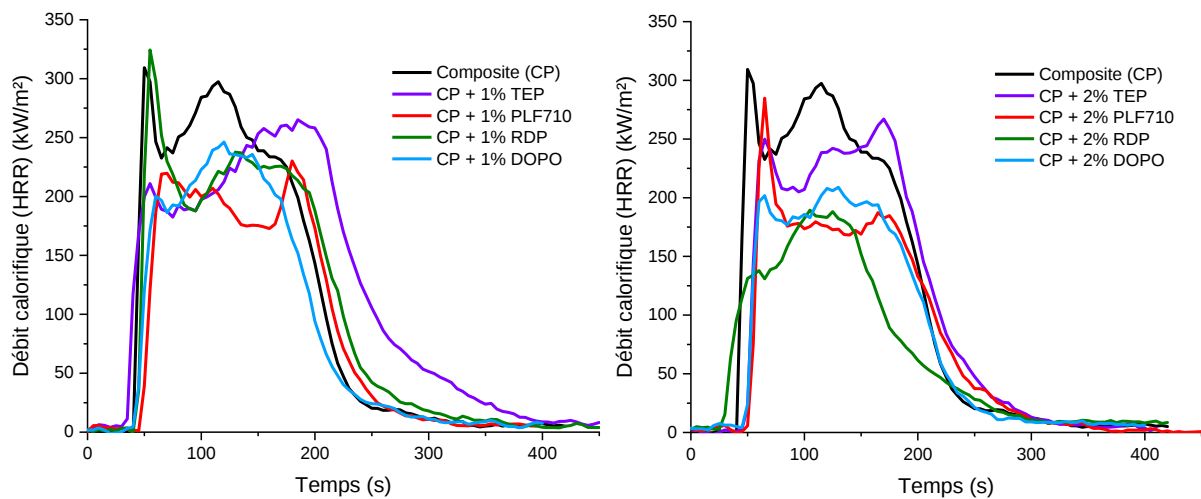


Figure 56 : Courbes de débit calorifique en fonction du temps des composites avec retardateurs de flamme à un taux de 1% à 2% de phosphore à 50 kW/m².

Tableau 22 : Résultats obtenus au cône calorimètre à 50 kW/m² (TTI±4, pHRR±7, THR±3, TSR±260).

Taux de phosphore (%)	Nature des RFs	TTI s	pHRR kW/m²	THR MJ/m²	TSR MJ/m²
0	Résine Polyester	42	309	43	2041
1	RDP	44	324	42	3099
1	TEP	41	266	39	2831
1	DOPO	44	246	34	2457
1	PLF710	48	230	34	2291
2	RDP	30	189	27	2187
2	TEP	50	267	40	2264
2	DOPO	51	208	31	2815
2	PLF710	53	284	32	2521

On constate que les retardateurs de flamme DOPO et PLF710 à 2% de phosphore permettent de diminuer le débit calorifique total dégagé de l'ordre de 27%. Le faible THR dans le cas de la plaque RDP avec 2% de phosphore provient du fait que le composite est sous-réticulé compte tenu de la présence du RF. L'incorporation de 2% de phosphore semble permettre d'augmenter légèrement le temps d'ignition des composites, le temps d'ignition atteint environ 50 s au lieu de 42 s. Cependant, l'écart entre les valeurs étant faible, il est difficile de conclure quant à une amélioration qualitative de l'inflammabilité de la résine polyester. On peut noter une augmentation de la quantité de fumée libérée (TSR), ce qui peut être attribué à la libération en phase gazeuse de molécules volatiles des RFs.

Il est important de noter qu'à la fin des essais au feu, le résidu est constitué uniquement des fibres de verre. Alors que les analyses ATG avaient montré la présence d'un char à haute température, aucun charbonnement n'a été observé sur les résidus du cône calorimètre. On peut associer ce résultat à la présence d'oxygène à la surface des composites pouvant oxyder les résidus. Les retardateurs de flamme ne permettent pas la formation d'un résidu charbonné en fin d'essai pouvant aboutir à la protection de la matrice de la combustion. Il y a donc peu d'action des charges en phase condensée ce qui est en accord avec ce qui a été discuté pour les RFs DOPO, RDP et TEP. Pour le RDP, cependant, on s'attend à un comportement charbonnant du fait de sa nature (phosphate).

La diminution du débit calorifique n'est pas très significative à 1% de phosphore quel que soit le retardateur de flamme employé. On constate que la plaque RDP avec 2% de phosphore permet une diminution importante du débit calorifique avec un temps d'ignition très rapide. Seulement, le temps de durcissement de la résine étant modifié par l'incorporation du retardateur de flamme, on ne peut pas conclure de l'impact du RDP sur la résine polyester.

L'étude des retardateurs de flamme en masse a permis de mettre en évidence la problématique de la viscosité de la résine pour des taux massiques faibles. La deuxième solution envisagée a été de protéger le composite avec des coatings de surface.

4. Ignifugation en surface du composite

4.1 Ignifugation avec des gels coat

4.1.1 Etude de la composition chimique du gel coat GPF 184

Dans le but d'étudier la composition du gel coat GPF 184 utilisé dans l'étude, une analyse EDX de celui-ci a été réalisée afin d'obtenir une estimation des éléments atomiques présents (Tableau 23).

Tableau 23 : Mesure EDX du top coat GPF 184 obtenu au MEB sur une plaque catalysée à 2%.

	C	O	Ti	Al	Sn	Yb	Cl	Sb	Si	Zn	As/Ca/Na/K
% massique (%)	44,8	27,9	9,3	6,8	2,2	2,6	2,1	1,6	1,2	0,9	0,4
Ecart type (%)	2,9	0,8	1,4	0,5	0,5	0,3	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1

Une analyse des composants présents dans la formulation du top coat GPF 184 est proposée dans le Tableau 24, elle est basée sur une recherche bibliographique.

Tableau 24 : Rôle possible des charges dans la formulation du top coat GPF 184.

Nom	Formule	Rôle possible dans la formulation
Styrène	C_8H_8	Solvant réactif lors de la réticulation
Méthacrylate de méthyle	$C_5H_8O_2$	Solvant non réactif
Oxyde de titane	TiO_2	Pigment colorant/charge ignifugeante Charge ignifugeante
Oxyde de silicium	SiO_2	-Favorise la création de char/effet barrière -Limitation de la mobilité des chaînes [109]
Trioxyde d'aluminium	$Al(OH)_3$	Charge ignifugeante[112] : -Décomposition endothermique -Dilution des gaz par libération d'eau -Participe à la formation d'une couche charbonnée d'oxyde Al_2O_3
Oxyde d'antimoine	Sb_2O_3	Charge ignifugeante en synergie avec des halogènes [72] -Action en phase gaz par piégeage des radicaux libres
Retardateurs de flamme chlorés	-C-Cl	Charge ignifugeante : -Inhibiteur de radicaux $H^\bullet$ et $OH^\bullet$ en phase gaz
Stannates de zinc	$ZnSnO_3$	Charge réductrice de la densité fumée Synergie des $Al(OH)_3$ [72]

La mesure EDX montre la présence d'une multitude d'atomes pouvant jouer différents rôles pendant la combustion du gel coat. Cependant, on note la présence d'atomes de chlore qui est

caractéristique de l'utilisation d'un retardateur de flamme halogéné. Ces produits étaient largement utilisés en tant qu'ignifugeants pour leur efficacité à limiter la vitesse de combustion des polymères [72]. Cependant, le caractère toxique (neurotoxiques et perturbateurs endocriniens) pour l'environnement et l'homme des halogènes a abouti à la limitation des retardateurs de flamme halogénés dans les matériaux. Dans l'optique d'une utilisation en atmosphère confinée, il n'est pas envisageable de partir sur un matériau libérant des gaz toxiques.

4.1.2 Etude de la réaction au feu

Un moyen efficace de protéger un matériau sans modifier ses propriétés intrinsèques (propriétés rhéologiques ou mécaniques) est l'utilisation d'un coating ignifugé.

Les gels coat sont préalablement homogénéisés puis catalysés à 2% et sont appliqués sur la surface rugueuse du composite avec un pinceau pour favoriser l'accroche mécanique des deux matériaux. L'épaisseur finale étant de 0,8 à 1 mm comme recommandé par les fabricants des gels coat testés.

La réaction au feu du composite avec deux gels coat commerciaux (GPF184 et GC73PA) est présentée sur la Figure 57, pour un flux incident de 35 kW/m². Les principaux résultats obtenus suite aux essais au cône calorimètre sont présentés dans le Tableau 25.

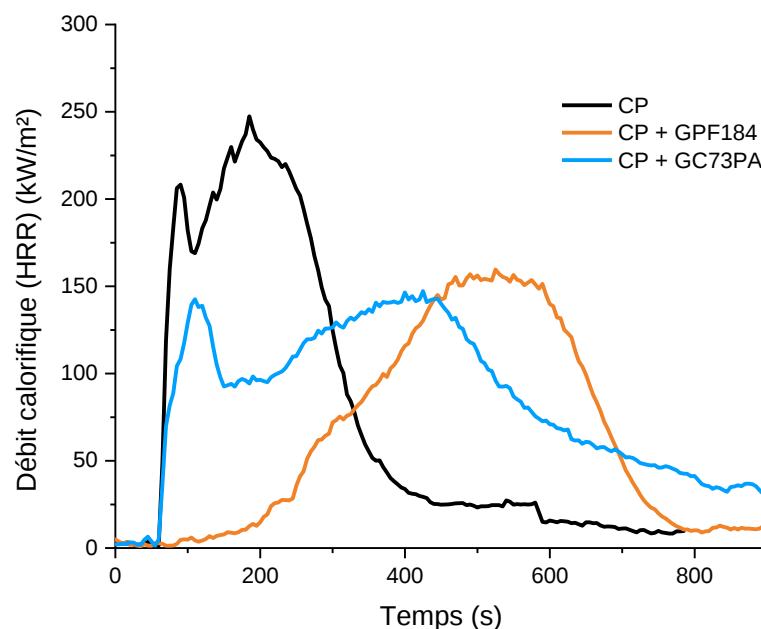


Figure 57 : Comportement au feu du composite avec des gels coat commerciaux pour un flux incident de 35 kW/m² en présence d'un igniteur.

Tableau 25 : Paramètres obtenus lors des tests au cône calorimètre des composites avec gels coat commerciaux à 35 kW/m².

	Composite	Avec GPF184	Avec GC 73PA
Epaisseur moyenne de l'échantillon (mm)	3,8	4,5	4,8
Epaisseur des gels coat (mm)	-	0,8	1,0
pHRR (kW/m ²)	270±32	156±3	165±26
THR (MJ/m ²)	55±3	55±2	75±1
TTI (s)	72±16	130±20	63±3
Quantité de résidu à l'exception des fibres de verre du composite (%)	0,7	23±2	29±3
TSR (m ² /m ²)	1855±125	2575±59	2569±150

On constate pour le composite que le pHRR a diminué jusqu'à atteindre une valeur de 270 kW/m² par rapport au pHRR de la résine seule, ce qui est dû au fait que la matrice combustible a été remplacée par 68% massique de fibre de verre inerte jusqu'à 1200°C.

Le composite avec le gel coat GC 73PA présente un temps d'ignition plus court avec un THR de 75 MJ/m² qui est dû à la combustion du gel coat pendant l'essai. La morphologie de la courbe est modifiée, le pHRR est drastiquement réduit à 149 kW/m² avec la formation d'un deuxième pic de 200 à 900 s. Un tel comportement s'explique par l'observation du matériau lors de l'essai qui, dès son ignition, se rétracte provoquant progressivement des fissurations de sa surface. Le composite n'étant plus protégé de la flamme, la combustion de la matrice débute provoquant une hausse du débit calorifique. Cependant, le résidu (Figure 58) obtenu après l'essai montre que le gel coat n'a pas été consommé laissant 29% de résidu. Ce résultat est surprenant vis-à-vis des attentes des performances au feu souhaitées pour ce matériau. Les conditions de mise en œuvre ont une influence forte sur la cohésion de la couche de gel coat. Plusieurs essais avec différentes épaisseurs de gel coat ont été entrepris pour améliorer ce résultat sans réussite.

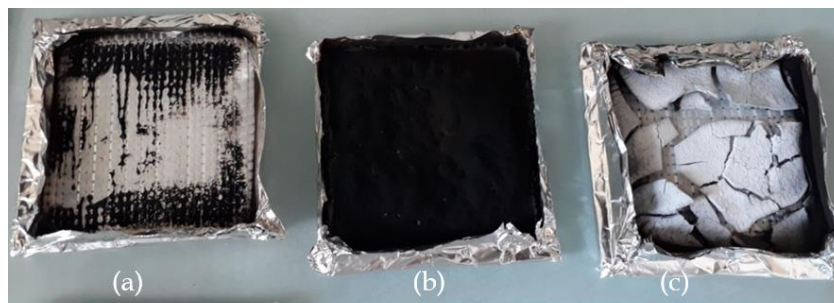


Figure 58 : Photographie des résidus des éprouvettes composites résine polyester-fibre de verre (a), avec le top coat GPF184 (b) et avec le top coat GC 73PA (c) après test au cône calorimètre à 35 kW/m².

À l'inverse, le top coat GPF 184 est à l'origine d'une amélioration notable de la réaction au feu du composite puisque le temps d'ignition est fortement allongé de près de 50 s. La couche de gel coat, dès son inflammation, montre un comportement intumescent, elle vient former une couche charbonnée qui gonfle rapidement et protège la surface du composite. La chaleur totale dégagée est de l'ordre de celle composite ce qui indique que la résine a été totalement dégradée mais sur un temps plus long.

4.1.3 Stabilité thermique

Pour compléter les résultats observés avec le cône calorimètre, une analyse ATG a été réalisée sur la résine polyester et les gels coat seuls (sans présence des fibres de verre). Les résultats sont présentés sur la Figure 59.

Selon la fiche technique du produit, le gel coat GPF184 est composé d'une résine polyester avec des charges ignifugeantes et des charges minérales inertes en solution dans du styrène de 10 à 20% massique. Pour le gel coat GC 73PA, une résine polyester est utilisée en solution avec du styrène entre 25 et 50% massique et du dioxyde de titane de l'ordre de 5%. Les différents composants sont résumés dans le .

Tableau 26.

Tableau 26 : Proportions des composants des gels coat GPF 184 et GC 73PA.

	GPF 184	GC 73PA
Résine	Polyester	Polyester
Styrène	10-20%	25-50%
Méthacrylate de méthyle	1-5%	-
Trioxyde d'antimoine	1-5%	< 5%
Oxyde de titane	?	?
Éthylène glycol	< 1%	-
(2-methoxymethylethoxy) propanol	< 0,1%	< 0,1%
Phenol		< 0,1%
Cobalt bis (2-ethylhexanoate)	-	< 0,3%

Les pertes de masse des gels coat GPF 184 et GC 73PA se caractérisent par plusieurs étapes de dégradation qui n'ont pas été étudiées dans la littérature. On retrouve un pic sur la DTG vers 150°C qui pourrait être associé à la perte du styrène résiduel présent dans les gels coat.

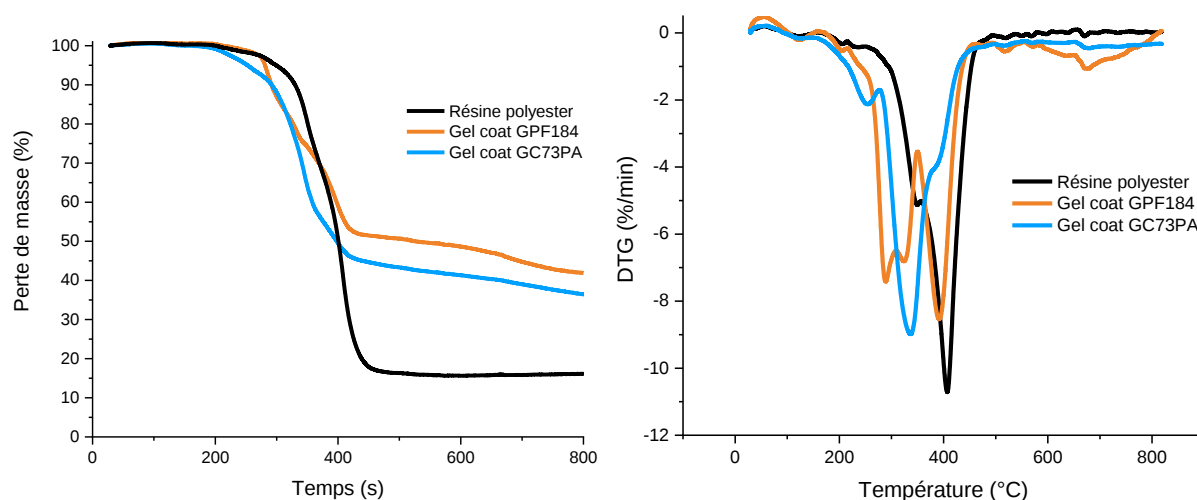


Figure 59 : Courbes thermogravimétriques sous gaz inerte (N_2) de la résine polyester et des gels coat commerciaux catalysés à 2% à $10^\circ C/min$.

Le gel coat GPF 184 se décompose en trois étapes principales débutant à $290^\circ C$ avec des pertes de masse vers $320^\circ C$ et $390^\circ C$. Le gel coat GC 73PA se décompose quant à lui en deux étapes débutant à $270^\circ C$ avec une perte de masse principale vers $330^\circ C$. On note une stabilité thermique plus importante du gel coat GPF 184.

Les deux produits se dégradent à des températures inférieures à la résine mais charbonnent rapidement à des taux de l'ordre de 36% pour le GC73 PA et 42% pour le GPF184. Le taux de résidu élevé du GPF184 est en accord avec ce qui a été observé au cône avec la formation d'une couche charbonnée. Les retardateurs de flamme présents dans ces gels coat en présence de résine polyester montrent une réelle efficacité à former un résidu élevé.

L'étude s'est orientée sur un autre produit commercial qui est un revêtement intumescent qui se met en œuvre de façon similaire à un gel coat.

4.1.4 Etude de la composition chimique du produit Saertex

Pour apporter des informations supplémentaires sur le matériau, une analyse de la composition est réalisée et permet de relier la formulation avec le comportement observé.

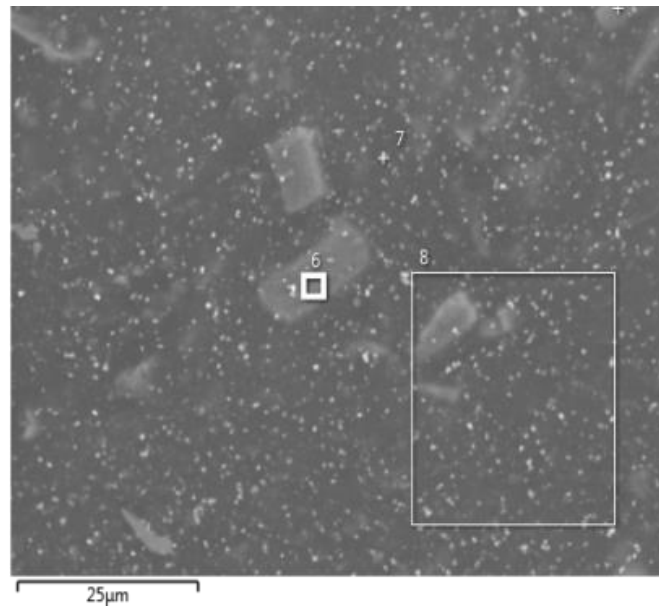


Figure 60 : Image MEB de la surface du produit Saertex (grossissement x30)

On constate, la présence de particules de forme rectangulaire, dont la taille est comprise entre 10 et 20 μm , distribuées de façon homogène sur la surface. Cette géométrie a précédemment été observée dans d'autres échantillons et serait caractéristique de la présence de particules de polyphosphate d'ammonium. De plus, on note la présence d'une seconde population de particules de taille nanométrique à la surface.

Pour identifier les éléments chimiques présents, une analyse EDX a été réalisée sur la surface, les résultats sont présentés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Analyse EDX de la surface du produit Saertex.

Eléments chimiques	Pourcentage massique
Carbone	63%
Oxygène	29%
Fer	2%
Phosphore	4%

La matrice polymère est composée majoritairement de carbone et d'oxygène, une analyse par spectrométrie infrarouge a été réalisée pour déterminer précisément quel est le matériau présent dans ce produit.

La présence de 4% de phosphore confirme l'hypothèse de composés phosphorés dispersés dans la matrice du matériau.

Les particules nanométriques quant à elles, contiennent du fer, la couleur rouge du matériau suggère la présence d'oxyde de fer que l'on a estimé à 2,9%. D'après la littérature [113], l'ajout d'oxyde de fer au sein d'une matrice polymère chargée améliore le comportement au feu du matériau car l'oxyde métallique a une action sur les produits de décomposition aboutissant à une couche carbonnée cohésive.

Afin de compléter l'interprétation faite en EDX, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) est réalisée. Le spectre est présenté sur la Figure 61.

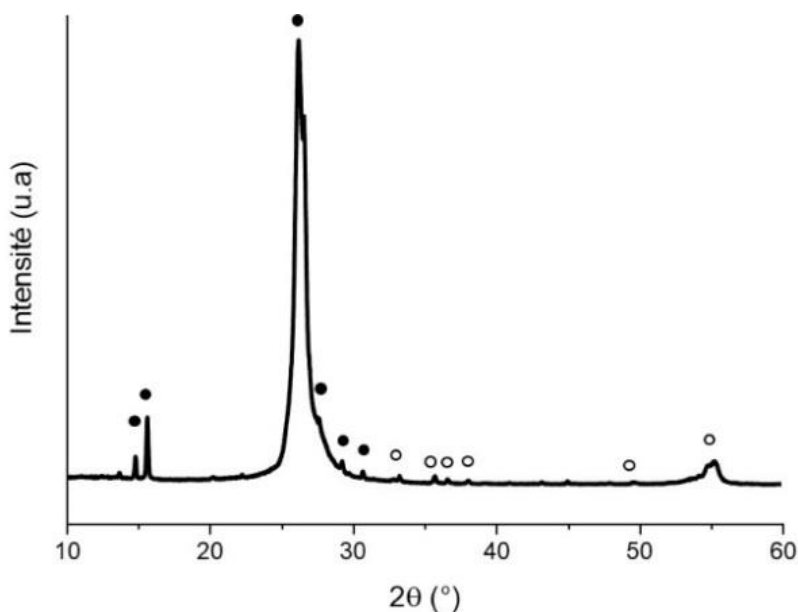


Figure 61 : Diffractogramme DRX du produit Saertex : (●) $(\text{NH}_4)(\text{PO}_3)$, (○) Fe_2O_3 .

L'analyse du diffractogramme en comparaison avec une base de données X'pert HighScore Plus permet de confirmer la présence de la structure cristallographique rhomboédrique de l'hématite qui est le nom de l'oxyde de fer III (Fe_2O_3). La présence de la structure orthorhombique de l'ammonium phosphate ($(\text{NH}_4)(\text{PO}_3)$) a pu également être détectée.

Pour déterminer la matrice polymère qui compose le matériau Saertex, une analyse par spectrométrie infrarouge est réalisée à la surface du matériau, le spectre obtenu est présenté dans la Figure 62.

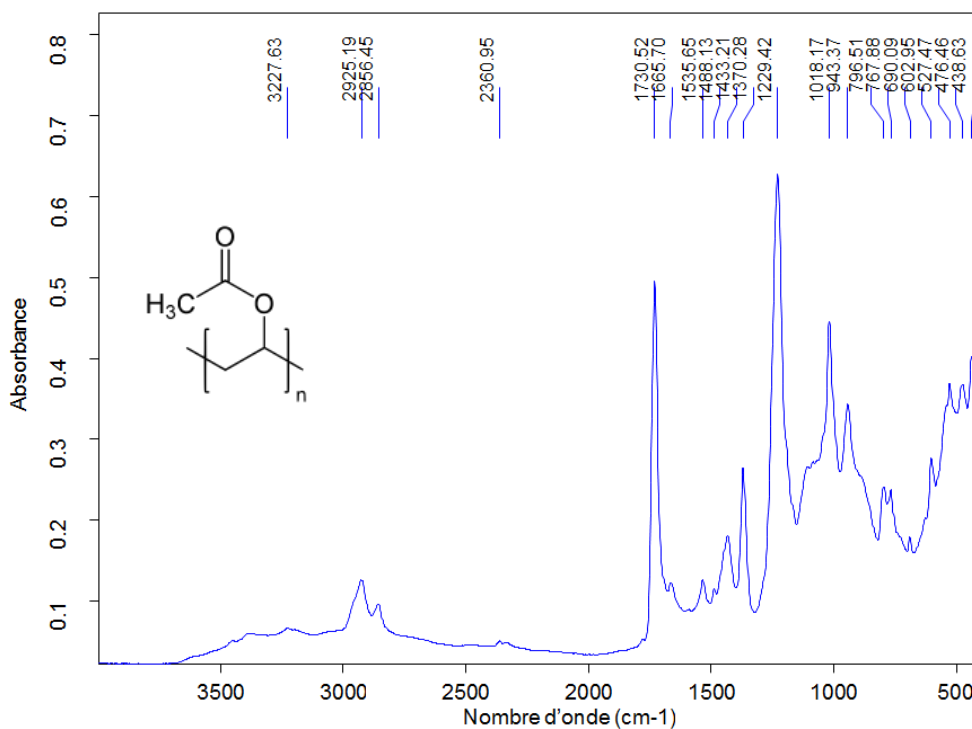


Figure 62 : Spectre d'absorbance du matériau Saertex en surface avec la molécule semi-développée du polymère poly(acétate) de vinyle correspondant.

Une recherche spectrale donne une correspondance avec le poly(acétate) de vinyle (PVAc) [114]. Ce résultat est cohérent avec l'analyse EDX puisque le polymère est composé uniquement de carbone et d'oxygène.

Pour évaluer la part de matière organique et de matière minérale du revêtement de surface, une analyse thermogravimétrique (ATG) est faite. Le résultat est présenté dans la Figure 63.

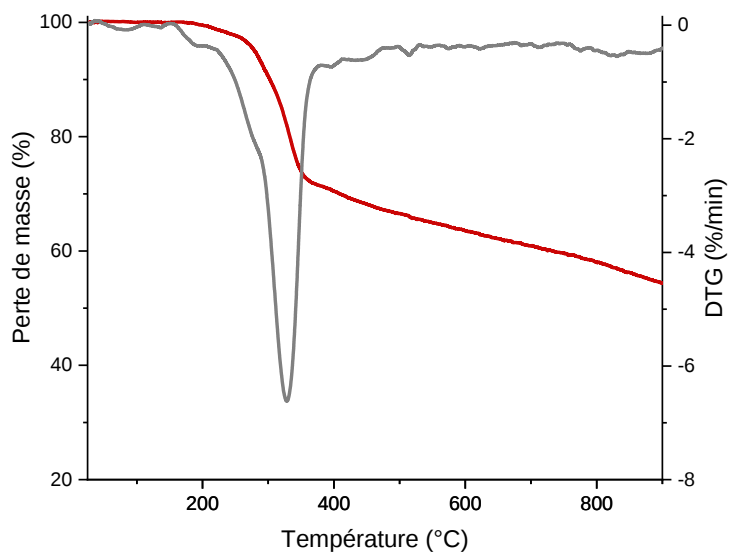


Figure 63 : Courbes thermogravimétriques et DTG sous gaz inerte (N₂) du matériau Saertex à 10°C/min.

On peut constater que la dégradation du produit Saertex débute à 270°C et se déroule en deux étapes : une première perte de masse est observée de l'ordre de 27% suivie d'une seconde perte de masse de l'ordre de 18% à partir de 380°C. À la fin de l'essai, le résidu constaté est de 45 %. D'après Rimez et al. [115], la dégradation observée à partir de 280°C est associée à la désacétylation du polymère. Il s'agit d'un processus autocatalytique qui entretient la rupture du groupement $C=O-OCH_3$ jusqu'à dépolymérisation complète du polymère. Le polymère lors de sa dégradation forme de l'acide acétique principalement ainsi que du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.

Pour un poly(acétate) de vinyle [116], le résidu obtenu en ATG en atmosphère inerte est inférieur à 1%. Par conséquent, la part de matière minérale qui ne se dégrade pas dans le cas du Saertex à des températures inférieures à 900°C serait de l'ordre de 45%.

Le matériau Saertex présente donc de nombreux avantages vis-à-vis de sa réaction au feu, puisqu'il libère peu de chaleur lors de sa combustion en jouant le rôle de protection du composite et la libération de fumée est faible.

4.1.5 Etude de la réaction au feu

Un test au cône calorimètre est réalisé avec le revêtement Saertex et présenté dans la Figure 64.

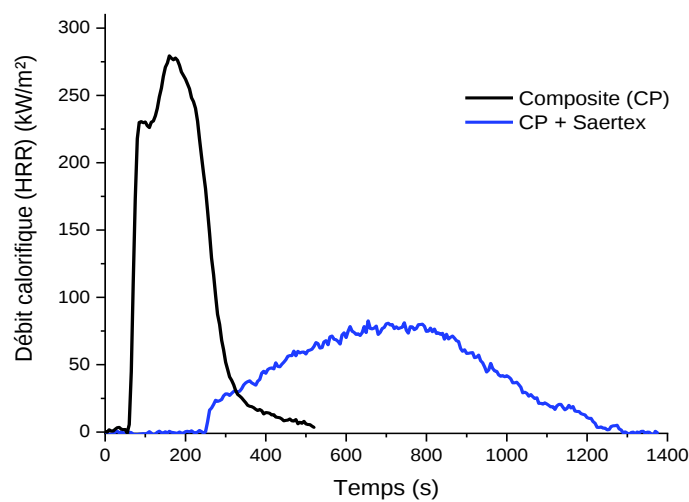


Figure 64 : Courbes de débit calorifique en fonction du temps du composite en absence ou présence du revêtement Saertex pour un flux incident de 50 kW/m² en présence d'un igniteur.

Tableau 28 : Paramètres obtenus lors des tests au cône calorimètre des composites avec le revêtement Saertex (500g/m²).

	<i>Composite</i>	<i>Composite avec Saertex</i>
Epaisseur moyenne de l'échantillon (mm)	3,7	5
pHRR (kW/m²)	279	82
THR (MJ/m²)	53	48
Temps d'ignition (s)	51	272
TSR (m²/m²)	2291	773
Quantité de résidu organique (%)	0,3	21

On note une augmentation du temps d'ignition de 51 à 272 s qui est due au comportement intumescent du revêtement qui apparaît en présence de la source de chaleur. Un tel comportement est particulièrement intéressant pour l'application visée puisque le matériau final est placé sur une paroi verticale, une perte du revêtement protecteur pendant un incendie est préjudiciable pour la protection du composite.

On constate que le débit calorifique n'excède pas 82 kW/m², ce qui est une valeur faible par rapport au composite seul (réduction de 70%). Ce pic de HRR n'est pas très intense en raison du comportement protecteur du revêtement, qui agit comme un bouclier thermique et ralentit la vitesse de décomposition. Pour la même raison, la quantité de fumée libérée est également beaucoup plus faible.

L'observation du résidu sur la Figure 65 montre un résidu gonflé aboutissant à la protection de la résine polyester.



Figure 65 : Photographie du résidu Saertex sur composite après essai au cône calorimètre à 50 kW/m².

4.2 Etude de la résistance au feu

Cette partie est une présentation qualitative des résultats de la résistance au feu du composite, sans et avec revêtement Saertex et d'un sandwich avec et sans revêtement Saertex. Elle a vocation à montrer l'amélioration obtenue avec la présence du revêtement. Pour approfondir

les phénomènes régissant la résistance au feu des matériaux composites, une simulation numérique sera développée dans le chapitre V. Dans le cadre de cette étude, les échantillons ont été soumis respectivement à un flux de chaleur de 10 kW/m² et 20 kW/m², soit une température de consigne sur la résistance chauffante du cône calorimètre de 446 et 585 °C respectivement. Le choix d'une irradiance faible permet de s'affranchir de la présence d'une flamme par auto-ignition de la résine polyester, une flamme apportant un flux thermique additionnel à celui du cône. Cette condition sera utile pour simplifier la modélisation. Comme décrit dans le chapitre II, le cône radiant est placé à la verticale et utilisé comme source de chaleur à irradiance constante en absence d'igniteur. La température de surface de la face exposée et non exposée a été mesurée à l'aide de thermocouples pendant 2000 à 2500 s d'exposition. Le flux de chaleur critique avant l'ignition des stratifiés à matrice polyester, vinylester et époxy est environ 15 kW/m² et pour les stratifiés à matrice phénolique est de l'ordre de 25 kW/m² [41]. En dessous, la température de pyrolyse des matrices n'est pas atteinte.

En analyse EDX, la combinaison de fer et de phosphore présente l'avantage de dégager peu de fumée lors de la combustion du revêtement, ce qui est un élément déterminant lors d'un incendie dans une pièce confinée comme sur un navire.

4.2.1 Le stratifié résine polyester avec fibre de verre

La résistance au feu du matériau est un paramètre à prendre en compte. Selon la norme ISO 834-1, le test de cloisonnement, applicable à des cloisons et des ponts, définit que la structure composite ne doit pas subir une élévation moyenne de sa température de plus de 140°C, ainsi, qu'une élévation maximale de température de 225°C en un point quelconque de la surface non exposée. L'élément subit une montée en température suivant une courbe temps-température décrit par la loi $T = 20 + 345 \cdot \log(8t + 1)$, t étant exprimé en minutes. La classe visée par IX-Blue est la classe « A-60 », ce qui signifie que l'élément répond aux critères préalablement indiqués pendant une période de 60 minutes.

Dans un premier temps, la résistance au feu du composite est caractérisée.

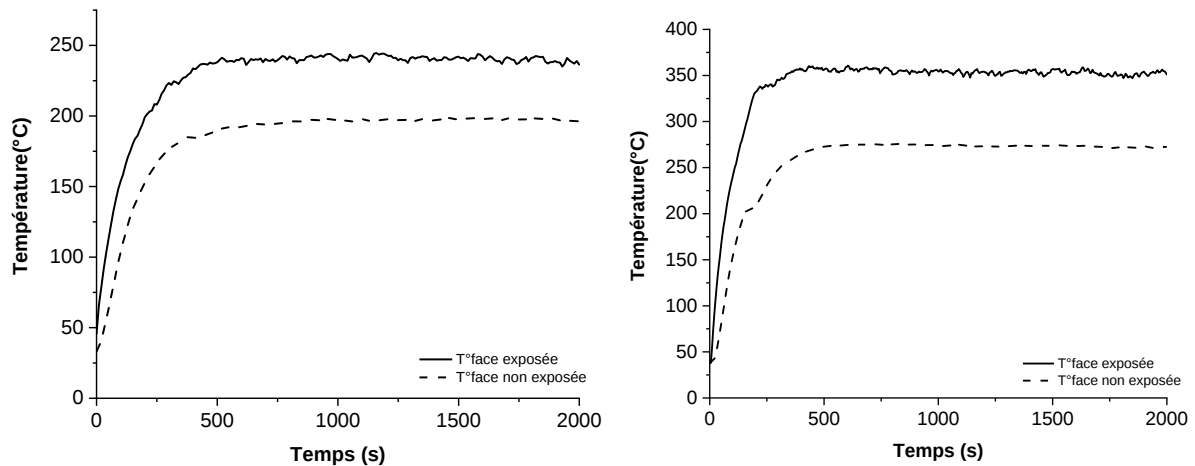


Figure 66 : Evolution de la température de surface d'une plaque composite pour une irradiance de 10 et 20 kW/m² mesurées avec des thermocouples.

On peut définir deux régimes sur la courbe présentée en Figure 66, un régime transitoire de 250 s qui aboutit à un régime permanent formant un plateau. Pendant la première phase, dès l'application du rayonnement du cône, la température augmente rapidement en surface du matériau pour atteindre 235°C et 350°C pour une irradiance de 10 et 20 kW/m² respectivement. On constate bien un retard de la montée en température sur la face non exposée qui est dû à l'inertie thermique du composite par conduction. L'écart entre face exposée et face non exposée est de 41°C pour une irradiance de 10 kW/m² et 81°C pour 20 kW/m². Les résultats sont pertinents vis-à-vis de la loi de Fourier ($\phi = \frac{\lambda S}{e} \Delta T$), car pour une épaisseur constante, l'écart entre la face exposée et non exposée est doublé d'une irradiance de 10 kW/m² à 20 kW/m².

4.2.2 Le revêtement Saertex

Suite à l'étude de la résistance au feu du composite seul, l'ajout du revêtement Saertex sur le composite a été étudié pour une irradiance de 10 et 20 kW/m².

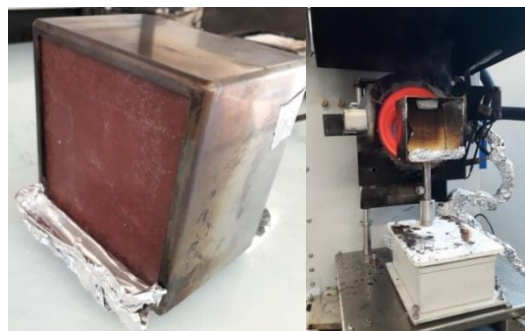


Figure 67 : Photographie d'une plaque composite avec le revêtement Saertex testée au cône calorimètre pour une irradiance de 10 et 20 kW/m² en position verticale à une distance de 25mm.

Deux épaisseurs de revêtement (500 et 700 g/m²) ont pu être comparées en résistance au feu, les résultats sont présentés dans la Figure 68.

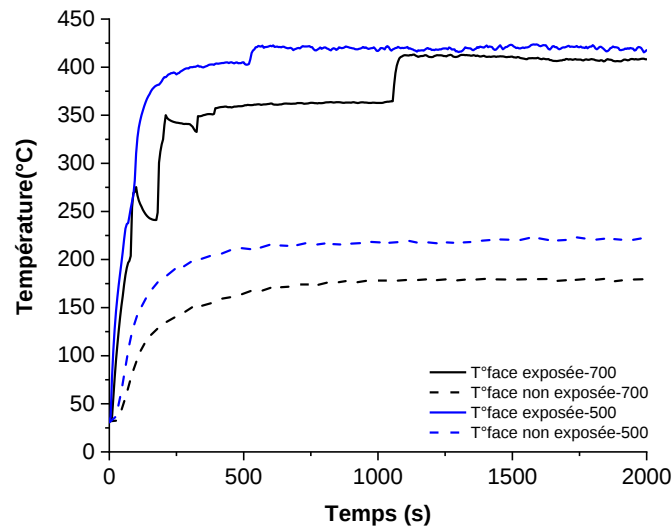


Figure 68 : Evolution de la température de surface d'une plaque composite en présence du revêtement Saertex de grammage 500 g/m² et 700 g/m² pour une irradiance de 20 kW/m² mesurées avec des thermocouples.

Pendant la première phase, dès l'application du rayonnement du cône, la température augmente rapidement en surface des revêtements pour atteindre 420°C. Le régime permanent est atteint pour une durée d'exposition au rayonnement supérieure à 250 s. L'évolution en pic de la température en face exposée lors des essais avec le revêtement provient du gonflement du Saertex qui recouvre le thermocouple et diminue ponctuellement la température en surface. La température en fin de test reste néanmoins fiable au vu des essais de répétabilité.

On constate que l'épaisseur du revêtement a une influence sur la température de surface de la face non exposée. Le composite avec un revêtement de 500 g/m² atteint une température de 220°C en face non exposée au bout de 33 min. Avec le revêtement de 700 g/m², la température est de 179°C. L'écart est suffisamment significatif pour conclure que l'augmentation d'épaisseur ralentit le phénomène de conduction thermique au sein du composite. Le gonflement du revêtement isole efficacement le composite. Cependant, la température en face arrière pour l'irradiance de 20 kW/m² atteint la limite de 180°C défini par la norme. Pour une sollicitation selon la courbe ISO 834-1, l'ajout du revêtement seul ne peut répondre aux exigences de la norme IMO.

4.2.3 Le revêtement Saertex avec sandwich composite

Dans le domaine nautique, le matériau d'âme le plus couramment utilisé est le balsa. En plus de son faible coût et d'excellentes propriétés mécaniques pour une faible densité (de 100 à 250 kg/m³), la conductivité thermique du balsa est faible ; de l'ordre de 0,05 W/m.K. Ce qui en

fait un bon candidat pour limiter la diffusion thermique à travers une paroi dans un navire. Comme décrit dans le chapitre II, le sandwich composite est composé d'une couche composite, l'âme et une seconde couche composite.

Pour les échantillons sandwichs, trois thermocouples filaires ont été ajoutés dans l'épaisseur du matériau d'âme à 3,8, 22,7 et 41,6 millimètres. L'évolution de la température obtenue sur la Figure 69 permet d'évaluer la pénétration thermique dans le balsa.

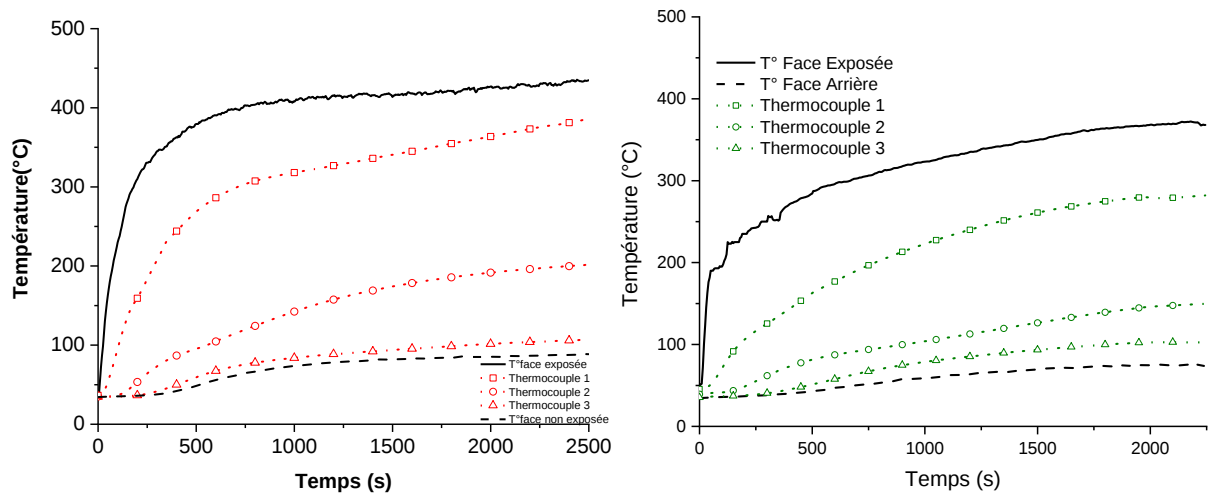


Figure 69 : Evolution de la température de surface d'une plaque sandwich sans (à gauche) et en présence du revêtement Saertex de grammage 700 g/m² (à droite) pour une irradiance de 20 kW/m².

Les températures maximales atteintes pour la plaque avec revêtement au bout de 2000 s sur la face exposée, le centre de l'âme et sur la face arrière sont respectivement de 370°C, 150°C et 75°C.

Par conséquent, la présence de balsa permet de diminuer de moitié la température de la face non exposée.

5. Conclusion du chapitre III

Une étude des produits commerciaux existants a été menée pour sélectionner des solutions abordables pour l'entreprise IX-Blue. Deux stratégies ont été évaluées pour modifier la réaction au feu du composite : l'ignifugation en masse et l'ignifugation en surface.

Dans un premier temps, l'ignifugation en masse de la résine par des retardateurs de flamme phosphorés liquides a été envisagée. Cependant, modifier la viscosité de la résine a un impact important sur la mise en œuvre de pièces de grande envergure. La viscosité des formulations a été mesurée, et dans le cas des formulations avec le DOPO et le PLF, la viscosité mesurée a atteint la limite imposée par le constructeur naval (350 mPa.s). Il a été observé que

l'ajout de certains composés phosphorés dans la masse du composite permettait de réduire sensiblement la puissance du feu (réduction du débit calorifique de 10 à 30%). En contrepartie, ces produits ont tendance à augmenter la production de fumée (de l'ordre de 10 à 40%). Par ailleurs, il a été constaté que le RDP interfère avec le processus de réticulation de la résine. Ainsi, la solution d'ignifuger en masse ne suffit pas à elle seule pour protéger une paroi composite.

La seconde piste a été l'application de gel coat sur le composite pour le protéger lors de la présence d'un feu. L'étude de deux gels coat commerciaux (GPF 184 de Nord Composites et GC 73PA de Scott Bader) a permis de mettre en évidence une absence de cohésion lors de la combustion entre le matériau composite et la couche de gel coat dans le cas du GC 73PA. Le gel coat GPF 184 a montré une amélioration de la réaction au feu du composite. Cependant, l'étude de la formulation a mis en évidence la présence de composants halogénés, ce qui n'est pas satisfaisant d'un point environnemental et sanitaire. Il n'est donc pas envisageable d'utiliser cette solution dans le cadre de la protection au feu d'une paroi verticale en milieu confiné.

Un matériau commercial de la société Saertex a été finalement étudié en réaction et en résistance au feu. Un comportement intumescent en présence de chaleur a été constaté. En matière de réaction au feu, il a permis d'augmenter le temps d'ignition de 200 s et de diminuer le débit calorifique de 70% et la production de fumée de 66%. En matière de résistance au feu, ce produit a limité fortement la diffusion de la chaleur en face non exposée du composite.

Or, ces solutions ne suffisent pas pour répondre aux exigences de la norme IMO. Par conséquent, le chapitre IV s'est orienté vers la formulation d'un revêtement ignifugé original et développé au laboratoire afin de permettre d'améliorer la réaction et la résistance au feu du composite.

Chapitre IV : Formulation d'un revêtement ignifugé sur composite

1. Introduction

Le chapitre III a montré que des solutions commerciales testées ne peuvent pas répondre à l'exigence de la norme. Les solutions d'ignifugation mises sur le marché ne peuvent satisfaire le cahier des charges d'iXBlue en lien avec la réglementation feu. De plus, il existe une exigence de viscosité maximale à ne pas dépasser sur le procédé d'infusion limitant l'utilisation de RFs en masse.

Ce chapitre s'est orienté sur une stratégie d'ignifugation en surface basée sur le développement d'une formulation originale prenant en compte à la fois des aspects de réaction au feu et de résistance au feu. Ainsi, l'étude s'est dirigée vers la formulation d'un revêtement en se basant sur l'analyse de la littérature scientifique et sur une analogie avec les matériaux commerciaux testés lors du chapitre III. De nombreuses propriétés sont attendues pour obtenir un revêtement efficace comme une bonne résistance à l'inflammation, une faible conductivité thermique, une forte adhésion au substrat, une résistance à l'environnement, la légèreté et enfin une faible épaisseur attendue de l'ordre du millimètre [9].

La solution qui a été envisagée est la formulation d'un revêtement ignifugé à priori intumescent, incorporant des charges dites retardatrices de flamme, qui sera placé sur un pli de verre pour être infusé dans des conditions standard de mise en œuvre du composite (schéma dans la Figure 70).

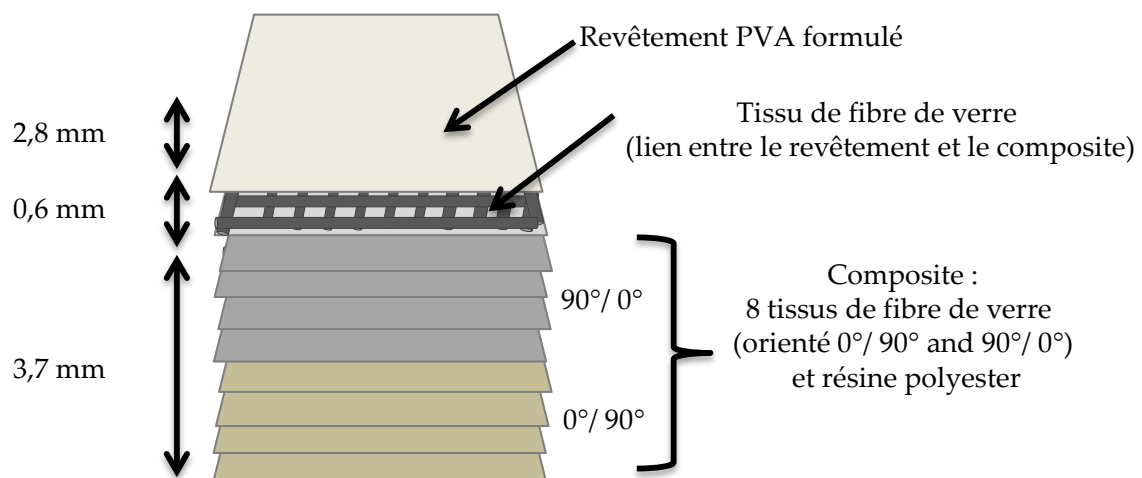


Figure 70 : Schéma de la construction du composite revêtu.

Pour former ce revêtement, la matrice alcool poly(vinyle) (PVA) a été sélectionnée pour ses propriétés à former un film homogène, pour sa non toxicité et pour sa relative facilité de mise en œuvre, ce qui en fait un choix adapté pour une application dans le nautisme. De plus, en association avec un retardateur de flamme adapté le PVA conduit à la création d'une couche carbonnée. Des études ont montré en effet que le PVA, en présence d'ammonium polyphosphate (APP), forme une structure carbonnée gonflée qui peut jouer le rôle de barrière thermique et limite la libération de gaz inflammables [117], [118]. Cependant, pour obtenir de bonne performance au feu, un taux de charges d'APP relativement élevé (supérieur à 30% en masse) doit être introduit dans la matrice ce qui a un impact important sur les propriétés mécaniques du revêtement [119]. L'incorporation de nanoparticules dans la matrice polymère est une solution intéressante vis-à-vis de l'amélioration des performances mécaniques et la stabilité thermique pour réduire le taux conséquent de charges de type APP. Bodzay et al [120] ont montré que l'incorporation de nanocharges en combinaison d'un système retardateur de flamme intumescent améliore la résistance mécanique de la couche de char formée. Dans cette étude, le choix s'est porté sur la sépiolite pour son caractère hydrophile et la possibilité d'être mélangée dans la matrice PVA par simple dispersion dans un solvant aqueux.

Dans ce chapitre, d'une part, l'observation des revêtements sur le matériau composite sera détaillée. D'autre part, une étude de la réaction au feu de plaques de PVA en combinaison avec de l'APP et de la sépiolite a été menée. Par la suite, la caractérisation en résistance au feu des revêtements PVA ignifugés sur composite sera présentée. Enfin, une discussion entre les résultats en réaction et en résistance au feu sera proposée.

Les différentes formulations réalisées dans ce chapitre sont résumées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Formulations des plaques PVA et revêtement PVA sur composite (noté CP) (désigné par *).

Nomenclature	Composition (% massique)		
	PVA	APP	Sepiolite
<i>PVA-CP/PVA*</i>	100	0	0
<i>PVA/APP10</i>	90	10	0
<i>PVA/APP20- CP/PVA/APP20*</i>	80	20	0
<i>PVA/APP30</i>	70	30	0
<i>PVA/APP40</i>	60	40	0
<i>PVA/APP19/SP1</i>	80	19	1
<i>PVA/APP17/SP3-CP/PVA/APP17/SP3*</i>	80	17	3
<i>PVA/APP15/SP5-CP/PVA/APP15/SP5*</i>	80	15	5

2. Observations multi-échelle de la structure du complexe revêtement/composite

Dans cette partie, l'interface du revêtement avec le composite sera caractérisée afin de juger de la cohésion de ces deux matériaux. De plus, la dispersion des charges dans le revêtement sera présentée. Les observations ont été réalisées à l'échelle macroscopique, ce qui correspond à la taille de la plaque fabriquée et à l'échelle microscopique par des clichés MEB pour juger de l'interface revêtement/CP (résine polyester/fibre de verre).

2.1 A l'échelle macroscopique

Les plaques revêtues ont été mises en œuvre de la même façon que le composite seul. La première couche étant le PVA, préalablement coulée et séchée sur un pli de verre, a été placée sur la table et les 8 plis de fibres de verre ont été drapés. La mise en œuvre par infusion sous vide a été décrite en détail dans le chapitre II. Elle a été utilisée pour fabriquer 4 plaques qui sont présentées dans la Figure 71.

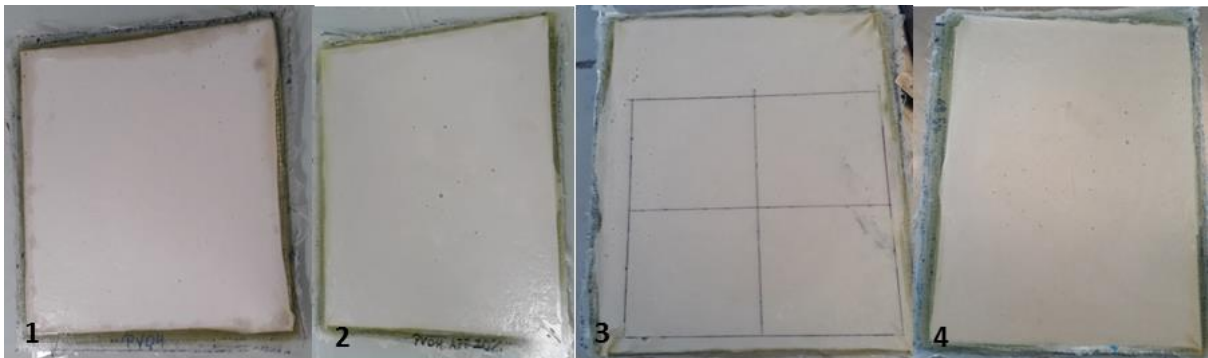


Figure 71 : Photographie des plaques composites polyester-fibre de verre infusés avec le revêtement PVA (1), PVA/APP20 (2), PVA/APP17/SP3 (3) et PVA/APP15/SP5 (4) permettant d'obtenir 4 éprouvettes de 100x100 mm².

Pour les essais au cône calorimètre, 4 éprouvettes de taille 100x100x7,4 ± 0,4 mm ont été découpées dans chaque plaque infusée. La photographie de ces éprouvettes est présentée dans la Figure 72.



Figure 72 : Photographie des plaques composites polyester-fibre de verre infusées (100x100 mm) avec le revêtement PVA (1), PVA/APP20 (2), PVA/APP17/SP3 (3) et PVA/APP15/SP5 (4). Les cercles orange indiquent la décohésion du revêtement avec le composite.

On note que pour la plaque recouverte du revêtement PVA, la couche n'est pas cohésive avec le composite alors qu'elle l'est pour les autres. On peut associer ce résultat à la viscosité du mélange lors de la coulée du polymère, la solution de PVA en absence de charges ignifugeantes est très fluide. Cette faible viscosité provoque l'imprégnation de la totalité du tissu de verre, limitant l'accroche entre le PVA et le composite lors de l'infusion. Du côté opposé au film, le composite a correctement été infusé. Le procédé présenté est donc viable pour la fabrication d'un composite avec un revêtement réalisé en une seule étape d'infusion.

Il a été nécessaire de faire une observation microscopique de l'interface entre PVA et polyester pour juger de la cohésion entre ces deux matrices. Cependant, la cohésion n'a fait l'objet qu'une observation, elle n'a pas été caractérisée par des essais d'adhésions. En effet, des essais de résistance au feu (position verticale des éprouvettes au cône calorimètre) ont été menés sur les matériaux formulés. Une absence de cohésion du revêtement PVA sur le composite pourrait entraîner une désolidarisation de la protection et engendrer la dégradation du composite. Cependant, cette cohésion n'a été étudiée ni chimiquement ni mécaniquement.

2.1 À l'échelle microscopique

2.1.1 Observation au MEB du revêtement/composite

Une observation au MEB permet d'approfondir les observations visuelles présentées précédemment. Des sections polies ont été réalisées pour observer l'interface revêtement/composite à l'échelle microscopique. La fabrication des sections polies a été détaillée dans le chapitre II. L'enrobage des composites permet d'observer, sans dépôt de carbone préalable, la surface de l'échantillon au MEB. Les clichés sont présentés dans les

Figure 73 et Figure 74. Dans la Figure 73, le cliché de gauche se compose du revêtement à gauche, de l'interface revêtement/composite réalisée par un tissu de fibres de verre (FV) (que l'on nommera FV interfaciale) et le composite à droite de l'image. Ces différentes zones sont délimitées par des flèches sur la Figure 73.

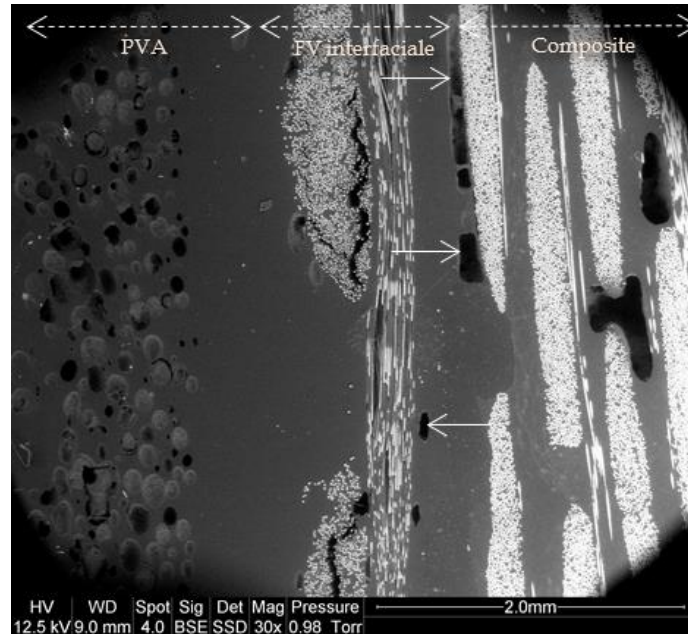


Figure 73 : Observations MEB de l'interface CP/PVA pour un grossissement de 30.

Une attention particulière a été portée sur l'observation de l'interface composite/PVA par rapport à ce qui a été observé à l'échelle de la plaque. On note la présence de fissures dans le tissu de fibres de verre central qui peuvent être dues à la découpe des échantillons. Le cliché de la Figure 73 montre un ensemble de microfissures entre le faisceau de fibres de verre et la matrice qui l'enrobe. Cette observation pourrait être reliée à l'hypothèse de l'enrobage du pli de verre de la fibre de verre par la matrice PVA. L'ensimage des fibres de verre, souvent composé de groupements organosilanes [121] (agent de couplage), joue le rôle d'agent interfacial ou de couplage entre la matrice et le verre. Ces organosilanes pourraient former des liaisons faibles de type hydrogène avec la matrice PVA. Ce couplage abouti à une faible cohésion entre la matrice PVA et les fibres de verre. La découpe des échantillons a pu fragiliser ce dernier aboutissant à des fissures dans la zone de la FV interfaciale.

La présence de porosité à l'interface composite/revêtement (indiqué par des flèches sur la Figure 73), ainsi que la zone entre le pli de verre d'interface et le composite, semblent indiquer que la matrice PVA a enrobé le pli de verre. Des porosités ont pu se créer lors du compactage des différents tissus dû au manque de compatibilité entre le PVA et le polyester.

Les clichés de l'interface des CP/PVA chargés APP et APP/SP sont présentés dans la Figure 74.

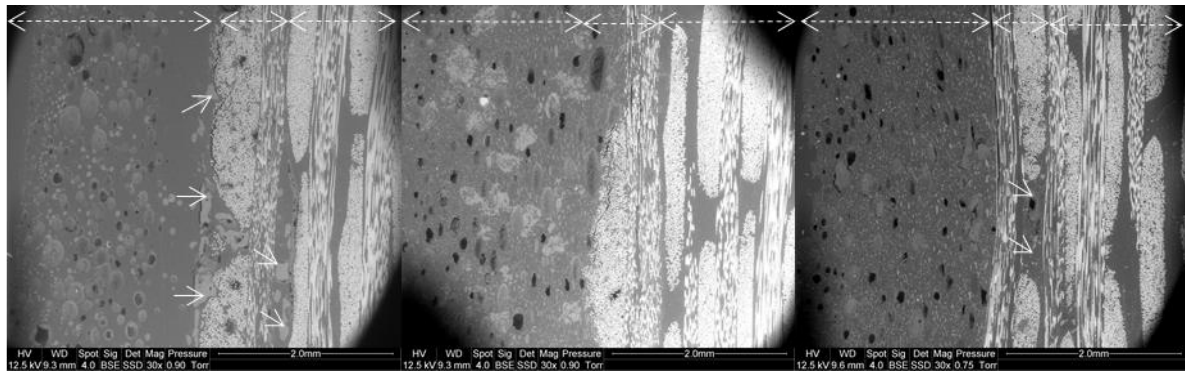


Figure 74 : Observations MEB de l'interface CP/PVA/APP20 (à gauche), CP/PVA/APP17/SP3 (au milieu) et CP/PVA/APP15/SP5 (à droite) pour un grossissement de 30.

Les clichés des composites avec les revêtements chargés présentent une morphologie différente. La zone interfaciale entre le pli de verre et le composite n'est plus visible ce qui implique un bon compactage entre le revêtement et les fibres de verre.

On observe une bonne répartition des charges APP et sépiolite dans la matrice PVA (visible par le contraste entre la matrice et les charges). On peut noter également, la présence d'une forte porosité dans les revêtements. Cette porosité a été évaluée avec un pycnomètre à hélium (Tableau 30) pour les plaques seules.

Tableau 30 : Porosité des plaques PVA mesurée par un pycnomètre à hélium.

	PVA	PVA/APP20	PVA/APP19/SP1	PVA/APP17/SP3	PVA/APP15/SP5
Porosité (%)	18,7	25,1	27,9	28,2	25,1
ρ (g/cm³)	1,050	1,067	1,031	1,032	1,083
ρ théorique (g/cm³)	1,292	1,426	1,430	1,438	1,447

On peut constater que le taux de porosité dans les plaques est élevé (de l'ordre de 25% en volume). L'ajout des charges a une influence sur ce taux de porosité, ce que l'on peut associer à la viscosité des mélanges. Les revêtements sont mis en œuvre par coulée sur un pli de verre, une viscosité accrue dû à la présence de charge limite la migration des bulles d'air vers la surface pendant le séchage.

Pour le complexe CP/PVA/APP20 et CP/PVA/APP15/SP5, on note la présence d'agglomérats à l'interface FV et composite (indiquée par des flèches sur la Figure 74) qui est le résultat de l'imprégnation partielle d'un pli de verre interfaciale par la matrice PVA pendant

la première étape de la mise en œuvre. Cependant, ces zones sont peu étendues et ne semblent pas perturber la cohésion CP/revêtement.

2.1.2 Observation de la dispersion des RFs dans le revêtement

Après avoir évalué l'interface composite/revêtement, on s'intéresse à la dispersion des charges APP et sépiolite dans les formulations. Les plaques ont été fracturées sous azote liquide afin d'observer la dispersion des charges dans l'épaisseur du matériau. Les observations MEB sont présentées dans l'Annexe C.

On observe une dispersion inhomogène en termes de taille pour la plaque PVA/APP20 puisque des agglomérats d'APP (de 10 à 90 μm) sont présents. Un grossissement sur des particules d'APP a été effectué sur la plaque PVA/APP20, le cliché étant présenté dans la Figure 75.

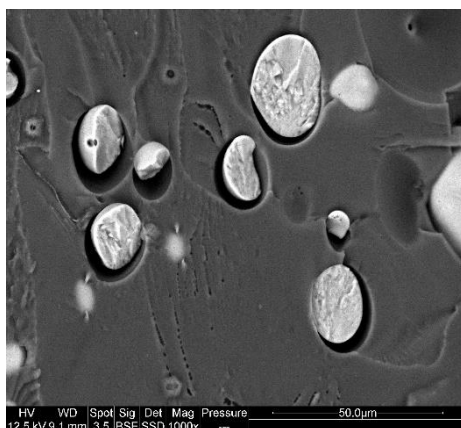


Figure 75 : Cliché MEB de la cohésion matrice/charge (APP en gris clair) dans le film PVA/APP20 pour un grossissement de 1000.

On constate une absence de cohésion entre la charge et la matrice. Un tel résultat a déjà été mis en évidence par Zheng et al. [122] qui explique ce phénomène par une différence d'énergie de surface entre la charge et la matrice limitant la mouillabilité des particules d'APP. Il faut rajouter également, que la matrice PVA, du fait de la présence de groupements hydroxyles, contient des molécules d'eau physiquement absorbées sur sa surface. Or, l'APP est une charge principalement hygroscopique.

3. Réaction au feu du revêtement seul

Dans cette partie, la caractérisation du comportement thermique et de la réaction au feu des plaques PVA sera présentée à travers la réalisation d'analyses en ATG et au cône calorimètre.

3.1 Analyse thermogravimétrique

La dégradation thermique des revêtements a été étudiée par ATG sous flux de N₂. Les courbes de perte de masse et la dérivée de la perte de masse (DTG) sont présentées dans la Figure 76 et la Figure 78, les données sont présentées dans le Tableau 31.

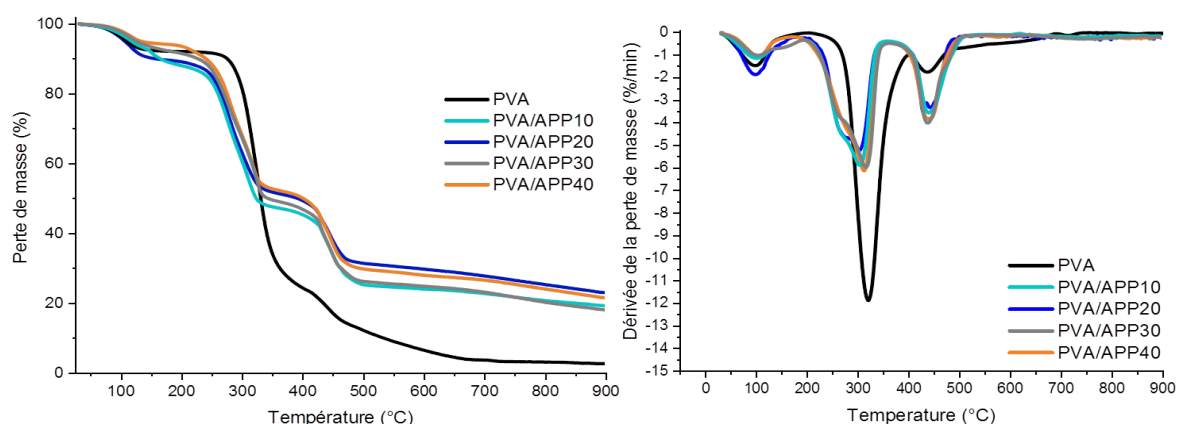


Figure 76 : Courbes de perte de masse et DTG des plaques PVA/APP (APP de 10% à 40% massique) sous azote pour une vitesse de chauffage de 10°C/min de 25 à 900°C.

Comme observé dans les références [123], [124] et [125], la dégradation du PVA se décompose en trois étapes (qui sont détaillées dans la Figure 77). La première perte de masse, à environ 100°C, est attribuée à l'évaporation de l'eau physiquement liée aux groupes hydroxyles du PVA (étape 1 de la Figure 77). La principale perte de masse du polymère se produit à environ 320 °C, caractérisée par la dégradation des groupes acétate résiduels et l'élimination d'eau [126] (étape 2 de la Figure 77). Enfin, à environ 440 °C, la troisième et dernière étape est due à la dégradation des chaînes insaturées par des réactions de scission de chaînes ou de cyclisation, laissant 2,34% de char à 900 °C.

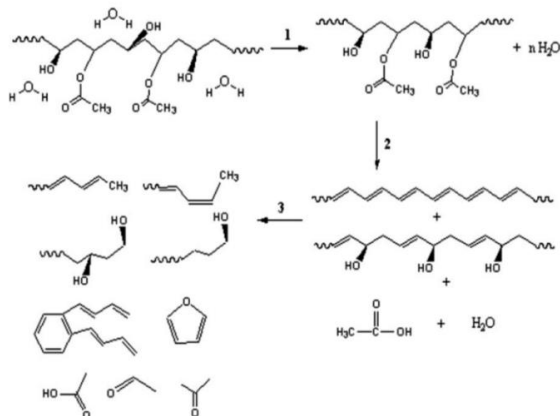


Figure 77 : Schéma de la dégradation thermique du PVA [127].

Ensuite, comme décrit dans le chapitre III, le processus de dégradation de l'APP se déroule en trois étapes, dont les deux premières sont dues à la libération d'eau et d'ammoniac conduisant à la formation d'acide polyphosphorique [79] entre 330°C et 660°C et la dernière est due à la fragmentation de la chaîne phosphate [80] après 660°C.

L'incorporation de 20% massique d'APP à la matrice PVA induit la décomposition du polymère à une température plus basse (248 °C). L'ajout d'APP à la matrice entraîne la formation d'environ 20% de char pour les différentes proportions d'APP (pour un taux massique de charges de 10 à 40%). Un taux de charges élevé de 40% n'influence pas d'avantage la stabilité thermique de la matrice et ne permet pas la création d'une quantité de char supplémentaire.

La dégradation thermique des plaques PVA/APP/SP et des fibres de sépiolite est présentée dans la Figure 78.

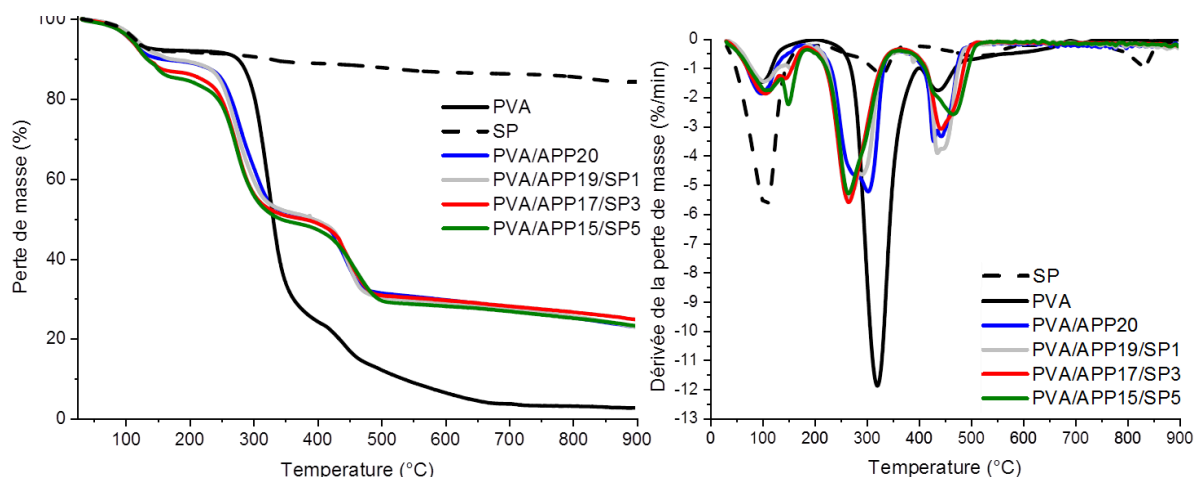


Figure 78 : Courbes de perte de masse et DTG des plaques PVA/APP/SP sous azote pour une vitesse de chauffage de 10°C/min de 25 à 900°C.

La sépiolite est un silicate de magnésium dont la formule théorique est $(\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30})(\text{OH}_4)(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et peut jouer le rôle d'antiagglomérant. La présence de 8 groupements H_2O représente l'eau zéolitique présente dans les cavités intra-cristallines (que l'on nomme communément tunnel). La sépiolite est caractérisée par des blocs de feuillets octaédriques d'oxydes et d'hydroxydes de magnésium entre deux couches de tétraèdres d'oxyde de silicium. Dans chaque tunnel, les feuillets octaédriques sont liés à deux molécules d'eau par des liaisons de coordination (eau liée) et à l'eau zéolitique par des liaisons faibles. On constate que la structure cristalline des nano-argiles est affectée par la température, subissant successivement une perte de l'eau adsorbée en surface, de l'eau zéolitique et de l'eau liée jusqu'à 850°C. La sépiolite a sa première perte de masse à 110°C, qui représente la perte

de l'eau adsorbée en surface et de l'eau zéolitique (environ 8%). La deuxième étape à 330°C représente la perte d'environ la moitié de l'eau liée aux feuillets octaédriques (environ 3%), suivie d'une autre étape à 530°C où le reste de l'eau liée est libérée (2,5%) [127],[128], [129]. Enfin, la dernière étape à 840°C correspond à un réarrangement structural en enstatite (MgSiO_3) par un processus de déhydroxylation conduisant à une nouvelle perte d'eau (environ 2%) [128].

L'incorporation de sépiolite réduit la stabilité thermique de la matrice qui passe de 248 °C pour le PVA/APP20 à 238 °C pour le PVA/APP15/SP5. De plus, pour un taux de sépiolite variant de 1 à 5%, on observe une augmentation de la perte de masse (d'environ 5%) dans la première étape de décomposition vers 200°C. Cette perte peut être causée par l'humidité absorbée et/ou l'eau piégée en raison des interactions entre le PVA, l'eau utilisée comme solvant et la sépiolite [127]. Cependant, il n'y a pas de différences significatives au niveau de la quantité de char finale formée lorsque la sépiolite est ajoutée, ce qui suggère que le taux de résidu est principalement régi par la présence d'APP.

Pour conclure, la stabilité thermique du revêtement PVA/APP/sépiolite est inférieure à celle du PVA pur. La majorité de ce phénomène est induite par la présence d'APP mais il semble que la sépiolite ait un impact sur la stabilité thermique des plaques.

Les résidus théoriques des plaques PVA (Th_{res}) ont été calculés par une loi des mélanges par rapport à la quantité de résidu à 700 °C.

$$Th_{res} = X_{PVA} \times PVA_{700} + X_{APP} \times APP_{700} + X_{SP} \times SP_{700}$$

Equation 3.1-1

avec X_{PVA} , X_{APP} , X_{SP} comme fraction massique de PVA, APP et SP. PVA_{700} , APP_{700} , SP_{700} sont les valeurs expérimentales des résidus à 700 °C.

Tableau 31 : Données ATG des plaques PVA, PVA/APP et PVA/APP/SP sous azote.

Nomenclature	T_{ini} (°C)	Résidu (% massique)		
		700 °C (Exp_{res})	Th_{res}	$Exp_{res} - Th_{res}$
PVA	291	3,47	-	-
APP	334	35,84	-	-
SP	110	86,25	-	-
PVA/APP10	249	22,60	8,22	14,37
PVA/APP20	248	27,64	13,27	14,36
PVA/APP30	247	23,00	18,31	4,68

PVA/APP40	247	24,47	23,36	1,11
PVA/APP19/SP1	248	27,27	14,90	12,37
PVA/APP17/SP3	243	28,00	14,25	13,75
PVA/APP15/SP5	238	26,71	13,59	13,11

* Température de décomposition initiale (T_{ini})

Le Tableau 31 permet de mettre en évidence que les résidus expérimentaux à 700 °C sont plus importants que les résidus théoriques (Th_{res}) pour les plaques PVA. Ce résultat semble indiquer l'effet de carbonisation de l'APP sur le PVA. L'écart entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales représente environ 14% pour une teneur en APP allant jusqu'à 20%. L'écart diminue pour des teneurs en APP de 30 à 40%, ce qui confirme que le taux de 20% est optimal pour atteindre le taux de résidu le plus élevé.

Lors des essais au cône calorimètre, les plaques PVA sont en atmosphère oxydante, ce qui peut avoir une influence sur la dégradation des différents systèmes. La Figure 79 et le Tableau 32 présentent les pertes de masse et DTG des plaques PVA/APP et PVA/APP/SP sous atmosphère oxydante.

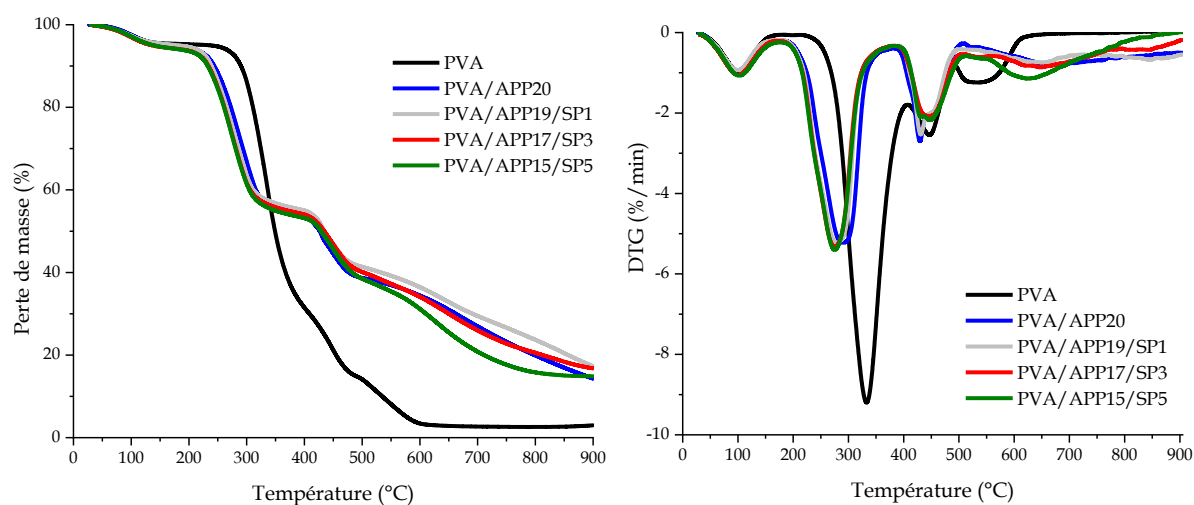


Figure 79 : Courbes de perte de masse et DTG des plaques PVA/APP/SP sous O_2 pour une vitesse de chauffage de 10°C/min de 25 à 900°C.

Le processus de dégradation sous O_2 présente peu de différence entre 25 et 500°C par rapport à la courbe de perte de masse sous N_2 . La première étape est la perte d'eau et la principale étape de dégradation se produit à 330°C. La dégradation des chaînes du polymère se produit également à 445°C comme ce qui a été observé en atmosphère inerte. La principale différence est une perte de masse supplémentaire à 545°C de l'ordre de 12% qui serait associée à l'oxydation du résidu [124]. Sous oxygène, le résidu obtenu à 700°C (Tableau 32) est du même ordre de grandeur (2,65%) que celui obtenu sous atmosphère inerte.

Tableau 32 : Données ATG des plaques PVA, PVA/APP et PVA/APP/SP sous oxygène.

Nomenclature	T _{ini} (°C)	Résidu (% massique)	
		700°C (sous O ₂)	700°C (sous N ₂)
PVA	286	2,65	3,47
PVA/APP20	236	26,90	27,64
PVA/APP19/SP1	232	29,44	27,27
PVA/APP17/SP3	230	25,95	28,00
PVA/APP15/SP5	236	20,80	26,71

On constate un comportement équivalent pour les plaques PVA/ APP20 et PVA/ APP/SP lors des trois phases de décomposition vers 100°C, 240°C et 350°C. Le taux de résidu à 700°C sous oxygène est plus faible que sous azote, ce qui est un résultat attendu puisque le résidu est oxydé en présence d'oxygène.

3.2 Cône calorimètre

Pour étudier la réaction au feu des plaques PVA, des tests au cône calorimètre ont été effectués avec un flux de 50 kW/m², ce qui correspond à un scénario d'incendie en développement [130]. Les courbes de débit calorifique (HRR) sont présentées sur la Figure 80, et les données relatives au pHRR, au THR, au dégagement total de fumée (TSR), à la quantité de char et au temps d'inflammation (TTI) sont présentées dans le Tableau 33.

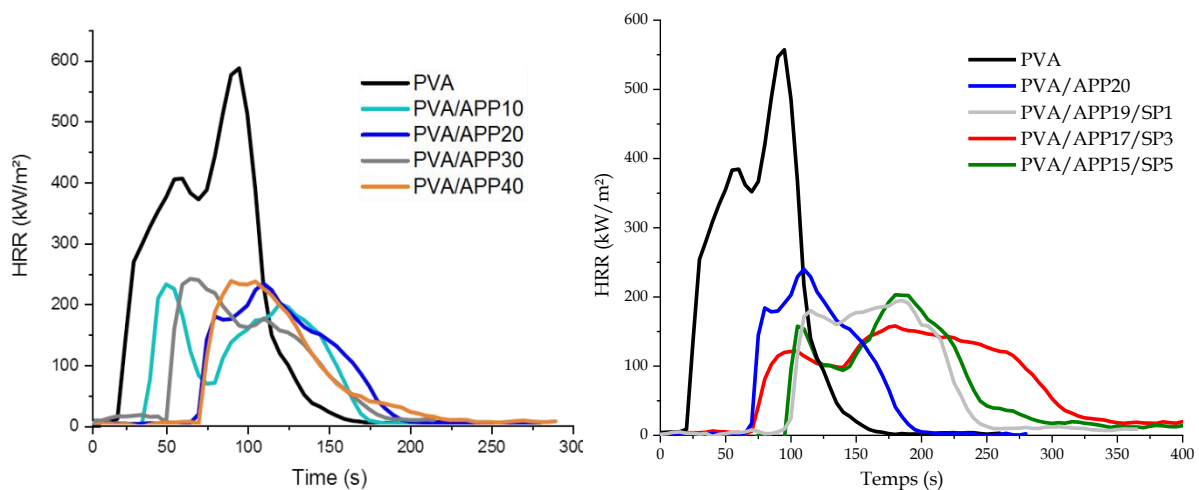


Figure 80 : Courbes de débit calorifique des plaques PVA à 50 kW/m² en présence d'un igniteur.

La forme de la courbe HRR de la plaque PVA indique que son comportement est celui d'un échantillon formant peu de char [130], avec une valeur pHRR de 558 kW/m². La matrice présente un TTI de 20 s, ce qui indique une inflammabilité importante. Tandis qu'en présence

d'APP de 10% à 40%, le débit calorifique est affecté avec une diminution du pHRR de 558 à 205-252 kW/m² et un TTI allongé de 27 à 81 s. Lors de la décomposition, l'APP forme de l'acide polyphosphorique qui peut réagir par phosphorylation avec les groupes hydroxyles du PVA et jouer un rôle dans la formation du char [126]. L'analyse ATG a montré que l'incorporation d'APP dans le PVA diminue sa stabilité thermique. Cependant, le temps d'inflammation est augmenté. On peut expliquer ce phénomène par le fait que les plaques PVA, lors des essais au cône, gonflent dès l'application du flux de chaleur, limitant ainsi la libération des gaz de dégradation, qui sont à l'origine de l'inflammation du matériau. L'ajout de 20% de PVA réduit le pHRR de 45% et le THR de 54% et modifie la morphologie de la courbe qui suit désormais celle d'un matériau formant un char épais selon la nomenclature de Scharrel et Hull [130]. Ce type de courbe est obtenu pour les matériaux caractérisés par une augmentation initiale du HRR jusqu'à la formation d'une couche protectrice efficace. Au fur et à mesure que la couche s'épaissit, cela entraîne une diminution du HRR. La quantité de char formé après le test au cône calorimètre (entre 11 et 23%) indique que l'APP favorise le charbonnement de la matrice PVA puisque la matrice seule ne forme pas de char. Cela confirme les résultats observés en ATG.

Tableau 33 : Données des essais au cône calorimètre pour les plaques PVA/APP et PVA/APP/SP à 50 kW/m².

Formulation	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)	Résidu (%)
PVA	20 ± 2	558 ± 2	35 ± 1	334 ± 50	0
PVA/APP10	27 ± 14	242 ± 28	22 ± 1	757 ± 68	11,5 ± 2,0
PVA/APP20	81 ± 22	205 ± 39	19 ± 3	930 ± 89	17,6 ± 1,2
PVA/APP30	54 ± 8	254 ± 10	18 ± 1	890 ± 66	14,3 ± 0,2
PVA/APP40	72 ± 12	251 ± 36	14 ± 3	641 ± 70	22,9 ± 2,7
PVA/APP19/SP1	90 ± 13	193 ± 10	22 ± 2	1105 ± 24	15,6 ± 4,7
PVA/APP17/SP3	65 ± 25	158 ± 18	22 ± 6	1058 ± 109	16,5 ± 1,2
PVA/APP15/SP5	73 ± 28	208 ± 62	21 ± 6	1103 ± 81	15,2 ± 2,0

L'ajout de sépiolite dans le composite ne modifie pas de manière significative le THR et la quantité de char. Cependant, la présence de sépiolite a une influence sur le pHRR. Le pHRR du PVA/APP17/SP3 est réduit de 15% par rapport au PVA/APP20. Les valeurs les plus faibles du pHRR ont été obtenues pour la combinaison entre l'APP et la sépiolite. On constate que pour 3% de sépiolite, un optimum de performance est atteint. Ces résultats indiquent que l'action de l'APP et de la sépiolite se situe principalement dans la phase condensée en permettant la formation d'un char. Cette couche de protection ralentit la libération de gaz

combustible, ce qui retarde l'inflammation de la couche de PVA et réduit considérablement le pHRR.

La Figure 81 présente la perte de masse en fonction du temps au cours des essais au cône calorimètre.

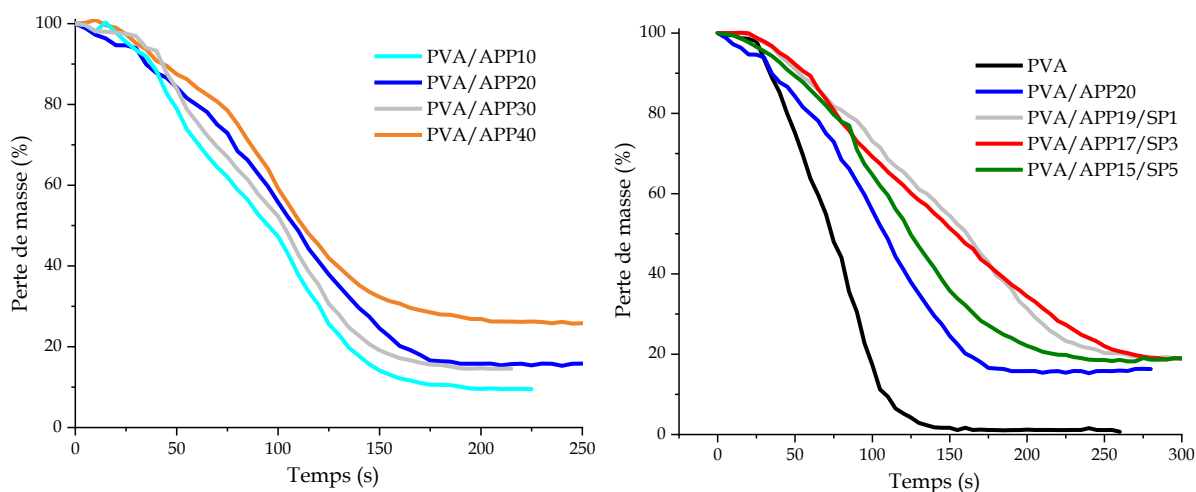


Figure 81 : Courbes de perte de masse au cours d'un essai au cône calorimètre à 50 kW/m² pour les plaques PVA, PVA/APP et PVA/APP/SP.

On constate que pour les plaques PVA/APP, l'incorporation en masse de 10 à 40% d'APP ne modifie pas significativement la dégradation de la matrice PVA puisque les profils de perte de masse sont proches. Alors qu'en présence de sépiolite, la vitesse de perte de masse est réduite, ce qui indique une action des nanocharges avec l'APP sur la dégradation du PVA.

Il convient de noter que la sépiolite peut avoir un impact négatif sur la production de fumée puisqu'une légère augmentation de la quantité de fumée libérée entre les compositions PVA/APP et PVA/APP/SP a été constatée de l'ordre de 20%.

3.3 Structure du résidu obtenu après les essais au cône calorimètre

Après avoir évalué la stabilité thermique et la réaction au feu des plaques PVA/APP/SP, on s'intéresse dans cette partie à la caractérisation du résidu après les essais au cône calorimètre.

3.3.1 Analyse EDX

L'analyse EDX a été réalisée lors d'observation au MEB afin de quantifier la présence d'éléments chimiques dans les résidus. Les mesures pour chaque composition ont été effectuées sur l'ensemble du résidu après broyage. Les compositions des résidus broyés après essai au cône calorimètre sont résumées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Analyse quantitative par EDX des résidus broyés après essai au cône calorimètre.

Composition	%C	%O	%P	%Si	%Mg	%Na	Résidu (%)	%P _{ini} (%)	%P _{res} (%)
PVA/APP20	23,9	51,1	23,1	-	-	1,7	17,6	6,3	4,0
PVA/APP19/SP1	30,1	47,8	19,2	0,6	0,5	1,4	15,6	5,9	2,9
PVA/APP17/SP3	44,5	33,8	17,3	2,0	1,1	1,0	16,5	5,3	2,8
PVA/APP15/SP5	41,4	37,8	14,0	3,6	1,8	0,9	15,2	4,7	2,1

La principale différence entre les compositions est le taux de carbone. Il semble que la présence de sépiolite induise une augmentation de la teneur en carbone, ce qui témoigne d'un effet de charbonnement. Les pourcentages de silicium et de magnésium montrent une variation faible et non significative. La présence de sodium dans le résidu est caractéristique de la matrice PVA qui a été fabriquée dans de la soude (voir chapitre II). La présence de phosphore dans le résidu diminue avec la diminution de la teneur en APP. A partir des données EDX, il est possible d'estimer la répartition du phosphore entre phase gazeuse et phase condensée. La teneur en phosphore, présente initialement dans le revêtement (%P_{ini}) (2), est comparée au pourcentage de phosphore restant dans le résidu (%P_{res}) (3) calculé à partir des équations 3.3.1.1.

$$\%P_{ini} = (M_{phosphore}/M_{APP}) \times (\%APP) \quad \& \quad \%P_{res} = (\%P_{EDX}) \times (\%residu)$$

Equations 3.3.1-1

Si les deux pourcentages sont égaux, le phosphore a été retenu dans la phase condensée, tandis que si le %P_{ini} est supérieur au %P_{res}, une partie du phosphore a été libérée dans la phase gazeuse lors de la combustion. Pour toutes les compositions, le %P_{res} est inférieur au %P_{ini}, ce qui indique qu'une partie non négligeable du phosphore est libérée dans la phase gazeuse pendant la combustion. Ce résultat peut être mis en relation avec la légère augmentation de la quantité totale de fumée libérée pour les échantillons de PVA/APP et de PVA/APP/SP. Il n'est pas surprenant d'avoir une libération du phosphore en phase gazeuse pour la plaque PVA/APP [131]. Cependant, ce comportement est contraire à ce que l'on observe dans la littérature [131] pour un mélange polystyrène, APP et wollastonite, les auteurs ayant pu constater que la majorité du phosphore a été conservé dans le résidu (réaction entre la wollastonite et l'APP). Or, il a été mis en évidence dans la suite de ce chapitre que la sépiolite et l'APP réagissait ensemble pour former des structures cristallines. Ce résultat est surprenant

au vu de la réactivité de l'APP et de la sépiolite dans les résidus au cône car on s'attendrait à ce que la majorité du phosphore participe en phase condensé sous forme de phosphate.

Pour caractériser la structure du résidu, des analyses DRX ont été menées sur les résidus du cône.

3.3.2 Analyse DRX

3.3.2.1 Caractérisation de la structure cristalline de la sépiolite en DRX

Les analyses ATG de la sépiolite appuyées par la littérature ont permis de mettre en évidence que la sépiolite subit un départ d'eau jusqu'à 800°C avant de former à partir de 840°C une structure cristalline de type enstatite (MgSiO_3) [128]. Afin de caractériser les résidus au cône, un premier essai a été réalisé (Figure 82) sur la sépiolite seule pour déterminer le spectre DRX de la structure cristalline de la sépiolite vierge et de la structure enstatite. Pour cela, la sépiolite vierge sans traitement thermique a été étudiée en diffraction des rayons X pour des angles de 5 à 70°. Cette sépiolite a été mise au four à 900°C pendant 2 h et a été caractérisée selon la même méthode.

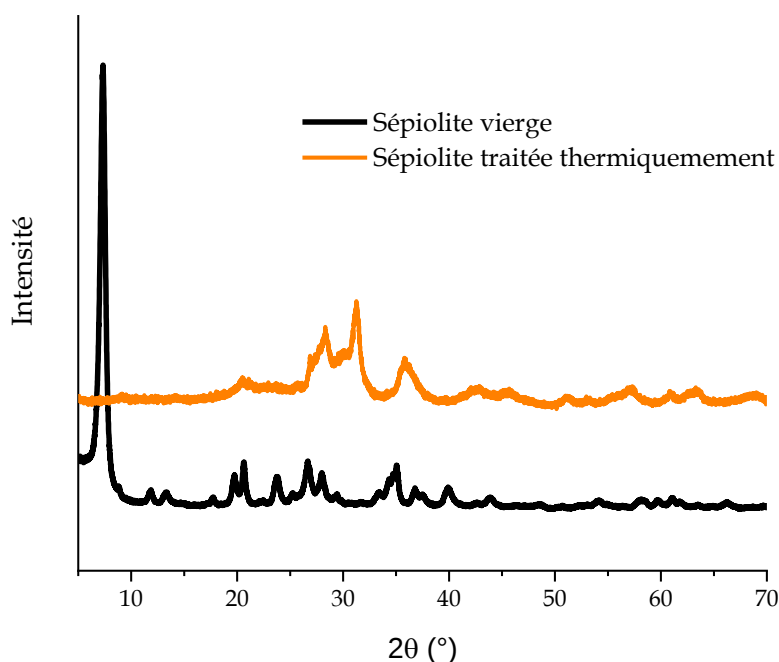


Figure 82 : Spectres DRX de la sépiolite vierge et sépiolite traitée à 900°C au four pendant 2h.

On observe le pic caractéristique de forte intensité de la sépiolite Pangel S9 à $2\theta = 7,3^\circ$ ainsi qu'une vingtaine de pics entre 20° et 70° . Ce pic de forte intensité sera un indicateur pour la suite de l'étude. La sépiolite traitée au four présente un spectre modifié avec la présence de 5 pics à $20,4^\circ$, $26,8^\circ$, $27,7^\circ$, $28,3^\circ$ et $31,2^\circ$ caractéristique de la structure enstatite selon les bases de

données PDF et COD du logiciel EVA. Ces deux spectres sont des indicateurs de la structure cristalline de la sépiolite dans les résidus après essais au cône calorimètre.

3.3.2.2 Caractérisation DRX après essai au cône

Pour comprendre le rôle du phosphore et de la sépiolite dans la formation des résidus, des tests DRX ont été effectués sur les résidus broyés. Il a été observé qu'à haute température, les revêtements se décomposent en char ne laissant que du carbone amorphe et des phases inorganiques. Les phases inorganiques et le carbone jouent alors le rôle de barrière thermique limitant la diffusion de la chaleur à travers le matériau. Les tracés DRX des résidus des revêtements PVA/APP/SP montrent les phases inorganiques cristallines créées après les tests au feu (Figure 83). Il apparaît que le PVA/APP20 conduit à une structure amorphe après combustion avec l'absence de pics de diffraction. A l'inverse, la présence de phases cristallines est clairement observée pour les trois formulations contenant de la sépiolite.

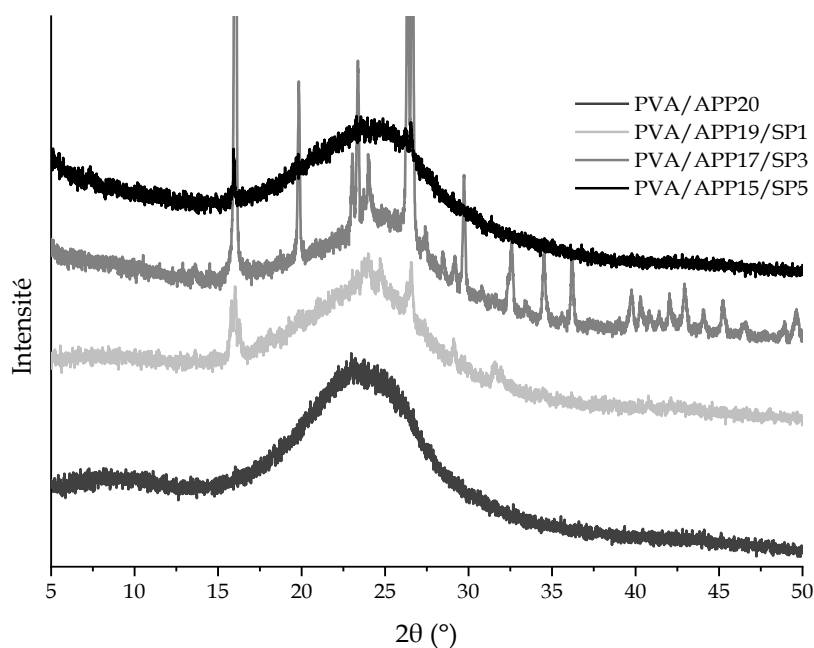


Figure 83 : Spectres DRX pour les résidus PVA/APP20 et PVA/APP/SP après essai au cône à 50 kW/m².

Il faut souligner que la composition PVA/APP17/SP3 est celle qui présente le plus grand nombre de pics de diffraction indiquant une structure bien cristallisée. Il semble que le rapport 17:3 (APP: sépiolite) favorise la formation d'une phase cristalline lors de la combustion. De plus, l'absence du pic caractéristique de la sépiolite (pour $2\theta = 7,3^\circ$) indique soit que la proportion de nanoparticules est trop faible pour être détectée, soit que la sépiolite a changé de structure cristalline pendant l'essai.

L'utilisation du logiciel X'pert High Score et du logiciel EVA n'ont pas permis d'attribuer les pics de diffraction des résidus à une espèce cristalline connue dans les bases de données. Cependant, dans la littérature [132], un spectre DRX similaire a été observé sans être clairement indexé pour un mélange de poly (succinate de 1,4-butanediol) (PBS) contenant 15% d'APP423 (APP correspondant à celui utilisé dans cette étude) et 5% d'halloysite algérienne. D'après la composition chimique de l'halloysite [132], on peut supposer que la structure cristalline formée résulte d'une interaction entre les éléments atomiques silicium, phosphore et oxygène. Il a été proposé alors de noter cette phase $\text{Si}_x\text{P}_y\text{O}_z$ dans la suite de cette étude. Une étude a été menée pour confirmer cette hypothèse. Des essais au four de mélange APP/SP ont été entrepris pour déterminer si la structure cristalline observée est le résultat d'une interaction ammonium polyphosphate/sépiolite.

3.3.2.3 Caractérisation DRX d'APP/SP après traitement thermique au four

Pour évaluer la réactivité entre l'APP et la sépiolite, des mélanges contenant de la sépiolite dans les mêmes proportions que les plaques formulées ont été réalisés : PVA/APP17/SP3 et PVA/APP15/SP5. De plus, des mélanges sépiolite/APP pour des proportions APP85/SP15 et APP75/SP25 ont été chauffés dans un four à trois températures définies pendant 3h. Ces températures ont été choisies en fonction des résultats obtenus en ATG (à 200 °C, 350 °C et 550 °C). Ces derniers mélanges sont représentatifs des proportions de sépiolite et d'APP dans les compositions citées ci-dessus.

Les spectres DRX des résidus de revêtement PVA/APP17/SP3 et PVA/APP15/SP5 après conditionnement au four sont présentés dans la Figure 84.

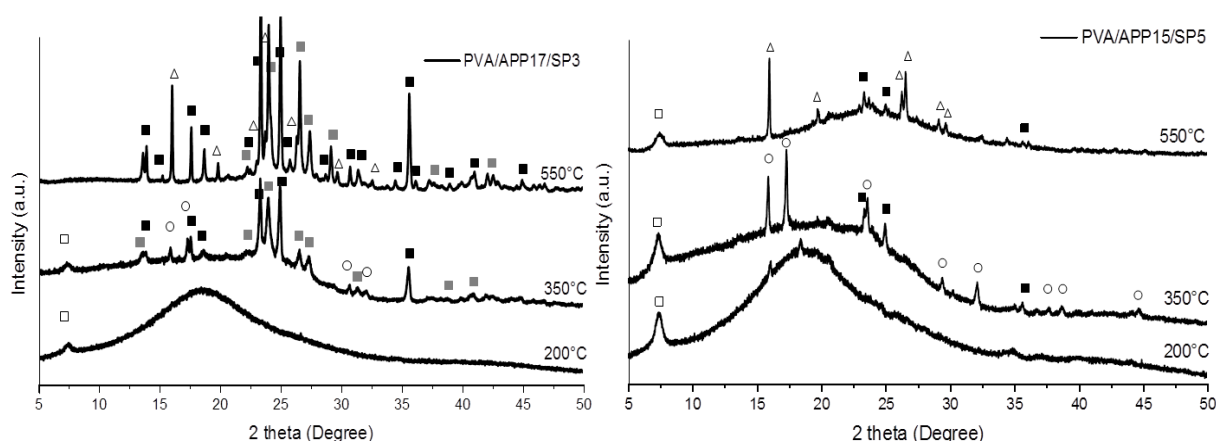


Figure 84 : Spectres DRX des mélanges PVA/APP17/SP3 et PVA/APP15/SP5 au four à 200°C, 350°C et 550°C pendant 3h (□): sépiolite, (■): $\text{NaMg}(\text{PO}_3)_3$, (◼) : SiP_2O_7 , (○): $\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_3)_3$, (△): $\text{Si}_x\text{P}_y\text{O}_z$ phase).

La présence de sépiolite ($2\theta = 7,3^\circ$), de phosphonate de sodium et de magnésium ($\text{NaMg}(\text{PO}_3)_3$), de phosphonate d'ammonium et de magnésium ($\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_3)_3$), de diphosphate de silicium (SiP_2O_7), ainsi que la phase $\text{Si}_x\text{P}_y\text{O}_z$ ont été mis en évidence.

Pour le PVA/APP17/SP3 à 350 °C et 550 °C, les pics de diffraction des structures cristallines de ($\text{NaMg}(\text{PO}_3)_3$), et de (SiP_2O_7) ont été identifiés par la présence de leurs pics principaux ($2\theta = 23,3^\circ$, $25,0^\circ$ et $35,6^\circ$ pour la première structure ; $2\theta = 24,0^\circ$ et $26,3^\circ$ pour la deuxième).

Pour le PVA/APP15/SP5 à 350 °C, le composé $\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_3)_3$ a été identifié par les pics de diffractions $2\theta = 15,8^\circ$ et $17,2^\circ$. À partir de 350 °C, l'APP se décompose et crée de l'acide phosphorique, ce qui favorise la réaction avec la sépiolite [97]. $\text{NaMg}(\text{PO}_3)_3$, $\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_3)_3$, et SiP_2O_7 sont formés. À 550 °C, la phase $\text{Si}_x\text{P}_y\text{O}_z$ a été caractérisée par les pics à $2\theta = 16,0^\circ$, $19,8^\circ$, $26,3^\circ$ et $26,5^\circ$. On note l'absence de la phase cristalline SiP_2O_7 dans l'échantillon de PVA/APP15/SP5. De plus, ce résidu présente une phase cristalline moins définie par rapport au spectre de PVA/APP17/SP3 à 550°C.

Des études ont montré que la réaction entre APP et sépiolite pouvait mener à la formation de diphosphate de silicium (SiP_2O_7) et de phosphonate d'ammonium et magnésium ($\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_3)_3$) qui peuvent participer à la cohésion du résidu [97], [132].

Pour vérifier la réaction entre la sépiolite et l'APP, des analyses DRX ont été effectuées sur des mélanges APP/SP sans PVA et sont présentées dans la Figure 85. À 200 °C, les pics de diffraction caractéristiques de la présence de la sépiolite, du phosphonate d'ammonium ($\text{NH}_4(\text{PO}_3)$) et du diphosphate d'ammonium et de magnésium hydraté ($(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_4(\text{P}_2\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ont été observés pour les deux mélanges. De plus, on constate la présence de la phase cristalline $\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_3)_3$ à 350°C. La phase cristalline du diphosphate de magnésium (MgP_2O_6) et la phase cristalline $\text{Si}_x\text{P}_y\text{O}_z$ sont également formées à 550 °C, quel que soit le mélange APP/SP.

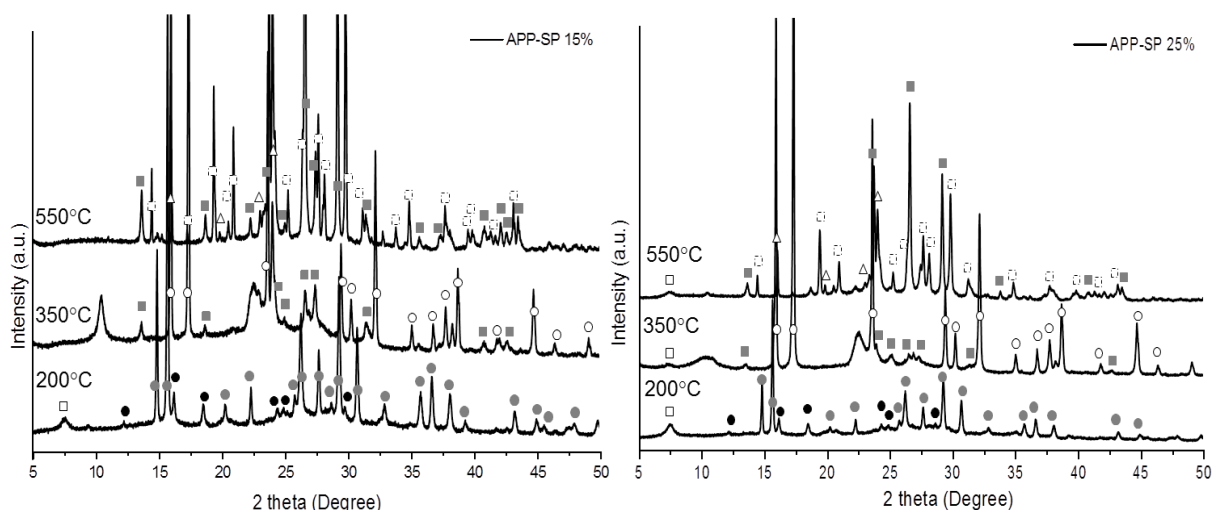


Figure 85 : Spectres DRX des mélanges APP85/SP15 et APP75/SP25 au four à 200°C, 350°C et 550°C pendant 3h ((□): sepiolite, (■): SiP_2O_7 , (●): $(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{H}_2\text{O}$, (○): MgP_2O_6 , (○): $\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_3)_3$, (●): $\text{NH}_4(\text{PO}_3)$, (△): $\text{Si}_x\text{P}_y\text{O}_z$ phase).

Cependant, en comparaison avec la Figure 84, le phosphate de magnésium (MgP_2O_6) et le phosphate d'ammonium et de magnésium hydraté $(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{H}_2\text{O}$ n'ont pas été observés dans les résidus du mélange PVA/APP/SP.

Au vu des résultats, la DRX confirme la présence d'une interaction entre la SP et l'APP à haute température, qui entraîne la formation de différentes phases cristallines telles que $\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_3)_3$, SiP_2O_7 et la phase $\text{Si}_x\text{P}_y\text{O}_z$. Le pic de diffraction de la sépiolite a été détecté à toutes les températures pour l'échantillon PVA/APP15/SP5, mais seulement à 200°C et 350°C pour l'échantillon PVA/APP17/SP3. On peut supposer qu'une grande partie de la sépiolite a réagi avec l'APP pour former des espèces contenant du phosphore. Sur la base de la réaction entre la SP et l'APP et des résultats du Tableau 34, on peut conclure qu'une partie de l'APP dans les revêtements PVA/APP/SP réagit en phase condensée.

Les essais au four ont démontré l'interaction APP-sepiolite, mais toutes les phases cristallines indiquées dans la Figure 85 n'ont pas été trouvées dans les résidus du cône calorimètre. Cela peut être dû à des températures et des conditions de chauffage différentes entre le traitement thermique au four et l'essai au cône. De plus, la création de la phase cristalline $\text{Si}_x\text{P}_y\text{O}_z$ qui a été observée dans les résidus du cône semble jouer un rôle positif dans l'action ignifuge de ce système.

3.3.3 Analyse infrarouge des résidus après traitement thermique au four

Afin d'approfondir la caractérisation des résidus, des isothermes au four de la formulation PVA/APP17/SP3 à trois températures (200, 350 et 550°C) ont été réalisées pendant 3 h. Ces températures ont été définies en fonction de la perte de masse observée en ATG. 200°C

correspond à la fin de la première étape de décomposition associée à la perte de l'eau absorbée dans la matrice. 350°C correspond à la fin de la deuxième étape de décomposition associée à la dégradation des groupements acétates et la déhydroxylation du polymère catalysé par la présence d'acide phosphorique. Enfin, 550°C correspond à la fin de la troisième étape de décomposition où ont lieu des réactions de scission de chaînes ou de cyclisation.

Pour comprendre le mécanisme de formation du char catalysé par l'APP et la sépiolite, une analyse infrarouge a été menée à la suite des traitements thermiques. Deux mélanges ont été testés ; à savoir, une combinaison APP (85%) avec sépiolite (15%) pour déterminer les interactions chimiques et physiques se produisant et la formulation PVA/APP17/SP3 pour évaluer les interactions de la matrice PVA avec l'APP et la sépiolite. Ces deux spectres sont présentés dans la Figure 86 et Figure 87.

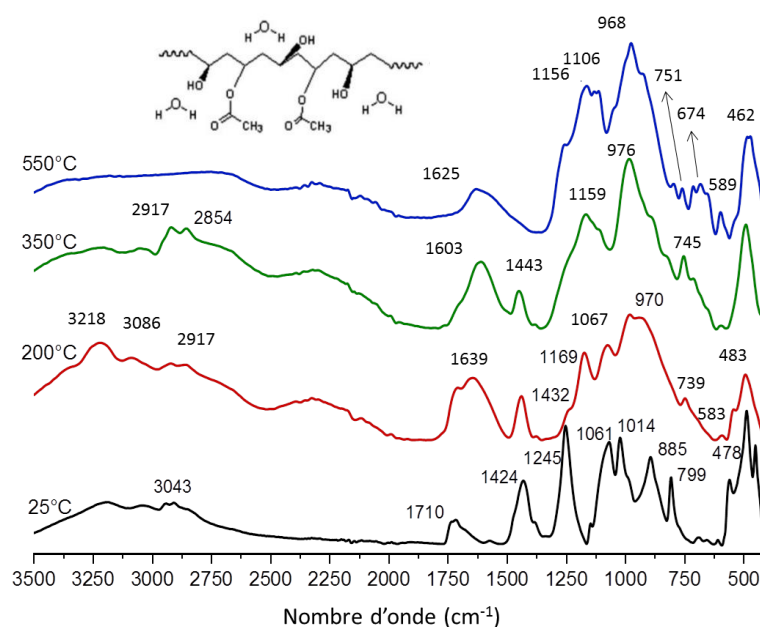


Figure 86 : Spectres ATR du PVA/APP17/S3 après traitement thermique au four à 25, 200, 350 et 550°C pendant 3h avec la formule du PVA.

À 25°C, les pics caractéristiques de la matrice PVA [133] sont le pic à 1710 cm⁻¹ caractéristique de l'élongation de la liaison C=O des groupements ester et le pic C-O à 1014 cm⁻¹ de l'élongation de la liaison alcool C-OH. Les pics à 2913, 2854, 1424 cm⁻¹ sont attribués à l'élongation des liaisons C-CH₂ de la chaîne du PVA, ainsi qu'au groupe acétate résiduel (C-O-CH₃) du fait de la forme partiellement hydrolysée du PVA. De plus, à 1061 cm⁻¹, on retrouve le pic d'élongation de la liaison C-O des groupements acétates résiduels. À 3218 cm⁻¹, on trouve un pic large caractéristique des groupements hydroxyles -OH. Un des pics caractéristiques de l'APP est le pic à 3043 cm⁻¹ qui est attribué à la vibration d'élongation de la liaison N-H du NH₄⁺. On s'attend à trouver le pic de la liaison P=O à 1245 cm⁻¹ et la liaison P-

O à 1061 cm^{-1} sauf que le spectre ATR du PVA seul (Annexe D) montre deux pics à 1241 et 1086 cm^{-1} qui sont attribués à la vibration de la liaison -OH et C-O de la liaison HC-OH. L'élongation de la liaison P-O-P est caractérisée par les pics 1014 cm^{-1} et 799 cm^{-1} [134] seulement à 1014 cm^{-1} se situe le pic d'élongation de la liaison C-OH de la matrice. Il est important de notifier que les pics entre 400 et 550 cm^{-1} sont caractéristiques du spectre ATR de l'APP. On constate un léger épaulement à 977 cm^{-1} que l'on peut attribuer à la liaison Si-OH de la sépiolite.

À 200°C , on note la disparition des pics à 799 , 1014 cm^{-1} qui pourrait caractériser la décomposition de l'APP et plus particulièrement de la liaison P-O-P, ce qui est en accord avec les ATG réalisées. Cependant, ces pics sont aussi associés aux liaisons hydroxyles du PVA. Il y a donc déhydroxylation partielle du PVA à cette isotherme confirmée par la présence d'un pic large à 3218 cm^{-1} caractéristique de la liaison -OH. On constate l'apparition d'un pic à 1639 cm^{-1} caractéristique de la liaison alcène insaturée C=C [135],[136] obtenue par déshydratation de la chaîne du PVA. On a donc présence de chaînes présentant des insaturations et des chaînes avec des hydroxyles ce qui est en accord avec le schéma de décomposition du PVA présenté dans la Figure 77. Or, dans le cas d'insaturations conjuguées, le pic à 1639 cm^{-1} devrait être présent vers 1500 cm^{-1} . Ce qui semble contredire le schéma de la Figure 77 à propos de la chaîne du PVA avec des insaturations conjuguées. De plus, on ne détecte pas la présence de cycle aromatique car le pic caractéristique se trouve vers 1590 cm^{-1} . L'APP correspondrait à la présence des liaisons P=O (léger épaulement à 1245 cm^{-1}) et P-O (décalage à 1067 cm^{-1}). Le pic à 970 cm^{-1} est attribué à la liaison Si-O de la sépiolite et reste constant jusqu'à 550°C [127].

À 350°C , la disparition du pic à 1067 cm^{-1} peut être associée à la rupture des groupements acétates du polymère. La disparition des pics à 1014 et 3218 cm^{-1} correspond à la déhydroxylation totale du PVA. L'apparition du pic vers 950 cm^{-1} pourrait correspondre à la formation de liaisons P-O-C dont la gamme de nombre d'onde est comprise entre 1088 - 920 cm^{-1} . L'hypothèse est que l'APP réagit entre 200 et 350°C avec le PVA.

À 550°C , les pics caractéristiques des liaisons C-CH₂ de la matrice ont disparu (2913 , 2854 , 1424 cm^{-1}). L'ATG du PVA seul a montré un faible résidu à 550°C . On retrouve le pic à 1625 cm^{-1} que l'on a attribué à la liaison C=C. Les pics à 885 , 968 cm^{-1} seraient attribués à l'élongation de la liaison P-O-P. Le pic à 1156 cm^{-1} pourrait être attribué à la liaison C-O-C [137].

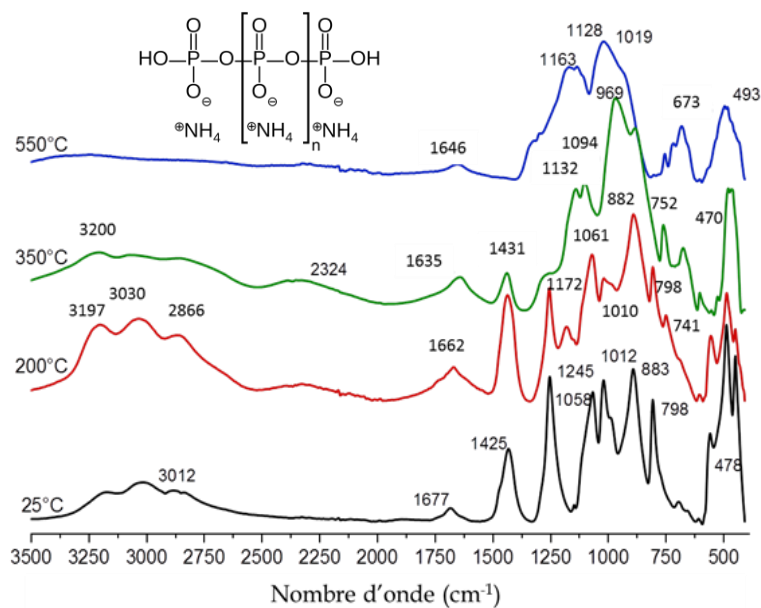


Figure 87 : Spectres ATR du mélange APP85/SP15 à 25, 200, 350 et 550°C après traitement thermique au four pendant 3h avec la formule semi-développée de l'APP.

À 25°C, les pics d'absorption typiques de l'APP sont 3197 cm⁻¹ (élongation symétrique), 1425 cm⁻¹ (déformation) pour la liaison NH₄⁺, 1245 cm⁻¹ pour la liaison P=O, 1058 cm⁻¹ pour le pic d'absorption de P-O (vibration symétrique), 1012 cm⁻¹ (vibration symétrique de PO₂ et PO₃), 883 cm⁻¹ (vibration asymétrique de P-O), 798 cm⁻¹ pour la liaison P-O-P. Dans le cas de la sépiolite, on retrouve les pics d'absorption à 1677 cm⁻¹ de la liaison -OH de l'eau zéolitique. Les pics d'élongation de la liaison Si-O dans le groupe Si-O-Si de la couche tétraédrique de la sépiolite serait à 1210 cm⁻¹ et 1015 cm⁻¹ [104]. Ces pics sont cachés par le signal des pics d'absorption de l'APP.

À 200°C, on observe un pic à 1172 cm⁻¹ que l'on retrouve dans les spectres de la Figure 87. Cependant, ce pic disparaît à 350°C. On note la présence des pics à 798 et 1010 cm⁻¹ caractéristiques de l'APP.

À 350°C, 4 pics d'absorptions sont présents à 1132, 1094, 969 et 752 cm⁻¹. Le pic à 969 cm⁻¹ serait attribué à l'élongation de la liaison P-O-P [138]. La diminution du pic d'absorption de la liaison P=O à 1244 cm⁻¹ correspondrait à la décomposition de l'APP. La disparition des pics à 2866 et 3030 cm⁻¹ confirme cette hypothèse. L'évolution du pic entre 1677 et 1635 cm⁻¹ entre 25 et 550°C pourrait être due à la libération par étape de l'eau zéolitique contenue dans les canaux de la sépiolite.

À 550°C, on a les pics à 1163, 1128, 1019, 745 et 673 cm⁻¹. Les pics à 1128, 745 et 673 cm⁻¹ seraient attribués à la liaison P-O ce qui indiquerait une très grande stabilité de l'APP à cette température.

3.3.4 Observation des résidus

3.3.4.1 Observation macroscopique des résidus

La Figure 88 montre les résidus des plaques après les tests au cône.

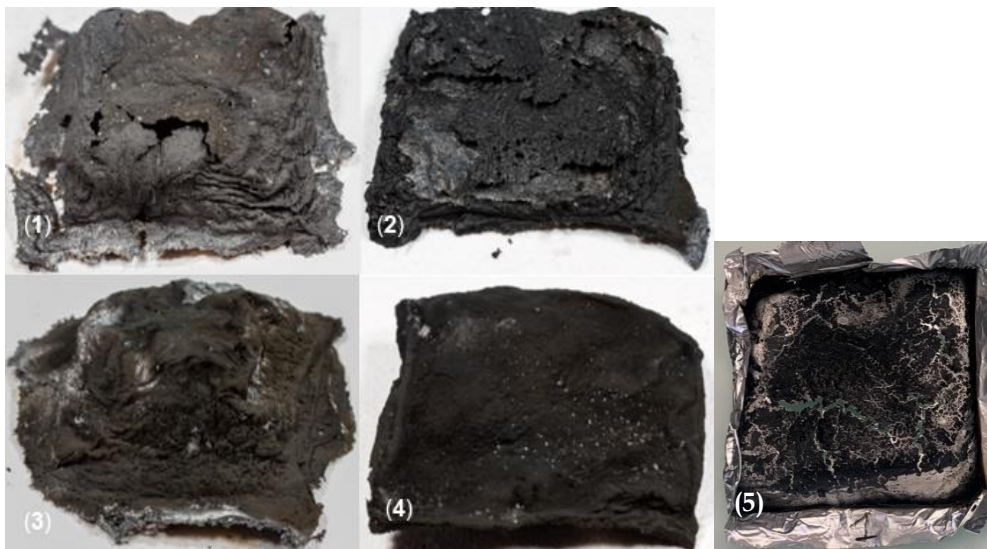


Figure 88 : Photographies des résidus des plaques PVA après les essais au cône calorimètre : (1) PVA/APP20, (2) PVA/APP19/SP1, (3) PVA/APP17/SP3, (4) PVA/APP15/SP5 et (5) PVA.

On observe que le PVA forme un faible résidu alors que le résidu PVA/APP20 a gonflé mais semble mince et fragile. Pour les autres formulations, les résidus sont plus cohésifs et plus homogène avec la formation d'une couche mince, plus résistante. On peut supposer que le développement de cette structure cohésive est capable de protéger le polymère en modifiant les transferts de chaleur et le transfert de gaz.

Pour évaluer l'efficacité de cette structure, des tests de résistance au feu ont été effectués en utilisant le cône calorimètre comme source de chaleur. Les résultats seront présentés dans la section suivante.

3.3.4.2 Observation microscopique des résidus

Une observation au MEB a été effectuée sur les résidus après les tests au cône calorimètre pour étudier leur microstructure. Les clichés des surfaces supérieures des résidus des plaques PVA/APP et PVA/APP/SP sont représentées sur la Figure 89.

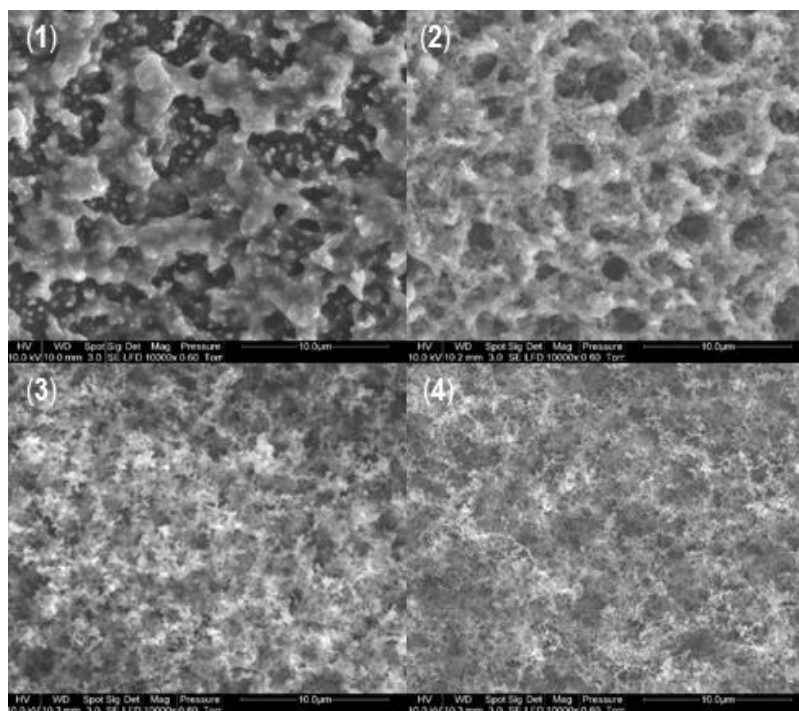


Figure 89 : Clichés MEB des résidus des plaques (1) PVA/APP20, (2) PVA/APP19/SP1, (3) PVA/APP17/SP3, (4) PVA/APP15/SP5 après tests au cône calorimètre pour un grossissement de 10 000.

Comme observé par Zhao et al [118], la morphologie de surface du PVA/APP20 semble inhomogène car elle se caractérise par une succession de couches. Le résidu de la plaque PVA/APP19/SP1 présente une multitude de trou répartie sur la surface, ce qui suggère une mauvaise cohésion du résidu. Alors que les résidus du PVA/APP17/SP3 et du PVA/APP15/SP5 semblent plus compacts et homogènes avec une structure plus fine. Duquesne et al. [139] ont suspecté que l'addition de talc et d'APP dans une matrice PP pouvait entraîner la formation de structures de phosphate magnésium et/ou de silico-phosphate qui affectaient les propriétés mécaniques de la couche de char formée.

A l'aide des analyses DRX, il a été mis en évidence que la réaction entre l'APP et la sépiolite a conduit à la formation d'une structure silico-phosphate ($\text{Si}_x\text{P}_y\text{O}_z$) supposée être responsable de la cohésion de la couche de char observée. L'incorporation de la sépiolite favorise le développement d'une couche compact qui pourrait limiter le transfert de chaleur et des substances volatiles inflammables à la surface pendant la combustion. Ces éléments expliqueraient l'amélioration du débit calorifique et du temps d'ignition observée dans la présentation des essais feu.

Pour vérifier cette hypothèse, des tests de résistance au feu ont été effectués sur un composite protégé par les revêtements à base de PVA en utilisant le cône comme source de chaleur.

4. Résistance au feu du complexe composite/revêtement PVA ignifugé

4.1 Introduction

Quand une face d'un matériau composite est exposée à une source de chaleur, le premier phénomène à prendre en compte est la conduction thermique. La vitesse d'échauffement du matériau est régie par le flux de chaleur incident et par la diffusivité thermique de la résine. Dans le cas de la résine polyester, la diffusivité thermique est faible ($0,168 \pm 0,04 \text{ mm}^2/\text{s}$ mesurée au XFA laser), ce qui engendre un fort gradient de température à travers le matériau. La compréhension de la conduction thermique dans les composites est complexe du fait du caractère anisotrope du matériau. Les propriétés thermiques dans le sens de l'épaisseur et parallèles aux fibres de verre ne sont pas équivalentes. La conductivité thermique de la matrice polyester est égale à $0,20 \text{ W/m.K}$ (mesure réalisée au laboratoire à l'aide d'un conductivimètre à plan chaud). De plus, les paramètres thermiques comme la conduction thermique et la chaleur spécifique dépendent de la température. On s'intéressera au gradient de température au sein du composite.

Dans un polymère, la résistance au feu dépend des paramètres thermiques de la matrice et de sa capacité à former un char lorsqu'elle se dégrade. Ce char présentera des propriétés différentes qui auront une influence sur la vitesse de conduction de la chaleur à travers le matériau (diffusivité thermique).

L'objectif de cette partie est de présenter la résistance au feu des formulations pour déterminer si le revêtement joue un rôle de protection thermique. Le revêtement doit permettre de réduire la vitesse de conduction de la chaleur dans le matériau composite lorsque que le matériau est soumis à une source de chaleur. La mise en œuvre des complexes composite/revêtement PVA a été décrite dans le chapitre II. Il s'agit dans cette partie de caractériser la diffusion de la chaleur à travers le revêtement ignifugé à l'aide d'essai au cône calorimètre en position verticale pour deux flux de 20 et 50 kW/m^2 .

4.2 Essai au cône calorimètre

La Figure 90 et le Tableau 35 présentent l'évolution de la température sur la face non exposée au cône radiant mesurée à l'aide d'un pyromètre infrarouge.

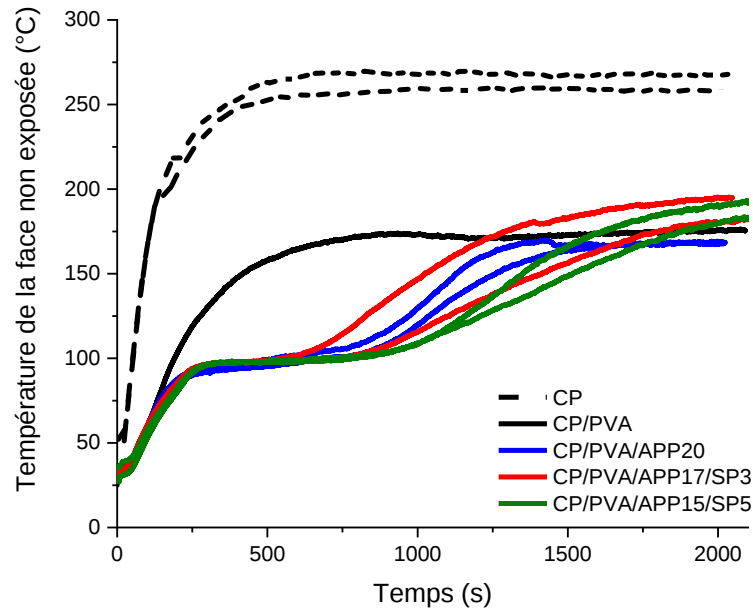


Figure 90 : Courbes de variation de température sur la face non exposée au cône calorimètre du composite revêtu pour un flux de 20 kW/m² mesurées avec un pyromètre infrarouge.

La courbe du composite (noté CP) est caractérisée par la présence d'une zone transitoire correspondant à l'échauffement du matériau et une zone stable où le gradient de température dans le matériau est homogène.

À 20 kW/m², la température à l'arrière du composite croît rapidement pour atteindre un état stable vers 260°C après 500 s. On peut observer que l'ajout du revêtement PVA sur le composite diminue considérablement la température maximale atteinte de 260°C à 176°C mais ne modifie pas la conduction de la chaleur à travers le composite. Les revêtements avec 20% d'APP entraînent l'apparition d'un plateau entre 250 et 750 s avec stabilisation de la température à 95°C, suivi d'une deuxième augmentation de la température atteignant environ 170°C après 2000 s. Pour la plaque CP/PVA/APP17/SP3, un premier plateau de température légèrement plus court est également observé alors que la température maximale est légèrement plus élevée vers 195°C. Au contraire, les échantillons CP/PVA/APP15/SP5 présentent un plateau plus long, de 250 à 850 s à 95°C. De plus, la température atteinte par l'échantillon après 2000 s est équivalente à celle des échantillons CP/PVA et CP/PVA/APP20. La présence d'un plateau à 100°C a déjà été observée dans la littérature sur des revêtements intumescents [140], [141]. On présume donc que ce phénomène serait dû au gonflement du revêtement qui isolerait le composite de la source de chaleur du cône. On peut également supposer que ce retard est dû à la formation d'une couche isolante qui limite la diffusion de la chaleur vers la face non exposée du composite. Il faut noter que l'échantillon de CP/PVA ne montre pas de plateau à 100 °C pour les flux de 20 et 50 kW/m². Or, pour un flux de chaleur de 20 kW/m², le résidu de

l'échantillon de CP/PVA présente une couche intumescence cohésive ; on suppose cependant que ce char est peu isolant thermiquement en absence de sépiolite et d'APP.

Les courbes de variation en température lors des essais au cône pour un flux de 50 kW/m² sont présentées dans la Figure 91.

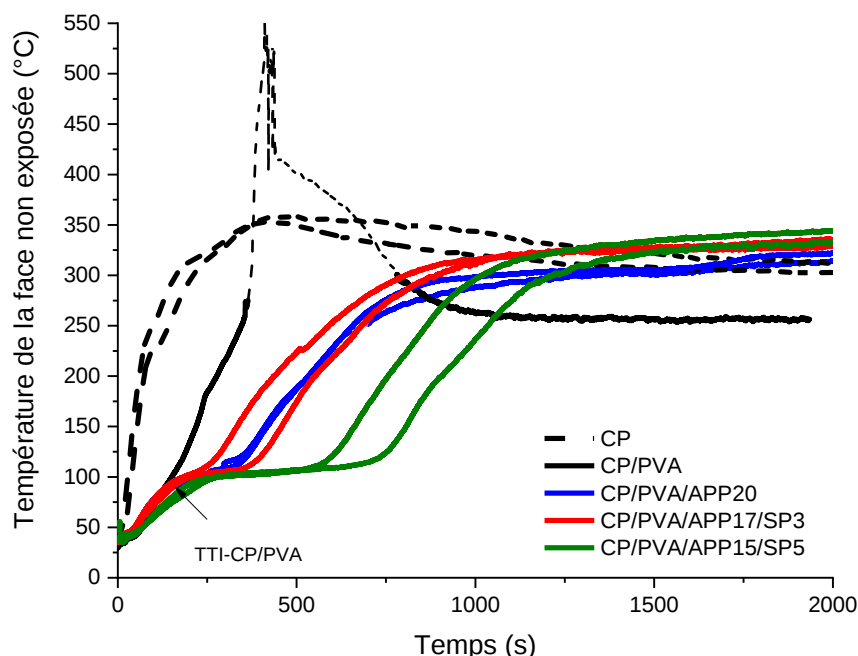


Figure 91 : Courbes de variation de température sur la face non exposée au cône calorimètre du composite revêtu pour un flux de 50 kW/m² mesurées avec un pyromètre infrarouge.

Les échantillons présentent un comportement similaire à la morphologie des courbes obtenue pour un flux de 20 kW/m², à l'exception de la formulation CP/PVA. La face non exposée du composite seul présente une température maximale (350°C) au bout de 500 s, puis atteint un plateau à environ 300°C. À 50 kW/m², en absence de flamme, la résine polyester atteint sa température de dégradation (mesurée à 307°C en ATG) provoquant la volatilisation de la matrice pour ne laisser que les fibres de verre. Ce qui engendre une baisse de la température mesurée en face arrière due à l'émissivité plus faible des fibres de verre qui va conduire à une diminution de la température en face arrière à partir de 500 s du fait de la mesure avec un pyromètre infrarouge.

Tableau 35 : Température de surface des faces non exposées des composites revêtus lors des essais au cône calorimètre à 20 kW/m² et 50 kW/m².

Composite revêtu (CP)	20 kW/m ² flux		50 kW/m ² flux			
	T _{MAX} (°C)	T _{final} (°C)	T _{MAX} (°C)	T _{final} (°C)	TTI (s)	TTF (s)
CP	263	263	353	301	-	-
CP/PVA	175	175	-	256	150	550
CP/PVA/APP20	168	168	329	298	1610	2050
CP/PVA/APP17/SP3	196	196	333	330	-	-
CP/PVA/APP15/SP5	169	169	345	330	-	-

La plaque CP/PVA atteint une température de l'ordre de 560°C en raison de l'auto-inflammation du polymère après 150 s. La forte élévation de la température (représentée par les lignes pointillées sur la Figure 91) entre 360 s et 780 s est considérée comme un artefact de mesure en raison de la présence d'une flamme sur la face non exposée. L'inflammation de l'échantillon CP/PVA a entraîné la dégradation complète de la matrice. Les échantillons de CP/PVA/APP20 se sont également enflammés après 1600 s, mais la flamme s'est limitée au revêtement de PVA/APP et n'a pas affecté la mesure de la face non exposée.

On peut remarquer que les composites protégés par des revêtements contenant de l'APP ou de l'APP/SP présentent un plateau à 100 °C, comme on l'a observé à 20 kW/m². Toutefois, ce plateau est plus court témoignant d'une vitesse de chauffage plus importante. On peut noter que pour les deux flux, le plateau à 100 °C pour les CP/PVA/APP15/SP5 est plus long que celui des CP/PVA/APP17/SP3 et CP/PVA/APP20. Les températures atteintes par les plaques CP/PVA/APP17/SP3 et CP/PVA/APP15/SP5 pour un flux de 50 kW/m² sont légèrement supérieures à celles de la plaque CP/PVA/APP20, mais elles n'ont pas subi d'auto-inflammation, ce qui indique une stabilité thermique supérieure due à la couche de char formée. Il semble que l'incorporation de 5% de sépiolite donne lieu à un effet seuil entraînant une amélioration de l'effet barrière thermique du revêtement.

Au bout de 2000 s, on constate que les plaques PVA avec APP et sépiolite ont une température en face arrière du composite plus élevée que la plaque composite seule pour le flux de 50kW/m². On peut expliquer ce phénomène par la différence d'émissivité entre la matrice et la fibre de verre.

De plus, on note que la présence des revêtements (avec APP et SP) a permis de protéger la matrice du composite d'une dégradation totale.

4.3 Observation du gonflement des revêtements pour un flux de 20 kW/m²

Il a pu être mis en évidence que les revêtements à base de sépiolite présentent une résistance au feu améliorée jusqu'à 1000 s. L'étude de la réaction au feu de ces revêtements a permis de constater la formation d'un char cohésif avec formation d'une structure silico-phosphate qui pourrait participer au ralentissement de la conduction thermique. Afin de comprendre la formation de cette couche barrière, des observations vidéo ont été pratiquées.

La Figure 92 est un agrandissement de la Figure 90 sur la plage de temps 0 à 1200 s afin d'observer la morphologie des courbes au début de la sollicitation thermique lors des essais au cône calorimètre. Pendant ces essais, des vidéos ont été réalisés et les clichés à des temps donnés sont représentés dans la Figure 93 et ces temps sont reportés dans la Figure 92.

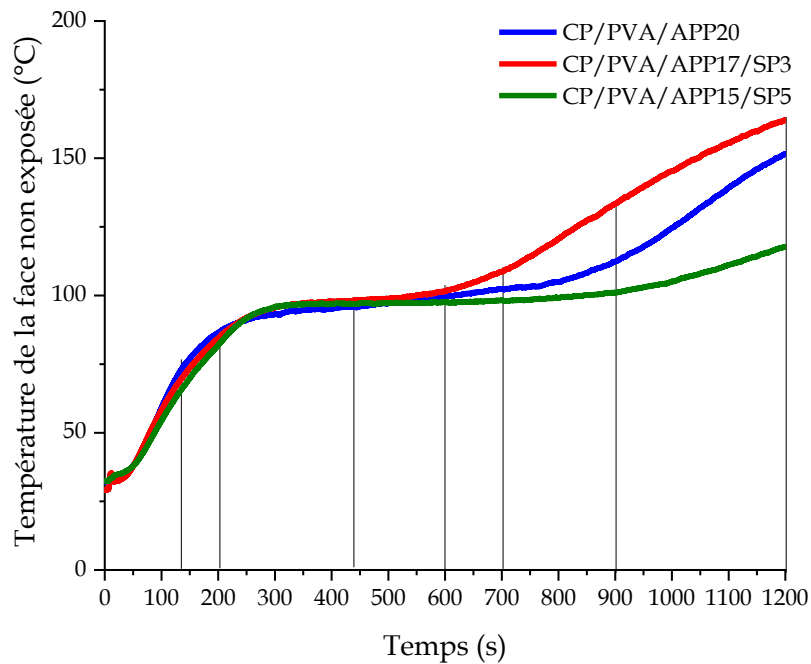


Figure 92 : Courbes de variations de température sur la face non exposée au cône calorimètre du composite revêtu pour un flux de 20 kW/m² entre 0 et 1200 s mesurées avec un pyromètre infrarouge.

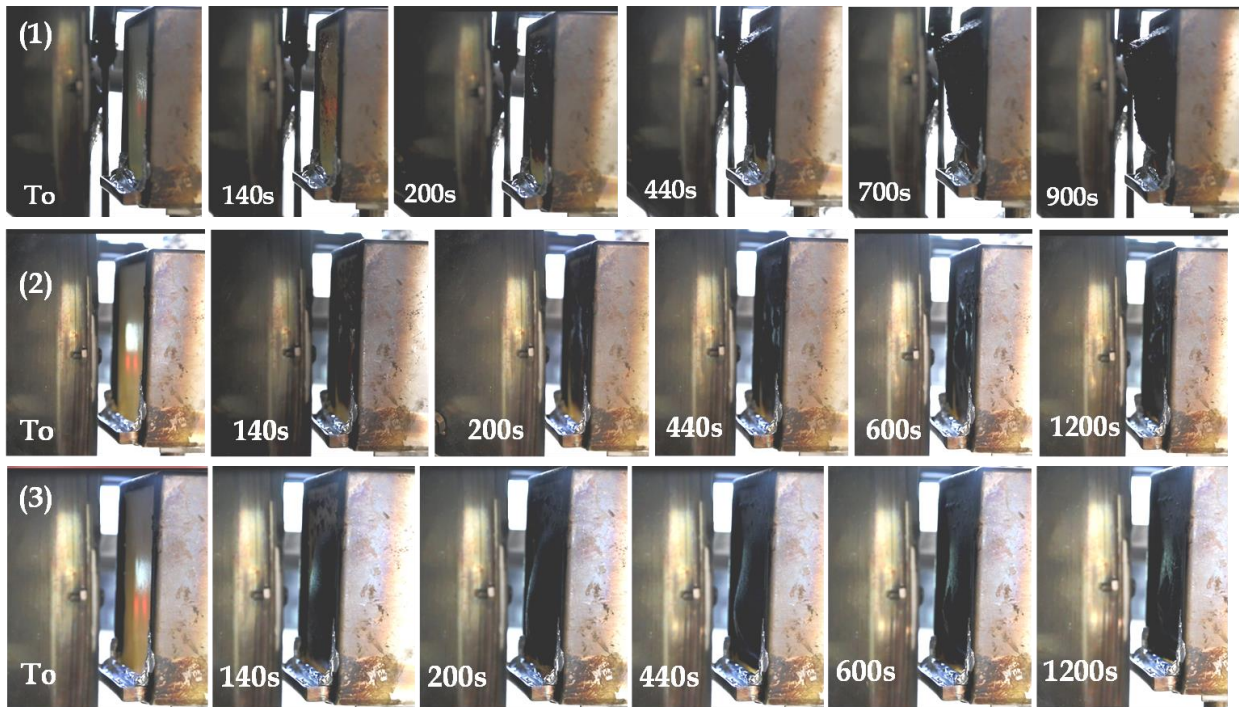


Figure 93 : Evolution de la face exposée pour le revêtement (1) CP/PVA/APP20, (2) CP/PVA/APP17/SP3 et (3) CP/PVA/APP15/SP5.

On constate au temps 140 s, un comportement déjà différent pour les trois revêtements : le revêtement de CP/PVA/APP20 s'échauffe et commence à buller mais ne présente pas encore de noircissement. À l'inverse, les plaques CP/PVA/APP/SP commencent à noircir et à gonfler, signe du début de la dégradation de la matrice PVA catalysée par la présence de l'APP. On peut également noter, un gonflement plus important pour le revêtement CP/PVA/APP15/SP5. Au vu de la température de la face non exposée, on ne note pas de différence significative vis-à-vis de la conduction thermique. Au bout de 200 s, le revêtement CP/PVA/APP20 commence à noircir et à gonfler à partir de 440 s. Le gonflement de la plaque CP/PVA/APP15/SP5 continue de croître jusqu'à 440 s avant de diminuer à nouveau après 600 s à cause d'une craquelure dans la couche de char. On constate que le gonflement de la plaque CP/PVA/APP17/SP3 est moins élevé et moins homogène.

Au bout de 1200 s, le gonflement du revêtement CP/PVA/APP20 est supérieur aux autres plaques. À ce stade, la température du composite en face arrière atteint 151°C pour la plaque CP/PVA/APP20, 164°C pour la plaque CP/PVA/APP17/SP3 et 118°C pour la plaque CP/PVA/APP15/SP5.

Ce qui semble indiquer que le retard de diffusivité thermique observé sur la face non exposée des composites revêtus pour les trois plaques ne serait pas seulement dû à la présence d'un

gonflement. Les charges et leur réactivité ont donc une influence significative sur la diffusion thermique de la couche.

Si on observe l'intérieur du résidu après une coupe transversale (Figure 94), on note pour toutes les formulations, une délamination du revêtement PVA qui crée une lame d'air entre le composite et la chaleur.

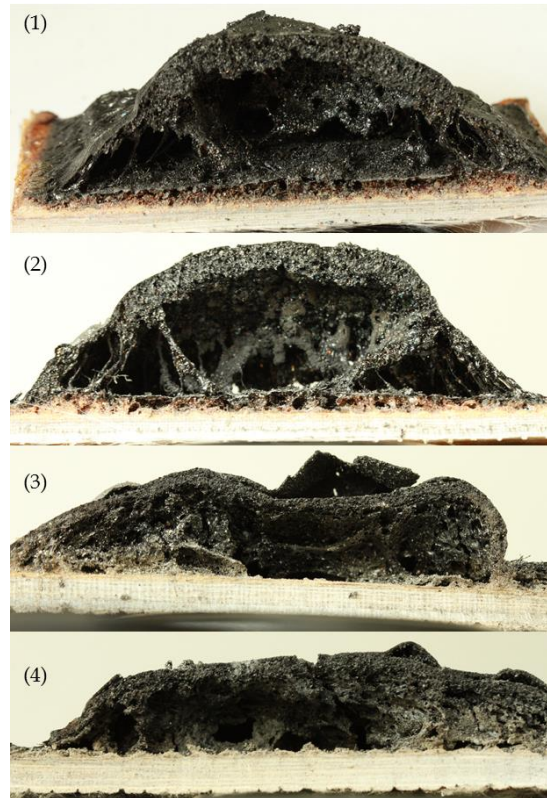


Figure 94 : Coupe transversale des résidus après essai à 20 kW/m² de (1) PVA, (2) PVA/APP20, (3) PVA/APP17/SP3, (4) PVA/APP15/SP5.

On peut ajouter à la discussion que la délamination de la couche PVA qui apparaît vers 200 s si on se réfère à la Figure 93, participe à la formation du plateau observé sur les Figure 90 et Figure 91.

4.4 Caractérisation du résidu après essai en résistance au feu

Pour comparer la structure des résidus en réaction au feu et en résistance au feu, des analyses DRX et MEB des résidus obtenus ont été effectuées.

4.4.1 Quantification des éléments atomiques dans le résidu du cône

L'analyse EDX a été réalisée sur les résidus après les essais de résistance au feu (Tableau 36). Les compositions ont donc été obtenues soit par analyse directe en surface du résidu, soit après broyage du résidu après les essais au cône à 50 kW/m².

Tableau 36 : Analyse quantitative par MEB de la surface des résidus (a) et des résidus écrasés (b) des revêtements sur composite après essai au cône calorimètre à 50 kW/m².

(a)							
Composition	%C	%O	%P	%Si	%Mg	%Na	%N
CP/PVA/APP20	14,7	53,1	29	-	-	2,7	Non détecté
CP/PVA/APP17/SP3	39,2	35,9	14,7	2,6	1,4	1,1	5
CP/PVA/APP15/SP5	24,4	42,6	16,6	9,1	2,6	1,4	3
(b)							
Composition	%C	%O	%P	%Si	%Mg	%Na	%N
CP/PVA/APP20	31,2	44,6	21,4	-	-	1,43	Non détecté
CP/PVA/APP17/SP3	39	36,9	16,7	3,2	0,93	0,83	2
CP/PVA/APP15/SP5	31,8	43,6	16,4	4,2	2,33	1,35	Non détecté

Contrairement aux données du Tableau 34, la proportion de carbone n'a pas augmenté entre les formulations SP3 et SP5 en termes de compositions atomiques des résidus PVA/APP20 obtenus après les essais au cône en réaction et en résistance au feu,. Le pourcentage de phosphore est équivalent entre la masse et la surface du résidu ; ceci met en évidence l'homogénéité de la composition du résidu lors de la formation de la couche intumescence. La présence d'azote dans le résidu indique un changement dans la dégradation du revêtement en l'absence de flamme. On peut conclure qu'une partie de l'ammoniac contenu dans l'APP est restée en phase condensée.

4.4.2 Analyse DRX du résidu

Les spectres DRX (Figure 95) des résidus des revêtements PVA/APP et PVA/APP/SP exposés à des flux de chaleur de 20 et 50 kW/m² montrent la présence de plusieurs phases cristallines.

Pour 20 kW/m², le composé $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ a été identifié pour les trois compositions à travers les pics principaux ($2\theta = 16,7^\circ, 23,7^\circ$ et $29,0^\circ$). Le pic de diffraction de la sépiolite ($2\theta = 7,3^\circ$) et les pics du composé $(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($2\theta = 16,0^\circ, 18,5^\circ$ et $24,5^\circ$) ont été observés pour les composites recouverts de PVA/APP17/SP3 et PVA/APP15/SP5. Les pics de diffraction du composé $((\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4)$ suggèrent que l'APP se décompose pour créer de l'acide phosphorique qui réagit ensuite avec la sépiolite pour former la phase cristalline $(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En outre, la présence du pic de diffraction de la sépiolite dans les résidus suggère qu'une partie de la sépiolite n'a pas réagi. La présence de sépiolite, n'ayant pas réagi dans le résidu, pourrait jouer un rôle dans la structuration de la couche de protection, entraînant une limitation du transfert de chaleur du revêtement au composite.

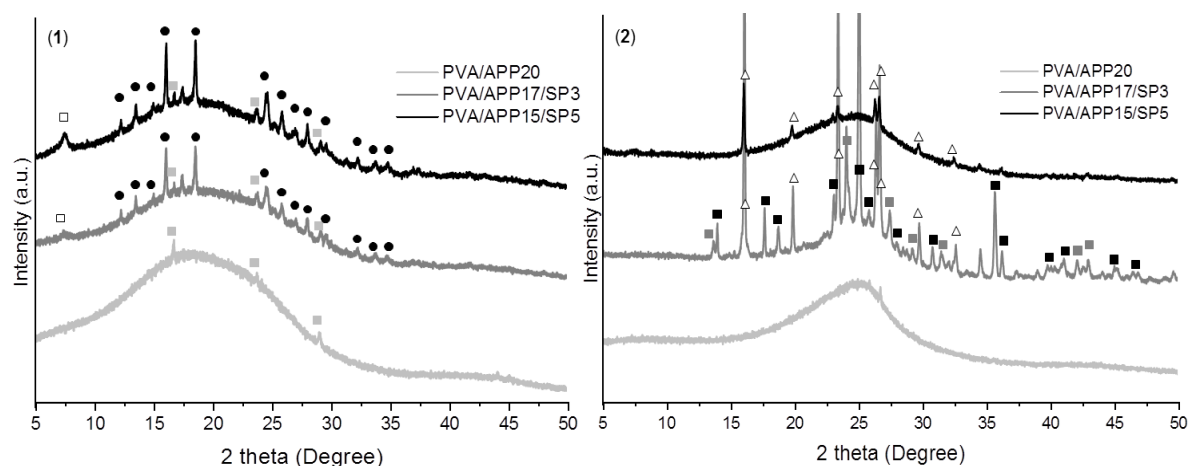


Figure 95 : Spectres DRX des revêtements PVA/APP20 et PVA/APP/SP après essai au cône pour des flux de (1) 20kW/m² and (2) 50 kW/m² ((□): sepiolite, (■): NaMg(PO₃)₃, (●): SiP₂O₇, (○): (NH₄)H₂PO₄, (●): (NH₄)₂MgH₄(P₂O₇)·2H₂O, (△): Si_xP_yO_z).

Pour un flux de 50 kW/m², les résidus du revêtement PVA/ APP20 présentent principalement une structure amorphe comme le prouve la bosse centrée autour de 25°. En outre, certains pics non définis dans les bases de données ($2\theta = 25,8^\circ$ et $26,7^\circ$) ont également été observés. Pour le résidu PVA/ APP17/SP3, les phases cristallines NaMg(PO₃)₃ (avec les pics principaux : $2\theta = 23,4^\circ$ et $25,0^\circ$), SiP₂O₇ ($2\theta = 24,0^\circ$ et $26,3^\circ$) et Si_xP_yO_z ($2\theta = 16,0^\circ$ et $19,3^\circ$) ont été identifiées alors que, pour le résidu CP/PVA/ APP15/SP5, seule la phase cristalline Si_xP_yO_z a été détectée. Les spectres DRX des résidus PVA/APP17/SP3 et PVA/APP15/SP5 sont comparables aux spectres obtenus sur le résidu après le test au cône présentés sur la Figure 83. Le spectre est cependant mieux défini dans le cas de la composition contenant 3% de sépiolite.

La comparaison entre les résidus PVA/ APP/SP et de PVA/ APP/SP après conditionnement au four dans la Figure 84 montre la formation des mêmes phases cristallines (NaMg(PO₃)₃, SiP₂O₇ et Si_xP_yO_z). Ce résultat signifie que le revêtement, lors des essais de résistance au feu à 50 kW/m², atteindrait au moins une température de 550 °C. L'absence des phases cristallines NaMg(PO₃)₃ et SiP₂O₇ dans le résidu PVA/ APP/SP après la réaction au feu (Figure 84) serait due à la présence de la flamme modifiant la température de surface du revêtement et les réactions de décomposition de la matrice et des charges.

4.4.3 Quantification du volume de char formé

Une photogrammétrie a été effectuée sur les résidus après les tests au cône pour estimer l'influence de l'APP et de la sépiolite sur l'intumescence du revêtement en termes de variation de volume. Les résidus obtenus à 20 kW/m² sont présentés sur la Figure 96 et les données dans le respectivement.

Tableau 37. Le résidu de CP/PVA présente une forte expansion volumique, même si aucun retardateur de flamme intumescent n'a été ajouté, ce qui donne un volume final de 117 cm³. Le gonflement du PVA serait dû à une viscosité appropriée du polymère à l'état fondu associée à la libération de gaz de décomposition provoquant l'intumescence de la couche.

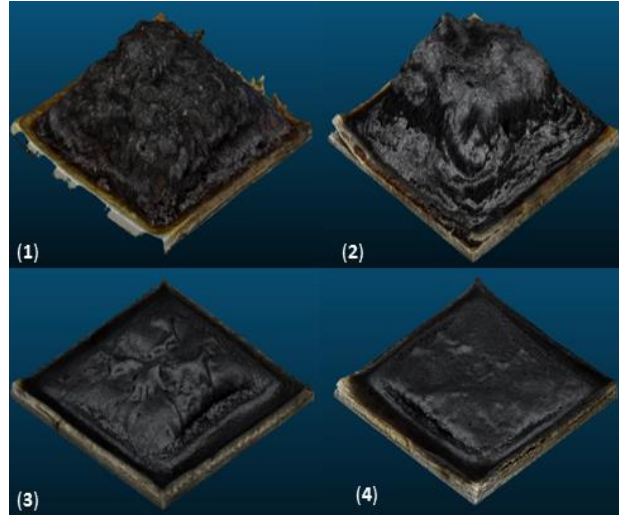


Figure 96 : Reconstitution en photogrammétrie des résidus en résistance au feu à 20 kW/m² des composites revêtus avec le revêtement (1) PVA, (2) PVA/APP20, (3) PVA/APP17/SP3, (4) PVA/APP15/SP5.

Le résidu de CP/PVA/APP20 présente un volume de 100 cm³. On peut noter que la couche de résidu était mince par rapport à celles des revêtements contenant de la sépiolite. L'ajout de 3 % et de 5 % de sépiolite entraîne une diminution de l'expansion avec des volumes de 55 et 30 cm³ respectivement.

Tableau 37 : Calcul du volume des résidus des revêtements PVA après un essai au cône à 20 kW/m² en utilisant la reconstruction par nuage de point avec le logiciel Agisoft Metashape.

Nomenclature	Volume (cm ³)
CP/PVA	117
CP/PVA/APP20	100 ± 7
CP/PVA/APP17/SP3	55 ± 4
CP/PVA/APP15/SP5	30 ± 8

Les résultats indiquent que l'ajout de sépiolite conduit à la formation d'une couche peu expansée et compacte.

La même tendance a été observée pour les résidus de CP/PVA/APP/SP obtenus après des essais à 50 kW/m². Les résidus sont présentés dans la Figure 97. Le volume des résidus n'a pas pu être évalué par photogrammétrie en raison d'un gonflement trop faible.

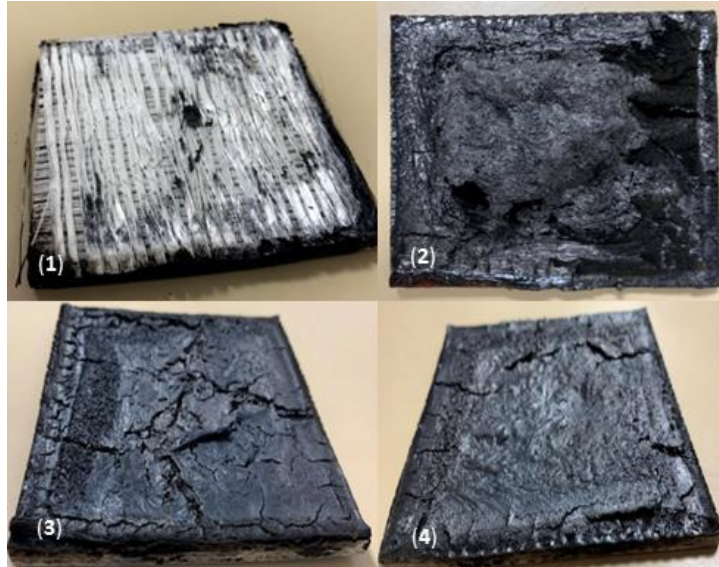


Figure 97 : Photographies des résidus sur composites après essai au cône calorimètre à 50 kW/m² : (1) CP/PVA, (2) CP/PVA/APP20, (3) CP/PVA/APP17/SP3, (4) CP/PVA/APP15/SP5.

Comme ce qui a été décrit dans la partie 4.2, le composite avec le revêtement PVA s'est enflammé, provoquant la combustion complète du revêtement puis de la résine du composite, ne laissant que les fibres de verre après l'essai. Comme on l'a observé sur la Figure 88, le résidu de CP/PVA/APP présente un faible gonflement lors des essais de réaction au feu. De plus, le résidu présente un caractère fragile et n'est pas très cohésif comme le montrent les observations au MEB de la Figure 89. L'utilisation des revêtements PVA/APP17/SP3 et PVA/APP15/SP5 a entraîné la formation d'un char cohésif, légèrement gonflé, présentant des fissures qui se sont formées lors du refroidissement des plaques après les essais. Ces chars constituent une protection pour la résine composite.

4.4.4 Etude de la re-radiation du char des plaques PVA/APP/SP

L'efficacité du revêtement contenant l'APP et la sépiolite comme bouclier thermique a été attribuée à la réactivité entre l'APP et le SP qui conduit à la formation d'une structure cristalline silico-phosphate, comme l'a démontré la DRX. Ces phases confèrent une cohésion à la couche limitant son gonflement mais améliore la protection du composite. En raison de sa grande stabilité thermique, la couche inorganique formée est susceptible d'atteindre une température plus élevée et donc la perte de chaleur par re-radiation sera plus importante selon la loi de Stefan-Boltzmann [142].

$$J = \varepsilon \sigma T_s^4 \quad \text{Equation 4.4.4-1}$$

Avec J (J/s.m²), l'énergie rayonnée par un corps, ε , l'émissivité, T_s (K), la température de surface et σ (5,67.10⁻⁸ J/s.m².K⁴), la constante de Stefan-Boltzmann. L'énergie rayonnée sera calculée

après 100 s d'exposition pour les revêtements afin d'estimer la chaleur dissipée par les différentes formulations. On considère arbitrairement l'émissivité égale à 0,9 pour les revêtements.

La re-radiation d'une couche de char a déjà été démontrée expérimentalement par Wu et al. [141] pour des polymères thermodurcissables à base nanocharges présentant peu de char. Ainsi, le stockage et la re-radiation par la couche de char retardent le transfert de chaleur vers la face arrière, ralentissant ainsi l'augmentation de la température. De plus, les nanoparticules à base de sépiolite demeurant inerte thermiquement au cours de l'essai, elles peuvent également jouer le rôle de barrière thermique en limitant la transmission de chaleur par accumulation à la surface [143].

Pour valider cette hypothèse, des essais supplémentaires au cône calorimètre ont été réalisés en position horizontale. Des plaques de composite revêtu ($7 \times 7 \text{ cm}^2$) CP/PVA, CP/PVA/APP et CP/PVA/APP/SP ont été placées sous le cône sous un flux de 50 kW/m^2 et des mesures à l'aide d'un pyromètre thermique ont été prises sur la surface exposée des échantillons. Pour chaque échantillon, deux essais ont été réalisés pour s'assurer de la reproductibilité des températures mesurées. Les courbes de la température de surface sont présentées dans la Figure 98 et les températures de surface sont présentées dans le Tableau 38.

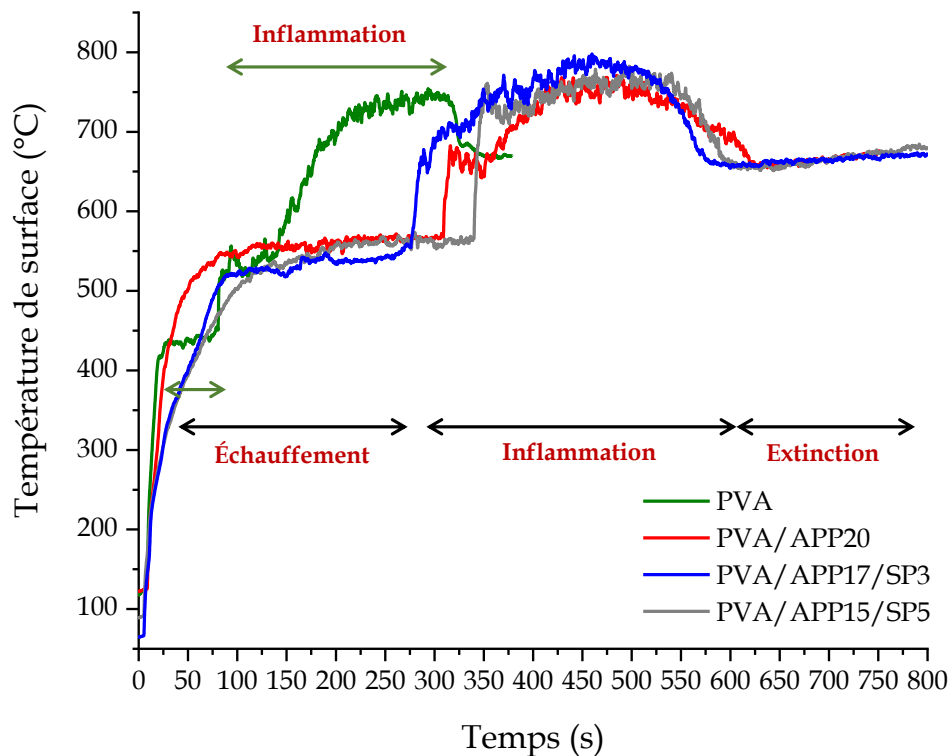


Figure 98 : Courbes de température de surface des revêtements PVA, PVA/APP20 et PVA/APP/SP pour un flux de 50 kW/m^2 mesurées à l'aide d'un pyromètre infrarouge.

Tableau 38 : Données de la température de surface des revêtements lors des essais au cône à 50 kW/m².

	Température du palier (°C)	Température maximum (°C)	Energie rayonnée après 100s (kW/m ²)	Temps d'auto-ignition (s)
PVA	459±8	749±1	25	94±20
PVA/APP20	565±7	774±8	27	373±94
PVA/APP17/SP3	546±16	787±10	25	203±103
PVA/APP15/SP5	562±8	775±7	27	327±18

On observe pour le revêtement PVA, une augmentation rapide de la température de surface avec la formation d'un court palier à 459°C qui correspond à l'échauffement de la couche. Par la suite, l'augmentation jusqu'à 749°C est due à l'auto-ignition de la matrice. Pour les revêtements PVA/APP20, on observe la même augmentation de la température jusqu'à atteindre un palier à 565°C de 100 à 325 s. Pour les revêtements PVA/APP/SP, la vitesse d'échauffement est réduite lors des 100 premières secondes. Ce qui indique un comportement thermique différent du fait de la présence de la sépiolite. Le deuxième palier pour les plaques PVA/APP/SP, observé à partir de 350 s, est dû également à l'auto-inflammation des revêtements. À partir de l'extinction des revêtements vers 600s, les résidus ont la même température de surface.

Ces résultats restent intéressants pour statuer sur l'auto-ignition différente entre PVA et les plaques PVA/APP et PVA/APP/SP. Le temps d'ignition est augmenté de 200s. Pour statuer de la capacité de re-radiation de la couche supérieure, cet essai n'est pas concluant.

5. Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre, des revêtements à base de PVA d'APP et de sépiolite ont été formulés et préparés. L'analyse de leur comportement au feu a révélé que l'ajout de nanoparticules de sépiolite conduisait à une augmentation du temps d'inflammation et une diminution drastique du pHRR. Un optimum de performance pour tous les paramètres de réaction au feu a été démontré pour 3% en masse de sépiolite avec une réduction du pHRR de 70%, du THR de 37% et une augmentation du TTI jusqu'à 65 s par rapport à la matrice PVA. Malgré une perte de stabilité thermique dans l'ATG avec une diminution de la température de décomposition initiale de 291°C à 243°C, le PVA/APP17/SP3 a montré la formation d'un résidu d'environ

28% à 700°C. De plus, une interaction sépiolite-APP dans la phase condensée a été mise en évidence, conduisant à la formation d'une phase cristalline dans le résidu qui n'a pas pu être identifié. Cette phase $\text{Si}_x\text{P}_y\text{O}_z$ a été mise en évidence dans les résidus des tests au cône calorimètre, indépendamment de la présence d'une flamme. Les couches de résidu sont plus cohésives car renforcées par cette phase inorganique. Sur les composites, les revêtements APP/SP permettent une augmentation de la résistance au feu attestée par un retard et un ralentissement de l'augmentation de la température sur la face non exposée. Le PVA/APP15/SP5 est le revêtement le plus performant qui permet de retarder l'échauffement de la face arrière de respectivement 2000 et 1250 s pour une exposition à un flux thermique de 20 et 50 kW/m². L'augmentation de la teneur en sépiolite dans le revêtement augmente l'effet de barrière thermique en retardant considérablement l'augmentation de la température de la face arrière du composite. L'effet retard a été attribué à un mécanisme de re-radiation de la surface dû à la présence de sépiolite mais n'a pas pu être mis en évidence par le test présenté. L'observation de la coupe du résidu a mis en évidence une délamination du revêtement pouvant expliquer le plateau observé à 200 s. De plus, la combinaison de l'APP et de la sépiolite dans le revêtement PVA a montré une bonne efficacité pour protéger le composite d'une dégradation thermique.

Chapitre V : Simulation numérique du comportement thermique de composites stratifiés

1. Introduction

La réaction au feu du composite avec plusieurs solutions ignifugeantes a été présentée dans les chapitres III et IV. Dans la chapitre IV, la combinaison de l'APP et de la sépiolite dans un revêtement à base de PVA a montré une bonne efficacité pour protéger le composite d'une dégradation thermique.

Le remplacement en construction naval de structure acier par des structures combustibles conduit à devoir se poser la question des conséquences sur le développement d'un incendie et plus particulièrement de la propagation de la chaleur à travers une paroi composite. En effet, l'objectif, dans un espace confiné, est de limiter la propagation du feu de zone en zone pour assurer l'évacuation des passagers du navire.

Des essais de résistance au feu à grande échelle représentent un coût très important pour un constructeur naval. De plus, ils sont le plus souvent réalisés pour valider ou bannir une solution, ce qui rend le processus long et coûteux pour aboutir à la certification d'un matériau. Cette action a motivé la réalisation d'une modélisation numérique en termes de résistance au feu en se basant sur des essais à moyenne échelle.

La simulation numérique est un outil qui présente une alternative avantageuse face à des expériences d'échelle moyenne à grande échelle qui sont coûteuses. Cependant, elle est dépendante des données d'entrées et des modèles implémentés, ce qui nécessite une comparaison numérique/expérimentale pour obtenir des résultats fiables. Pour atteindre une adéquation entre modèle et expériences, il est nécessaire de connaître finement la réaction et la résistance au feu du matériau modélisé. Ceci implique la détermination de paramètres physico-chimiques fortement dépendant de la température [44] qui sont déterminés avec des essais normalisés.

Ce projet a ainsi eu comme objectif d'apporter un développement à la fois sur la réaction au feu des composites par le test de solutions commerciales à l'échelle laboratoire mais également d'étudier la résistance au feu de ces solutions dans l'optique d'évaluer leur efficacité dans un essai normé. L'essai de résistance au feu à grande échelle (panneau de 2,44 m par 2,5 m) du FTP code [10] dans un four est un essai coûteux qui n'est pas réalisable à l'IMT Mines Alès.

Aussi, il a été décidé de mettre en place des essais au cône calorimètre réalisable à l'échelle laboratoire afin de déterminer les meilleures formulations potentiellement certifiables. Ces essais ont été par la suite simulés numériquement par la méthode des éléments finis pour rendre compte de la résistance au feu des plaques composites. Pour cela, le logiciel Comsol Multiphysics® a été utilisé dans le but de simuler en 3D des essais sur des plaques composites (sans et avec revêtement à base de PVA) lors d'une sollicitation au cône calorimètre à différents flux thermiques entre 10 kW/m², 20 kW/m² et 50 kW/m². L'hypothèse de départ a été de se placer à des flux thermiques calibrés faibles (10-20 kW/m²) afin d'éviter la dégradation de la matrice du composite [41] et se limiter à un problème de transfert thermique. La prise en compte de la dégradation a été nécessaire dans une seconde étape pour rendre compte de l'essai à 50 kW/m². On s'intéressera à la résistance au feu du composite stratifié et plus particulièrement à son rôle d'isolant thermique avec des essais expérimentaux au cône calorimètre en position verticale. L'étude de la fiabilité du modèle se base pour le stratifié sur la perte de masse et la température de la face non exposée au flux thermique.

Ensuite, il a été envisagé de simuler le comportement au feu du revêtement poly(vinyle alcool) (PVA) présenté et caractérisé dans le chapitre IV en utilisant le même modèle. Dans le cas de ce revêtement thermoplastique simulé seul, on s'intéressera à son comportement en réaction au feu lors d'essais expérimentaux en position horizontale. En effet, les essais en position verticale sur le PVA seul ne sont pas envisageables du fait de sa perte de tenue mécanique avec la température au cours de l'essai. Pour valider les paramètres implémentés, le débit calorifique et la perte de masse ont été utilisés. Cette étude n'étant qu'une étape préliminaire à une étude plus approfondie ultérieure, elle sera présentée et discutée pour faire état des perspectives liées à sa simulation. Les deux types d'essais ont fait l'objet d'une implémentation des conditions aux limites, adaptées à chaque configuration, qui seront détaillées dans le § 2.3 de ce chapitre.

La simulation présentée est une première approche se basant sur le modèle de Statler et Guta [55], [56], fonction des bilans de chaleur et de masse au sein de domaine. Ce modèle a été choisi car il prend en compte la formation d'un char à la surface du matériau, ce qui pourra s'avérer utile pour certains matériaux traités cette thèse. Dans l'article cité [4], ce modèle prédit la courbe de débit calorifique mesurée au cône calorimètre pour un polymère thermoplastique charbonnant, le polycarbonate. Un tel modèle permet de mieux comprendre les phénomènes impliqués lors de la dégradation thermique et la combustion d'un matériau polymère.

2. Simulation du test au cône calorimètre

Lors d'un essai au cône calorimètre, le flux radiatif émis par le cône chauffe le matériau (plaque verticale) ce qui aboutit à l'apparition de plusieurs phénomènes en phase gazeuse et en phase condensée. Lorsque la source de chaleur extérieure est appliquée, les processus physiques mis en jeu dans un matériau polymère sont :

- L'échauffement du polymère qui dépend des propriétés thermiques du polymère telles que sa conductivité thermique (k en $W/m.K$), sa diffusivité thermique (α en m^2/s) et sa capacité thermique massique (C_p en $J/kg.K$).
- La dégradation thermique qui conduit à la rupture de liaisons au sein du polymère et à la formation de molécules organiques volatiles de masse faibles. Un front de pyrolyse couplé au flux de chaleur se déplace de la surface vers le cœur du composite. Les gaz volatils résultant de cette scission migrent librement vers la surface. La décomposition endothermique de la matrice se poursuit jusqu'à ce que le front de pyrolyse atteigne la face arrière non exposée du stratifié. La formation d'un résidu solide (char) peut également être observée.
- La combustion : le polymère se dégrade en libérant des espèces volatiles qui réagissent avec l'oxygène atmosphérique dans une réaction exothermique, cette réaction produit une flamme. La majorité de l'énergie de combustion de la flamme est perdue dans l'environnement mais une fraction est renvoyée à la surface du polymère par convection et rayonnement. Les plaques composites ne s'auto-enflamment pas au cours des essais en résistance au feu tandis que le revêtement PVA seul s'auto-enflamme vers 50 s en absence d'igniteur pour une irradiance de 50 kW/m^2 .

Dans cette simulation, seules les principales réactions seront prises en compte et sont appliquées séparément pour le composite (résine/fibre de verre) et le PVA :

- La pyrolyse de la matrice (résine et PVA) ;
- Le transport de gaz de pyrolyse de sa création à sa libération à l'interface polymère (résine ou PVA) / air ;
- La conduction thermique donnant lieu à un échauffement des deux matériaux ;
- La formation d'un char est prise en compte pour la résine polyester tandis que pour le PVA la diminution de l'épaisseur au cours de l'essai est implémentée. On notera que dans le cas du stratifié, une épaisseur initiale de char de $10 \mu m$ est implémentée pour

faciliter la simulation d'une croissance du char à l'aide d'un maillage mobile décrit dans le § 5 de ce chapitre ;

- Le rayonnement de la flamme en surface est pris en compte dans le cas du PVA.

Du fait de la géométrie du cône calorimètre en position verticale, la mise en place de l'igniteur n'est pas possible. Les essais de résistance au feu se déroulent donc en absence de flamme puisque les conditions d'auto-inflammation ne sont pas atteintes. Par contre, le rayonnement de la flamme sera pris en compte pour la simulation du comportement du revêtement PVA puisque, dans ce cas, les essais ont été réalisés en position horizontale avec igniteur et les matériaux se sont enflammés.

2.1 Géométrie de l'échantillon

Pour définir les conditions aux limites de la simulation au cône calorimètre, nous devons décrire les conditions de l'essai et le positionnement du matériau.

Premièrement, les échantillons du cône sont des plaques parallélépipédiques de petites tailles ($100 \times 100 \times 3,7 \text{ mm}^3$), ce qui pose la question des effets de bord. C'est d'autant plus le cas lorsque l'épaisseur de l'échantillon n'est plus négligeable. En effet, les transferts thermiques (par conduction, convection et rayonnement) et la libération des gaz de pyrolyse par diffusion à ces interfaces ne sont plus forcément négligeables face aux phénomènes sur les faces principales. Les plaques composites sont placées dans un porte échantillon métallique qui les maintient en position verticale sans isolation des arrêtes avec de la laine de roche. Pour les simulations, les échanges radiatifs sur les arrêtes du matériau sont considérés.

Pour les essais en position horizontale pour l'étude de la réaction au feu du revêtement PVA, les plaques de polymère ($100 \times 100 \times 2,55 \text{ mm}^3$) sont maintenues par une feuille en aluminium avec un isolant thermique (laine de roche) sous cette feuille. Dans la simulation, cette condition est traduite par la condition isolation thermique sur la face non exposée, aucun transfert par échange convectif ou radiatif n'est considéré.

2.2 Géométrie du cône radiant

Puisque la simulation numérique se base sur des essais expérimentaux au cône calorimètre, il est important de prendre en compte la géométrie cône tronquée de la résistance chauffante pour se rapprocher des conditions des essais. En effet, le flux thermique transmis par le cône radiant du fait de sa géométrie n'est pas uniforme sur la surface des échantillons.

La Figure 99 présente un schéma du cône radiant et de l'éprouvette avec les données implémentées.

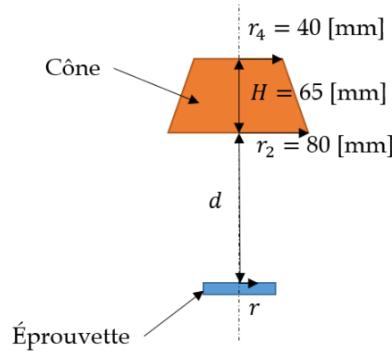


Figure 99 : Représentation schématique du cône calorimètre et notation

Wilson et al. [144] ont étudié la répartition du flux sur la surface et l'ont traduit selon l'équation suivante :

$$\varphi_{Cone}(r) = \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{1 + \left(\frac{d}{r}\right)^2 - \left(\frac{r_2}{r}\right)^2}{\sqrt{\left(1 + \left(\frac{d}{r}\right)^2 + \left(\frac{r_2}{r}\right)^2\right)^2 - 4\left(\frac{r_2}{r}\right)^2}} \right) - \left(1 - \frac{1 + \left(\frac{d+H}{r}\right)^2 - \left(\frac{r_4}{r}\right)^2}{\sqrt{\left(1 + \left(\frac{d+H}{r}\right)^2 + \left(\frac{r_4}{r}\right)^2\right)^2 - 4\left(\frac{r_4}{r}\right)^2}} \right) \right] \varepsilon_{Cone} \sigma T^4$$

Equation 2.2-1

Avec r la distance à l'axe du cône calorimètre, d (28 [mm]) la distance entre l'éprouvette et la base du cône calorimètre, r_2 le rayon de la base du cône calorimètre, r_4 le rayon de la troncation du cône calorimètre, H la hauteur du cône calorimètre et ε_{Cone} l'émissivité du cône calorimètre (estimé par les auteurs à 0,99±0,01[144]).

La géométrie conique du cône radiant engendre une répartition inhomogène du flux sur la surface de l'échantillon conduisant à des effets de bord où le flux est moins élevé. La Figure 100 montre que les iso-flux expérimentaux ne sont pas parfaitement circulaires, cela peut être dû à l'appareil de mesure utilisé par Wilson et al [144].

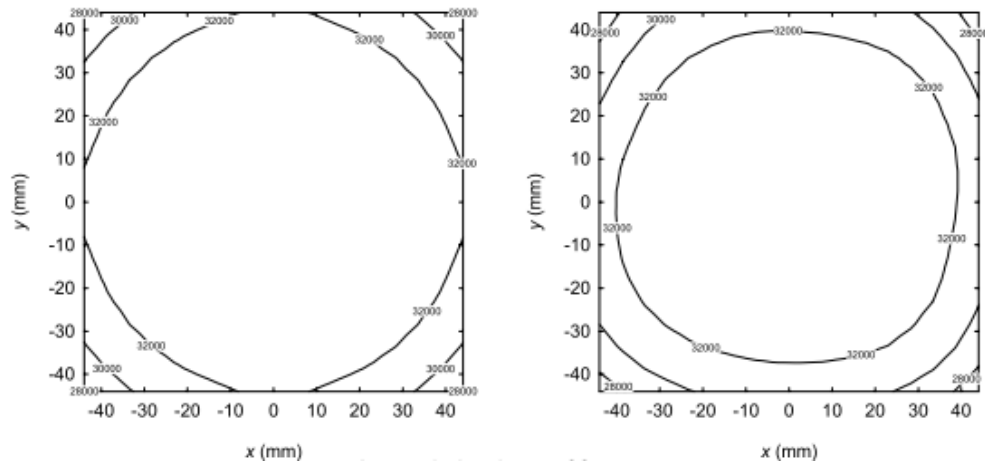


Figure 100 : Distribution de l'irradiance du cône calorimètre sur la surface de l'échantillon avec les isolignes de flux exprimées en W/m^2 . A gauche, les résultats théoriques et à droite les résultats expérimentaux extrait de Wilson et al [144].

Les auteurs ont mis en évidence par mesure et à l'aide du modèle que l'écart de flux entre le centre de l'éprouvette et les bords était de l'ordre de 2,6% [144], alors, qu'entre le centre et les coins de l'éprouvette, l'écart sur le flux atteint 15,9% [144]. La distribution numérique sur la Figure 101 implémentée dans la simulation met en évidence un écart de l'ordre de 25%. La distribution expérimentale de l'éclairement du cône calorimètre de l'IMT Mines Alès n'a pas été évaluée. Nous supposons qu'elle peut être correctement décrite par l'équation de Wilson et al.

La Figure 101 montre les résultats de l'implémentation de l'équation du modèle de Wilson sous Comsol® pour un flux incident de 20 et 50 kW/m^2 sur la plaque composite stratifié simulée.

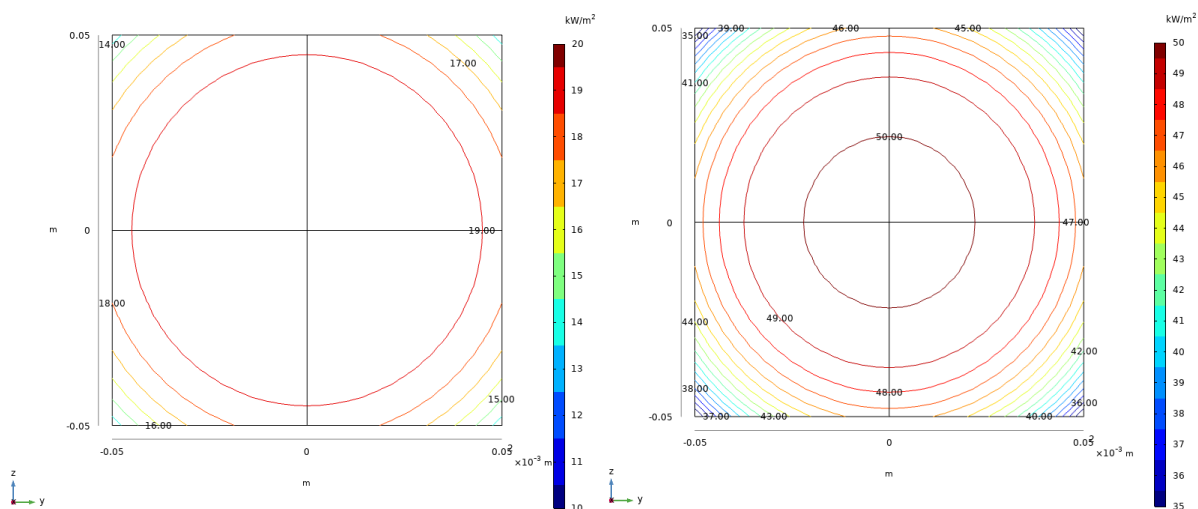


Figure 101 : Distribution numérique de l'irradiance du cône calorimètre à la surface de la plaque composite stratifié simulée pour 20 kW/m^2 ($T=561^{\circ}C$) et 50 kW/m^2 ($T=777^{\circ}C$).

On observe une répartition différente entre 20 kW/m² et 50 kW/m², les iso-flux étant moins resserrés pour des flux faibles (plus faible gradient).

2.3 Echanges convectifs et radiatifs

A l'instant 0, toutes les surfaces sont définies à 30°C avec une émissivité égale à 0,85 choisie d'après la littérature [145]. Pour les essais en position verticale, on considère que l'échauffement du matériau est provoqué par un flux de chaleur (q'') sur l'une des faces normales à l'axe x (face avant). Par ailleurs, les deux faces selon x (faces avant et arrière) (faces latérales) subissent des pertes radiatives (q_r'') et convectives (q_c''). Les surfaces normales aux axes y et z sont soumises uniquement à des échanges radiatifs (Figure 102).

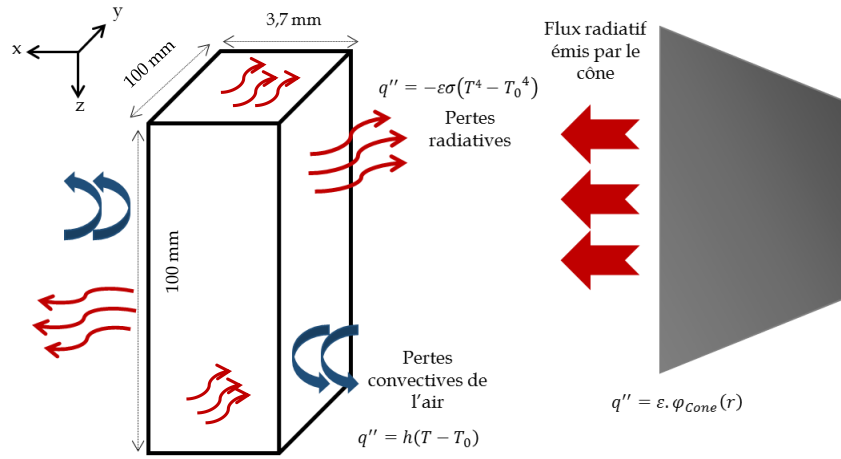


Figure 102 : Schéma des conditions aux limites pour la simulation numérique du composite stratifié.

Le bilan de chaleur ($\varphi_{surface}$) sur la face exposée de l'échantillon s'écrit donc :

$$\varphi_{surface} = \varepsilon \cdot \varphi_{Cone}(r) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) - h(T - T_0)$$

Equation 2.3-1

Avec $\varphi_{Cone}(r)$, l'irradiance non homogène du cône, ε , l'émissivité du matériau fixée à 0,85 pour le composite stratifié, σ , la constante de Stephan-Boltzmann et T , la température à l'instant t , T_0 la température initiale et h , le coefficient d'échange convectif.

Sur la face exposée, le débit d'extraction d'air du cône calorimètre est de 24 L/s, cependant, l'influence de la convection forcée engendrée n'a pas été évaluée. L'hypothèse a été de considérer un coefficient d'échange convectif de 12.

S'agissant de la face non exposée, on considère cette face comme subissant une convection naturelle sur paroi verticale dans le cas du composite stratifié. En effet, cette face est protégée

de la convection forcée par les parois du porte-échantillon. La perte de chaleur engendrée est calculée par :

$$\varphi = S h (T_{ext} - T)$$

Equation 2.3-2

avec S , aire de la surface de contact air/solide, T , la température de surface de l'échantillon, T_{ext} , la température ambiante fixée à 30°C. La pression étant fixée à la pression atmosphérique.

De plus, h est déterminée selon le nombre de Rayleigh tel que :

$$h = \frac{\lambda_{air}}{L} \left(0,68 + \frac{0,67 Ra^{1/4}}{\left(1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{9/16} \right)^{4/9}} \right) \text{ si } Ra \leq 10^9 \quad h = \frac{\lambda_{air}}{L} \left(0,825 + \frac{0,387 Ra^{1/6}}{\left(1 + \left(\frac{0,492\lambda}{\mu Cp_a} \right)^{9/16} \right)^{8/27}} \right)^2 \text{ si } Ra > 10^9$$

Equation 2.3-3

avec L , la largeur de la plaque modélisée, λ_{air} , la conductivité thermique de l'air, Ra , le nombre de Rayleigh et Pr , le nombre de Prandtl, μ , la viscosité dynamique de l'air et Cp_a , capacité massique de l'air.

La géométrie parallélépipédique des matériaux simulée, la prise en compte des effets de bord et la sollicitation circulaire du flux sur la surface oblige la simulation à être définie sur un espace 3D.

Un ensemble d'hypothèses ont été admises définissant les limites de cette étude :

- La dilatation et la contraction thermique ne sont pas considérées ;
- Le délaminage, les endommagements mécaniques, la formation de porosité au cours de la simulation ne sont pas considérés ;
- Les transports en phase liquide (convection) ne sont pas pris en compte ;
- Le processus de pyrolyse est décrit par des réactions cinétiques d'Arrhenius du 1^{er} ordre ;
- La thermo-oxydation n'est pas prise en compte ;
- La chaleur « re-radiée » à la surface par la flamme est prise en compte pour le PVA ;
- Les matériaux sont considérés homogènes ;
- Pour le composite stratifié, la conductivité thermique est considérée comme isotrope transverse ;

- Le transport des gaz dans les matériaux dépendant du coefficient de diffusion est considéré comme isotrope. Il a été défini comme dépendant de la température suivant une loi d'Arrhenius de 1^{er} ordre ;
- La porosité inhérente à la dégradation thermique n'est pas prise en compte par le modèle numérique.

À partir de ces hypothèses et des conditions aux limites présentées précédemment, un ensemble d'équations thermo-physiques ont été implémentées dans Comsol®.

3. Loi d'évolution thermo-chimique appliquées au composite et au revêtement PVA

La modélisation s'intéresse aux transferts de chaleur au sein d'un matériau équivalent homogène représentant soit le composite stratifié soit le PVA.

La simulation présentée s'inspire des travaux de Statler et Gupta [55],[56] décrits dans le chapitre I. Pour simuler les transferts de chaleur au cône calorimètre, des équations différentielles de transfert de masse et de chaleur peuvent être utilisées pour décrire la réaction de pyrolyse et le profil de température au sein des matériaux. Or, ces phénomènes étant couplés, une solution analytique n'est pas possible alors qu'une solution numérique peut être trouvée. Le §3 de ce chapitre développe les équations permettant de décrire le transfert de chaleur et de masse au sein d'un matériau lorsqu'il est soumis à un essai au cône calorimètre. Les variables étudiées dans ces lois d'évolutions sont la concentration en polymère, la concentration en gaz et la température.

Dans le cas du stratifié, pour simuler les différents phénomènes, deux domaines étant affectés par la température ont été définis (Figure 103) : une zone de composite et une zone de char (d'épaisseur à $t = 0$ fixée à 10 μm).

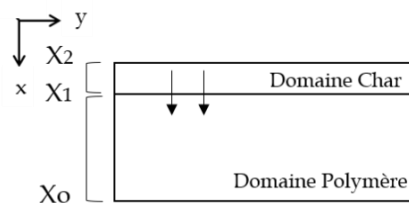


Figure 103 : Schéma 2D des deux domaines considérés dans la simulation numérique de la résistance au feu du composite stratifié avec croissance du char.

Le modèle prend aussi en compte la pyrolyse et la formation de char qui est induite par la réaction chimique suivante :



Equation 3-1

Lors de la pyrolyse, le polymère se transforme en gaz et en char avec k , la vitesse de la réaction et α , la fraction de gaz formée. Cependant, la dégradation de la résine par thermo-oxydation n'est pas considérée.

3.1 Prise en compte du transfert de masse

Les conditions initiales pour chaque domaine sont :

Tableau 39 : Conditions initiales à $t=0$ et $T=30^\circ\text{C}$.

à $X_1, t=0$	Polymère	Condition de flux à X_0	Char	Condition de flux à X_2
c_p	$c_p = \rho_p$	Flux nul	$c_p=0$	Flux nul
c_g	$c_g = 0$	Flux nul	$c_g = 0$	$c_g = 0$
T	30°C	Flux nul	30°C	Flux défini à la partie 3.2.3

La température est fixée à 30°C correspondant à la température de la pièce lors de la campagne d'essai.

3.1.1 Décomposition du polymère

Durant la pyrolyse, la masse de polymère (m_p) est consommée en gaz et char, cette réaction peut être modélisé par :

$$\frac{\partial m_p}{\partial t} = -k_o m_p$$

Equation 3.1.1-1

avec m_p , la masse du polymère en kg et k_o , le coefficient de vitesse de pyrolyse en s^{-1} .

Malgré la consommation du polymère au cours de la dégradation thermique, la frontière X_1 reste fixe. Pour la simulation, le domaine polymère (X_0 à X_1) est considéré à volume constant avec évolution de la concentration en polymère et en gaz au cours de l'essai. On peut réécrire l'équation de l'évolution de la concentration de polymère par :

$$\frac{\partial c_p}{\partial t} = -k(T) c_p \text{ avec } k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Equation 3.1.1-2

avec C_p , la concentration en polymère, $k(T)$, le coefficient de vitesse de pyrolyse et T , la température. La cinétique de la réaction de pyrolyse est décrite par une loi d'Arrhenius du 1^{er} ordre. Les paramètres A et E_a sont déterminés en analyse thermogravimétrique, les résultats sont exposés dans l'annexe A.

3.1.2 Réaction de transformation du polymère en gaz et char

Lors de la réaction de transformation considérée du polymère en gaz et char, la loi de conservation de la masse conduit à la relation suivante :

$$\alpha k(T) c_p = \frac{\partial c_G}{\partial t} + \text{div} (-D_{G/P} \text{grad } c_G)$$

Equation 3.1.2-1

avec c_G , la concentration en gaz, $D_{G/P}$, le coefficient de diffusion du gaz dans le milieu polymère, $k(T)$, le coefficient de vitesse de pyrolyse et α , la fraction massique de gaz produit.

Quand les gaz de dégradation sont produits pendant la pyrolyse du polymère dans la zone de pyrolyse, ils diffusent au sein du char pour atteindre l'interface char/air.

La loi de conservation de la masse dans le domaine char est décrit par :

$$\frac{\partial c_G}{\partial t} + \text{div} (-D_{G/C} \text{grad } c_G) = 0$$

Equation 3.1.2-2

avec $D_{G/C}$, le coefficient de diffusion du gaz dans le milieu char.

On prend comme hypothèse une diffusion selon les deux directions portées par l'axe x , les gaz peuvent s'échapper par la face avant mais également par la face arrière. Les gaz sont susceptibles de migrer vers le centre du matériau (Figure 104).

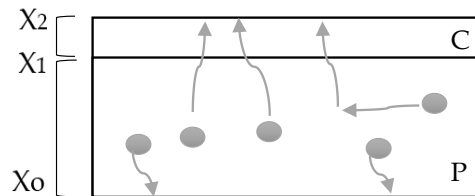


Figure 104 : Diffusion des gaz de dégradation du polymère à l'interface char/air.

3.2 Prise en compte du transfert de chaleur

3.2.1 Au sein du polymère

Le transfert de chaleur est principalement régi par la conduction thermique au sein du matériau. La réaction de décomposition du polymère est considérée comme un puits de chaleur dépendant de la température et du temps.

$$\rho_P c_{p_P} \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(-\lambda_P \text{grad } T) = -\Delta H_{dec} k(T) c_P$$

Equation 3.2.1-1

Avec ρ_P la masse volumique du polymère, c_{p_P} la capacité thermique massique du polymère, λ_P la conductivité thermique du polymère et ΔH_{dec} l'enthalpie de décomposition du polymère. $k(t)$ est le coefficient de vitesse de pyrolyse exprimé en fonction d'une loi d'Arrhenius du 1^{er} ordre.

Le transfert de chaleur dépend des paramètres thermiques du matériau et du processus endothermique provoqué par la décomposition du polymère par pyrolyse.

3.2.2 Au sein du char (cas du composite stratifié)

Dans le char, le transfert de chaleur est régi seulement par la conduction dans ce milieu dégradé selon l'équation :

$$\rho_C c_{p_C} \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(-\lambda_C \text{grad } T) = 0$$

Equation 3.2.2-1

Avec ρ_C la masse volumique du char, c_{p_C} la capacité thermique massique du char et λ_C la conductivité thermique du char.

3.2.3 Perte de chaleur à l'interface polymère-air

Dans le cas du PVA, le bilan de chaleur à la surface du polymère fait apparaître des flux entrants dans le matériau qui correspondent au flux radiatif émis par le cône et à la fraction de flux émis la flamme et reçue à la surface du matériau et des flux sortants (pertes) qui correspondent au flux radiatif émis par la surface, au flux convectif de l'air et à la chaleur évacuée par les gaz de décomposition.

$$\begin{aligned} \varphi = & \varepsilon \cdot \varphi_{cone}(r) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) - h(T - T_0) + \phi \Delta H_{com} (-D_{G/P} \cdot \text{grad } c_G|_{surface}) \\ & - c_{p_G} (T - T_0) (-D_{G/P} \cdot \text{grad } c_G|_{surface}) \end{aligned}$$

Equation 3.2.3-2

Avec $\varphi_{Cone}(r)$, la densité de flux radiatif émise par le cône calorimètre, ε , l'émissivité de surface du polymère, h , le coefficient d'échange convectif, T_0 , la température de l'air dans la pièce, c_G , la concentration en gaz, $D_{G/P}$, le coefficient de diffusion du gaz dans le polymère ϕ , la fraction de chaleur reçue par la surface et émise par la combustion et ΔH_{com} , l'enthalpie de combustion des gaz.

3.2.4 Perte de chaleur à l'interface char-air (cas du composite)

Dans le cas où un char est formé à la surface du matériau, le bilan énergétique à l'interface char/air s'écrit :

$$\varphi = \varepsilon \cdot \varphi_{Cone}(r) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) - h(T - T_0) - cp_G(T - T_0)(-D_{G/C} \cdot \text{grad } c_G|_{surf})$$

Equation 3.2.4-1

Avec $\varphi_{Cone}(r)$, la densité de flux radiatif émise par le cône calorimètre, T_0 , la température de l'air dans la pièce, $D_{G/C}$, le coefficient de diffusion du gaz dans le char, cp_G , la capacité thermique massique du gaz.

3.3 Physique de croissance du char (cas du composite stratifié)

Dans le cas du composite stratifié, il a été considéré qu'une couche de char se formait à la surface du matériau. Nous avons fait l'hypothèse que la croissance de la couche de char était pilotée par la décomposition du polymère. On considère les paramètres du char constants (masse volumique, conductivité thermique, capacité thermique massique). On ne prend pas en compte la porosité ni le gradient de concentration du char dans l'épaisseur. Par ailleurs, la masse volumique du polymère est considérée également constante.

Pour décrire la croissance du char, un maillage mobile a été mis en place sur Comsol®. Le déplacement du maillage s'effectue suivant la direction normale à la surface exposée et avec une vitesse définie à partir du débit de gaz de pyrolyse. La croissance du char étant considérée à la surface supérieure du char préalablement défini à 10 μm .

Ainsi à l'interface polymère/char, on définit la densité de débit massique de gaz en $\text{kg}/\text{m}^2.\text{s}$ par :

$$-D_{G/C} \cdot \text{grad } c_G|_{\text{Interface}}$$

Equation 3.3-1

En multipliant par la surface de l'échantillon (L est la largeur de l'éprouvette du cône en m), on obtient le débit massique de gaz en kg/s :

$$\frac{\partial m_G}{\partial t} = -L^2 \cdot D_{G/C} \cdot \text{grad } c_G|_{\text{Interface}}$$

Equation 3.3-2

En se basant sur la réaction de l'équation 3.3-1 concernant la transformation du polymère en char et gaz selon la fraction de gaz formée α , on peut écrire le débit massique de la formation de char en kg.s^{-1} :

$$\frac{\partial m_C}{\partial t} = \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{\partial m_G}{\partial t} = -\frac{1-\alpha}{\alpha} L^2 \cdot D_{G/C} \cdot \text{grad } c_G|_{\text{Interface}}$$

Equation 3.3-3

En prenant la masse volumique du char (ρ_C en kg/m^3) constante et x , l'épaisseur du char en m, on a la vitesse de croissance du char en m/s :

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_C}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho_C L^2 x) = \rho_C L^2 \frac{\partial x}{\partial t} \\ \frac{\partial x}{\partial t} &= -\frac{1-\alpha}{\alpha \cdot \rho_C} D_{G/C} \cdot \text{grad } c_G|_{\text{Interface}} \end{aligned}$$

Equation 3.3-4

3.4 Diminution de l'épaisseur du PVA au cours de la pyrolyse et de la combustion

Dans le cas du PVA, il a été considéré qu'il y avait une consommation progressive du polymère au cours de la pyrolyse et de la combustion. Ainsi un raisonnement analogue à celui mené pour la croissance du char a été utilisé pour décrire la diminution d'épaisseur de l'échantillon. On suppose également que la masse volumique du polymère est constante avec les bilans de masse suivant :

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_P}{\partial t} + \frac{\partial m_G}{\partial t} + \frac{\partial m_C}{\partial t} &= 0 \\ \frac{\partial m_P}{\partial t} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial m_G}{\partial t} &= 0 \end{aligned}$$

Equation 3.4-1

La vitesse de décroissance du polymère en m/s s'écrit :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{\alpha \cdot \rho_P} D_{G/P} \cdot \text{grad } c_G|_{\text{Surface}}$$

Equation 3.4-2

Pour définir ces vitesses de croissance ou décroissance des matériaux dans Comsol Multiphysics®, l'opérateur de couplage « extrusion générale » a été utilisé.

3.5 Détermination du débit calorifique (HRR) du cône calorimètre

Pour obtenir le débit calorifique à la frontière polymère/air, on intègre sur la surface la combustion des gaz diffusés à la surface par l'équation :

$$\text{HRR} = \frac{1}{L^2} \int_{\text{Surface}} \Delta H_{\text{com}} (-D_{G/P} \cdot \text{grad } c_G|_{\text{Surface}})$$

Equation 3.5-1

Avec L, la largeur de l'éprouvette en m.

3.6 Constantes et variables définies dans Comsol®

Les constantes et les variables définies dans Comsol® sont résumés dans le Tableau 40 et le Tableau 41.

Tableau 40 : Constantes définies dans Comsol Multiphysics®.

Constantes	Valeurs	Unités
T_{cone}	429/561/610/651/777 (flux respectivement 10, 20, 25, 30 et 55 kW/m²)	°C
T_{initiale}	30	°C
R	8,314	J/mol.K
σ	5,670374x10 ⁸	W/m ² .K ⁴
e_{char} (composite stratifié)	10	µm

Tableau 41 : Variables définies dans Comsol Multiphysics®.

Variable	Equations	Unités	Description
c_P	$\text{cm}_P * 1$ [kg/mol]	mol/m ³	Concentration massique de polymère
c_G	$\text{cm}_G * 1$ [kg/mol]	mol/m ³	Concentration massique de gaz
Q_{deg}	$-C_{pG}(T - T_0)(-D_{G/P} \cdot \text{grad } c_G _{\text{Surface}})$	W/m ²	Chaleur évacuée par le gaz
Q_{dec}	$-\Delta H_{\text{dec}} k(T) c_P$	W/m ³	Chaleur consommée par la dégradation du polymère
D_{pol}	$-k(T) \text{cm}_P$	mol/m ³ .s	Consommation du polymère
D_{gaz}	$\alpha k(T) \text{cm}_P$	mol/m ³ .s	Production de gaz

4. Caractérisation des paramètres physiques du composite et du revêtement PVA

Le résultat d'une simulation est très fortement dépendant des paramètres d'entrées et des paramètres physiques des matériaux modélisés. La caractérisation des paramètres thermiques du composite est complexe du fait de la structure du composite.

Une hypothèse forte du modèle est l'absence de variation des paramètres thermo-chimiques avec la température sauf dans le cas de la capacité massique thermique. En effet, les paramètres sont caractérisés à température ambiante.

4.1 Comportement thermo-chimique et thermo-physique homogénéisé

Pour simuler le comportement d'un composite, il est important de prendre en compte sa structure hétérogène. Cette hétérogénéité peut être décrite notamment par les fractions volumiques des constituants, leur géométrie et leur orientation.

Le composite caractérisé dans cette étude est toujours une résine polyester avec des fibres de verre. La fraction volumique des fibres du matériau vaut $\phi_f = 0.518$. Le matériau composite est un assemblage complexe de résine et de fibre de verre qu'il est difficile de représenter numériquement. Aussi, une première hypothèse simplificatrice a consisté à considérer le composite comme un matériau macro-homogène dont les propriétés peuvent être déduites de celles de ces constituants (la matrice polyester et le renfort fibre de verre). À travers divers moyens de caractérisations expérimentaux comme l'ATG, le diffusivimètre XFA flash, le pycnomètre, mais aussi avec différentes données issues de la littérature, les propriétés du composite étudié ont été établies en utilisant des lois d'homogénéisation. Des valeurs issues de la littérature ou de mesures expérimentales ont été modifiées pour « fitter » au mieux les mesures de températures expérimentales ou le débit calorifique. Cependant, les valeurs choisies sont représentatives des écarts de données de la littérature.

4.2 Détermination des paramètres thermiques du composite

4.2.1 Propriétés physiques

Il a été vu dans le chapitre bibliographique I en section 3.3, les différentes méthodes d'homogénéisation des propriétés thermiques pour un matériau composite à l'état vierge.

Les valeurs de conductivités thermiques expérimentales sont celles du composite à l'état vierge. En effet, la caractérisation de la conductivité thermique dans des états dégradés est

difficilement réalisable expérimentalement, notamment lorsque l'état du matériau s'approche de celui des fibres nues à cause de la perte de tenue mécanique entre la matrice et les fibres. De plus, les caractérisations expérimentales de conductivité dans différents états de dégradations intermédiaires en fonction de la température ne sont pas réalisables par des méthodes classiques car il faudrait tenir compte de l'avancement de la réaction.

Rappelons que la conductivité thermique longitudinale du composite (k_L) est définie par une loi de mélange classique qui pondère la valeur de chaque constituant par la fraction volumique associée.

$$k_L = (1 - X_f)k_m + X_f k_f$$

Equation 4.2.1-1

X_f , k_m et k_f font références respectivement à la fraction volumique des fibres et la conductivité thermique des fibres de verre ainsi que la conductivité thermique de la matrice.

La conductivité thermique transverse est approximée par la relation suivante :

$$k_T = \frac{k_m k_f}{k_m X_f + k_f (1 - X_f)}$$

Equation 4.2.1-2

La valeur du C_p est déterminée par l'équation suivante :

$$C_p = f \cdot C_{pm}(T) + (1 - f) \cdot C_{pc}(T)$$

Equation 4.2.1-3

avec C_{pm} et C_{pc} les capacités calorifiques de la matrice et du char, et f , la fraction volumique de fibre.

Les données calculées dans le Tableau 42 sont obtenues avec l'équation suivante :

$$k = \alpha_T \cdot \rho \cdot C_p$$

Equation 4.2.1-4

Dans le cas de capacité thermique massique, la valeur est indépendante de la présence de fibre.

Tableau 42 : Paramètres thermiques implémentés dans la simulation numérique, déterminés expérimentalement, ou trouvés dans la littérature [x].

	Résine polyester	Fibre de verre	Composite
λ [W/m.K]	$0,12 \pm 0,02$	1,0 [121]	Calculé sens normal : 0,22 Calculé sens transverse : 0,57
ρ [kg/m ³]	$1192 \pm 0,004$	2600 [121]	Calculé : 1926 Mesuré : $1938 \pm 0,008$
C_p [J/kg.K]	1200 (L) Mesuré : 1030 ± 50	830 [121]	Calculé : 955 Variation selon [44]
α_T [mm ² /s] calculée à partir de l'équation 4.2.1-4	0,0833	0,452	0,12 Mesuré : $0,168 \pm 0,04$
Epaisseur (m)	-	-	3,7

La valeur de la porosité ouverte du composite mesurée au pycnomètre à hélium à l'état vierge est de l'ordre de 1%.

La variation de la chaleur thermique massique avec la température a été implémentée en se basant sur l'étude de Henderson [44] selon l'équation $0.26 + 2.60 \cdot 10^{-4} * T$. La variation linéaire a été implémentée entre 25°C et 600°C.

4.2.2 Lois cinétiques de dégradation par pyrolyse

La Figure 105 donne la perte de masse de la résine polyester à 10°C/min sous azote. La dégradation en atmosphère inerte est caractérisée par une étape principale de perte de masse que l'on associe à la réaction de pyrolyse.

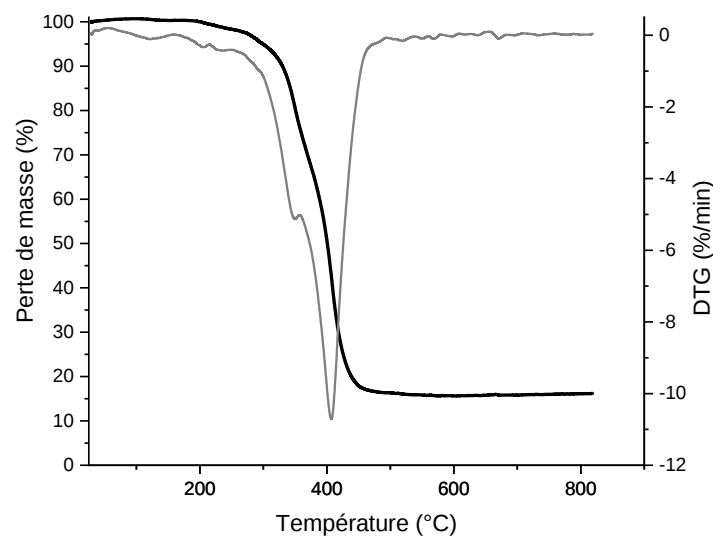
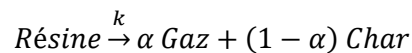


Figure 105 : Courbes de perte de masse et DTG de la résine polyester à 10°C/min en atmosphère N₂.

Pour simuler la cinétique de la réaction de pyrolyse telle que :



Equation 4.2.2-1

On rappelle que α est la fraction de gaz produit pendant la réaction de pyrolyse, pour le composite $\alpha = 0,98$.

La cinétique de la réaction de pyrolyse est décrite par une loi d'Arrhenius déterminée par la méthode de Kissinger présentée dans l'Annexe A.

Tableau 43 : Paramètres d'Arrhenius considérés pour la pyrolyse du composite polyester/verre.

Réaction de pyrolyse	Données implémentées	Valeurs mesurées
A [1/s]	5×10^{16}	7×10^{16}
Ea [kJ/mol]	225	259
n	1	1
α	0,98	0,98

4.2.3 Chaleurs de la réaction de pyrolyse de la matrice polyester

Des mesures d'analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur des échantillons de résine polyester de 25 à 900°C à 10°C/min sous oxygène. Une mesure de la chaleur dégagée en analyse thermique différentielle (ATD) lors de la réaction de pyrolyse est obtenue à l'aide de thermocouples placés sous les creusets. Par intégration du pic de chaleur entre 400 et 600°C, l'énergie produite par pyrolyse par quantité de masse de matériau est obtenue. La valeur mesurée est 0,4 kJ/g. Cette valeur est discutable puisqu'elle est très faible si l'on compare avec des données de la littérature pour des matrices polymères thermoplastiques [146], les valeurs se situant plutôt entre 0,8 et 2,5 kJ/g.

Tableau 44 : Mesure de la chaleur de réaction de pyrolyse de la résine polyester avec trois méthodes de caractérisation : ATD, PCFC, Bombe calorimétrique.

Méthode de caractérisation	Mesure de la chaleur de réaction de pyrolyse de la résine polyester [kJ/g]
ATD	$0,4 \pm 0,1$
Mesure de l'énergie de combustion de la résine polyester [kJ/g]	
PCFC	$25,9 \pm 0,1$
Bombe calorimétrique	$31,65 \pm 0,04$

Les écarts observés sur l'énergie de combustion peuvent s'expliquer par la différence de principe de mesure entre PCFC et bombe calorimétrique. Le PCFC prend en compte l'oxydation des gaz de pyrolyse puisqu'ils sont amenés lors de l'essai dans une chambre de combustion à 900°C. Cependant, la combustion peut ne pas être complète, notamment si un résidu se forme lors de la pyrolyse. Aussi, l'analyse avec la bombe calorimétrique rend compte d'une chaleur de réaction de thermo-oxydation complète qui est en accord avec le fait que la valeur est la plus élevée.

Dans le cadre de la simulation de la résistance au feu du composite stratifié, aucune flamme n'est présente pendant les essais par conséquent, seule la valeur de la réaction de pyrolyse est implémentée. Cette valeur sera prise comme ordre de grandeur de la réaction de pyrolyse et sera étudiée en termes de sensibilité.

4.2.4 Capacité thermique massique des gaz de dégradation par pyrolyse

Pour cette simulation, le mélange gazeux lors de la dégradation de la résine polyester n'a pas été investigué. Le mélange gazeux déterminé par pyrolyse GC-MS est principalement composé d' H_2O , CO_2 , CO , de pentanal ($CH_3(CH_2)_3CHO$), de toluène, de styrène et d'anhydride phthalique [35]. Dans cette étude, un gaz de pyrolyse modèle a été choisi, à savoir le méthane. La variation de sa capacité calorifique en fonction de la température jusqu'à 530°C a été implémentée en se basant sur des données de la littérature [147]. Biaisé a évalué la variation de la capacité thermique massique en fonction de la température d'un mélange gazeux issu de la pyrolyse d'un composite époxy/fibre de carbone [148]. La comparaison des résultats est présentée dans la Figure 106.

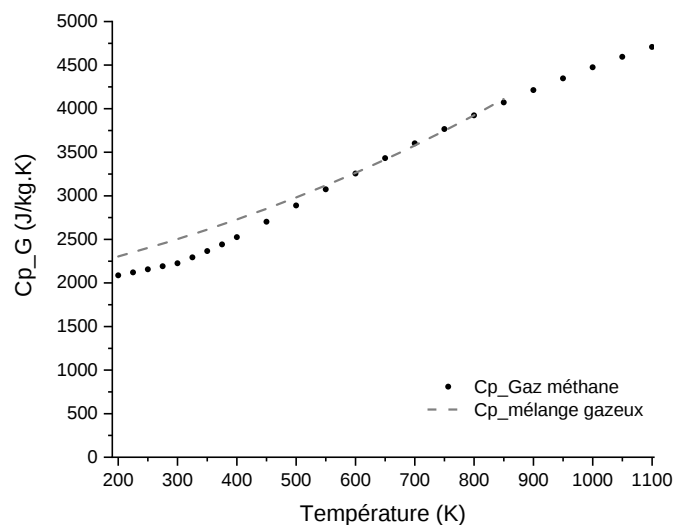


Figure 106 : Capacité thermique massique du gaz méthane comparé au Cp du mélange gazeux de pyrolyse d'un composite résine époxy/fibre de carbone [147],[148].

Les valeurs données par la référence [147] ont été interpolées par une fonction linéaire entre 200 et 1100 K. On constate un écart entre les deux courbes pour des températures comprises entre 200 et 500 K. Cette équation a été jugée pertinente pour avoir une bonne adéquation avec la capacité massique du mélange gazeux produit par la matrice polyester.

4.2.5 Propriétés physiques du char issu de la pyrolyse de la résine polyester

Ces propriétés sont difficiles à caractériser du fait du caractère peu cohésif du char formé par la résine. Des valeurs de la littérature ont été implémentées dans le cas de cette simulation et sont présentées dans le Tableau 45 .

Tableau 45 : Propriétés du char implémentées dans Comsol®.

	Valeurs
λ_c [W/m.K]	0,05 [55]
ρ_c [kg/m³]	500
Cp_c [J/kg.K]	2000
α_T [mm²/s] calculée à partir de l'équation 4.2.1-4	0,05

Le char est considéré comme un matériau poreux avec une conductivité thermique très faible.

4.3 Valeurs des paramètres thermiques du revêtement PVA

4.3.1 Prise en compte de la porosité

Les plaques PVA mises en œuvre pendant cette étude comportent environ 20% de porosité ouverte. Cette valeur a été déterminée en considérant la masse volumique du PVA de 1080 kg/m³ déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium et la masse volumique apparente déterminée par pesée sur des éprouvettes calibrées et égale à 646 kg/m³. Du fait de cette porosité, le modèle de Maxwell [149] a été utilisé pour calculer la conductivité thermique du PVA pour prendre en compte la résistance thermique de l'air. Ce modèle prend en compte la dispersion de particules sphériques identiques dans une matrice. Les particules sont supposées suffisamment éloignées pour négliger les interactions entre elles.

Le modèle de Maxwell [149] s'écrit :

$$k_{Max} = k_p \frac{2 k_p + k_{air} - 2\phi(k_p - k_{air})}{2 k_p + k_{air} + \phi(k_p - k_{air})}$$

Equation 4.3.1-1

Avec $\phi = 0,6$ qui est le rapport entre la masse volumique mesurée au pycnomètre et la masse volumique apparente. La conductivité thermique de l'air est prise à $0,025 \text{ W/m.K}$ et celle du polymère à $0,311 \text{ W/m.K}$ [150], [151]. k_{Max} calculé donne $0,170 \text{ W/m.K}$.

4.3.2 Propriétés physiques

Les paramètres thermiques du PVA ont été tirés de la littérature et sont présentés dans le Tableau 46.

Tableau 46 : Paramètres thermiques implémentés dans la simulation numérique calculés ou trouvés dans la littérature.

Matrice Poly (vinyle alcool)	
$k_{Max} [\text{W/m.K}]$	0,170
$\rho_P [\text{kg/m}^3]$ calculé	646
$C_{pP} [\text{J/kg.K}]$	Variation selon [152]
$\alpha_T [\text{mm}^2/\text{s}]$ calculé à partir de l'équation 4.2.1-4	0,167
Epaisseur (mm)	2,55

Dans la cas du PVA, la variation de la chaleur thermique massique avec la température a été implémentée en se basant sur l'étude de Thomas et al [152] avec une DSC à chauffage rapide ($>1000 \text{ K/s}$). Les données extraites de cette étude donnent la variation du C_{pP} suivante :

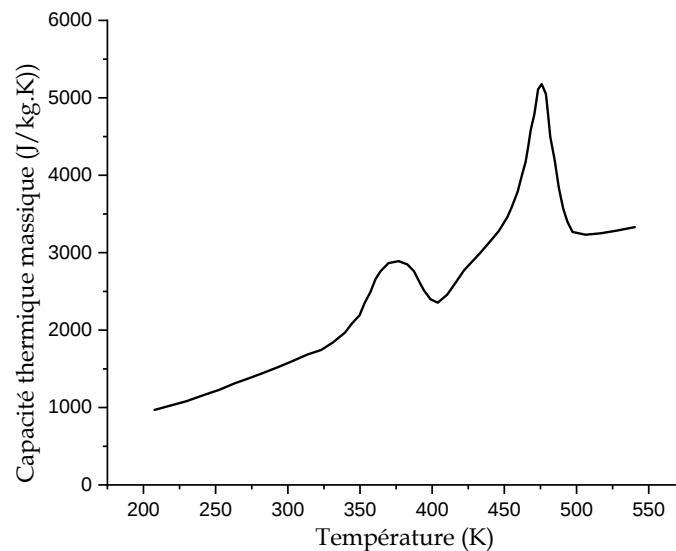


Figure 107 : Variation du C_{pP} avec la température du PVA extrait des travaux de Thomas et al [152], variation implémentée dans Comsol Multiphysics®.

On note la présence d'un saut de capacité thermique massique vers 85°C (358 K) associé à la transition vitreuse du PVA suivi par deux pics distincts, l'un exothermique dû à la

cristallisation du PVA vers 100°C, et l'autre endothermique dû à la fusion vers 200°C. Cette évolution aura une influence sur la capacité du matériau à stocker de la chaleur au début de l'essai.

4.3.3 Lois cinétiques de dégradation

La cinétique de la réaction de pyrolyse est décrite par une loi d'Arrhenius d'ordre 1. Les résultats implémentés et issus de la littérature sont présentés dans le Tableau 47 pour le PVA.

Tableau 47 : Paramètres d'Arrhenius considérés pour la pyrolyse du PVA.

Réaction de pyrolyse	Données implémentées	Valeurs littératures [153]
A [1/s]	5x10 ¹¹	1,1x10 ¹¹
Ea [kJ/mol]	150	150
n	1	1
α	0,97	0,97

Les paramètres A et Ea ont été ajustés pour permettre de « fitter » la perte de masse mesurée au cours des essais au cône calorimètre pour 20 et 50 kW/m².

4.3.4 Loi cinétique pour la diffusion des gaz dans le PVA

Comme décrit dans le § 4.2.4, le gaz modèle choisi pour simuler la diffusion des gaz de dégradation dans la matrice polymère est le méthane. Dans la littérature, la diffusion du méthane dans un polymère semi-cristallin, le polyéthylène a été détaillée [154]–[156] permettant de décrire la variation du coefficient de diffusion avec la température. Dans le cadre de cette simulation, le coefficient de diffusion des gaz dans le PVA dépend de la température suivant une loi d'Arrhenius.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Equation 4.3.4-1

Avec D_0 la constante pré-exponentielle et E_a , l'énergie d'activation de la diffusion des gaz dans les polymères.

Tableau 48 : Paramètres d'Arrhenius considérés pour la diffusion des gaz dans le PVA et dans le composite stratifié.

Données implémentées		Données calculées en se basant sur la littérature
Do (1/s)	5×10^{-5}	$6,6 \times 10^{-6}$ / $2,7 \times 10^{-7}$ [154] $6,4 \times 10^{-4}$ [155]
Ea (kJ/mol)	40	29,2 / 14,9 [154] 43,3 [155]
n	1	1
$D_{G/c}$ (m ² /s)	2×10^{-2}	-

Le coefficient du gaz dans le char a été fixé à $2 \cdot 10^{-2}$ m²/s, cette valeur n'a pas fait l'objet d'une caractérisation. Cette valeur a été choisie arbitrairement et devra faire l'objet d'une étude en perspective de cette simulation.

4.3.5 Chaleurs de la réaction de pyrolyse et de combustion de la matrice PVA

Comme pour la matrice polyester, des mesures de la chaleur de pyrolyse et de thermo-oxydation de la matrice ont été réalisés.

Tableau 49 : Mesure de la chaleur de réaction de pyrolyse du PVA avec trois méthodes de caractérisation : ATD, PCFC, Bombe calorimétrique.

Méthode de caractérisation	Mesure de la chaleur de réaction de pyrolyse du PVA [kJ/g]
ATD	$0,3 \pm 0,1$
Mesure de la chaleur de réaction par thermo-oxydation du PVA [kJ/g]	
PCFC	$19,3 \pm 0,1$
Bombe calorimétrique	$23,16 \pm 0,04$

La réaction de combustion des gaz de pyrolyse génère une flamme. Cette flamme émet de la chaleur sous la forme d'un rayonnement dont une partie est renvoyée à la surface du matériau, tandis que le reste part dans l'atmosphère. Cette énergie supplémentaire renvoyée à l'échantillon est prise en compte dans la simulation. La fraction de la chaleur de combustion renvoyée à la surface de l'éprouvette a été fixée arbitrairement à 0,05 (5%) pour le PVA.

4.3.6 Capacité thermique massique des gaz de dégradation

L'analyse des gaz produits par la combustion du PVA n'ayant pas été investiguée, il a été choisi comme pour la matrice polyester de prendre en compte l'évolution de la capacité thermique massique du méthane.

4.4 Bilan

La partie 4 résume les valeurs des propriétés du composite stratifié et du PVA pour alimenter le modèle thermochimique de pyrolyse et de combustion. La difficulté a porté sur la détermination de ces propriétés dès que les températures en jeu sont suffisamment hautes pour activer les réactions et donc dégrader le matériau. L'hypothèse de départ, pour la mise en place des équations de croissance du char et décroissance du polymère, telle que la masse volumique restant constante au cours de l'essai, n'est pas forcément vérifiée, mais il a été jugé pertinent d'estimer les propriétés des constituants en conservant cette hypothèse. La validité des lois d'homogénéisation des propriétés thermo-physiques et thermo-chimiques sur la gamme de température est discutée dans la partie résultat du prochain paragraphe.

5. Modèle numérique de l'essai

5.1 Implémentation numérique

5.1.1 Taille de maille

Les mailles sont parallélépipédiques. Dans la direction y et z, la taille des mailles est fixée à 7 mm. Alors que, l'épaisseur des mailles dans le cas du composite mesure 93 μm et dans le cas du PVA mesure 64 μm dans la direction x (selon l'épaisseur de la plaque). Il a été choisi de réduire la taille des mailles dans l'épaisseur pour gagner en précision sur les gradients de température et de concentration qui sont plus élevés dans l'épaisseur de la plaque.

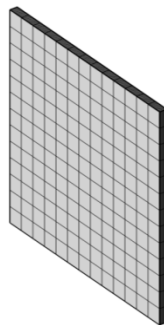


Figure 108 : Maillage du composite stratifié.

5.1.2 Solveur

Le solveur utilisé est un solveur type direct avec une approche ségrégée. L'étude temporelle est réalisée entre 0 et 2000 s pour un pas de 1 s.

5.1.3 Maillage mobile

Dans cette étude, la fonctionnalité maillage mobile de Comsol® a été choisie, elle permet de simuler la croissance du char sur le composite selon l'équation 3.3-4 (augmentation à partir de la surface supérieure du char définie à 10 μm). Techniquement, le déplacement du char est simulé par la déformation du maillage du cadre spatial par rapport au maillage du cadre du matériau.

5.2 Démarche

Les conditions expérimentales pour la détermination de la résistance au feu du composite stratifié et de la réaction au feu du revêtement PVA sont présentées dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Tests des plaques composites stratifiés et PVA au cône calorimètre à différents flux thermiques en présence d'une flamme (Avec combustion : AC) et en absence d'inflammation (Sans combustion : SC).

Composite stratifié	10 kW/m ²	20 kW/m ²	30 kW/m ²	50 kW/m ²
Vertical	SC	SC	SC	SC
PVA	10 kW/m ²	20 kW/m ²	30 kW/m ²	50 kW/m ²
Horizontal	-	-	-	AC

Pour étudier la résistance au feu du composite stratifié, cinq irradiances ont été choisis pour éprouver la simulation : deux flux thermiques faibles (10-20 kW/m²) qui ne dégradent pas la matrice du composite [41] et trois flux thermiques plus élevés provoquant la dégradation de la résine polyester (30-50 kW/m²). Ces tests ont été réalisés avec le cône radiant en position verticale en absence d'ignition de la résine polyester. Dans le cas du revêtement PVA, le cône radiant est en position horizontale avec ignition du polymère. Ce choix s'explique du fait des observations expérimentales du chapitre IV, puisque que lors d'essais en position verticale du complexe revêtement PVA/composite stratifié à 50 kW/m², l'auto-inflammation de la matrice avait été constaté. Pour se placer dans les conditions d'essais, la combustion du PVA a été implémentée avec la prise en compte du flux de chaleur émis à la surface du matériau par une flamme. Les résultats numériques comparés aux résultats expérimentaux sont discutés dans la partie suivante.

6. Résultats et discussion

L'analyse de la température sur la face non exposée et la perte de masse a été réalisée sous 4 irradiances (10, 20, 30, 50 kW/m²). Les températures du cône radiant implémentées dans l'équation 2.2-1 permettant de tracer la distribution de flux à la surface des échantillons sont présentées dans le Tableau 51.

Tableau 51 : Températures du cône radiant implémentées dans Comsol® selon l'irradiance voulue sur la surface de l'échantillon.

Irradiance sur la surface	10 kW/m ²	20 kW/m ²	30 kW/m ²	50 kW/m ²
Température du cône implémentée (°C)	429	561	651	777

6.1 Simulation de l'isolation thermique du composite

6.1.1 Evolution du coefficient d'échange convectif (h)

Comme présenté dans le § 2.3 précédant, le coefficient d'échange convectif est calculé au cours de l'essai au cône par Comsol® à partir de l'équation 2.3-1. La variation de h est donnée pour les 4 irradiances dans la Figure 109. Le coefficient d'échange convectif en face avant a été fixé à 12.

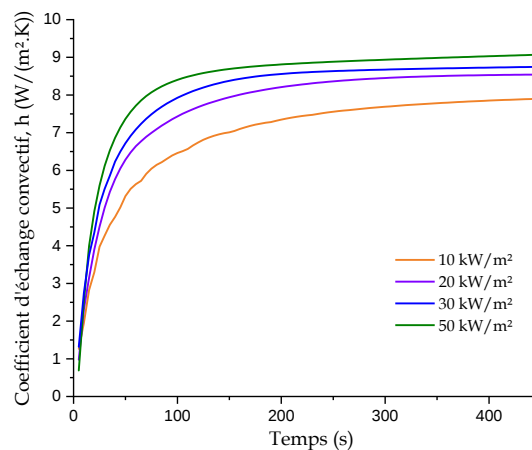


Figure 109 : Evolution du coefficient d'échange convectif en face arrière calculé à partir de l'équation 2.3-1 pour 10, 20, 30 et 50 kW/m².

On constate la présence d'une période transitoire avec une augmentation du coefficient d'échange de 1 W/(m².K) à 8,6 (pour 20 kW/m²) au bout de 400 s. Cette période transitoire correspond au temps d'échauffement du matériau. La valeur de h à la fin de la période

transitoire est en accord avec les valeurs généralement implémentées lors de modélisation numérique qui sont de l'ordre de $10 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$. La température de la face arrière a un impact non négligeable sur la détermination du coefficient d'échange convectif. Ce dernier est un paramètre souvent négligé dans la littérature et fixé à $10 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$.

Le choix de se placer à un coefficient d'échange convectif de 12 sur face exposée au flux du cône radiant est discutable. La ventilation du cône calorimètre doit avoir une influence sur la vitesse de l'air à la surface de la plaque. De plus, considérer fixe ce paramètre est source d'erreur puisque la convection dépend fortement de la température à la surface du matériau. Dans les conditions des essais au cône, il est nécessaire de pouvoir caractériser l'influence de la vitesse d'extraction pour mieux évaluer le coefficient d'échange convectif.

6.1.2 Résultats de la température en face arrière

Dans un premier temps, la comparaison de la simulation numérique avec les résultats expérimentaux est discutée. Les températures expérimentales sont issues de relevés de température, en face avant et face arrière du matériau, et réalisées avec des thermocouples. Les résultats de deux essais ont été moyennés et l'écart type est présenté en gris clair.

Les résultats pour $10 \text{ kW}/\text{m}^2$ et $20 \text{ kW}/\text{m}^2$ sont présentés dans la Figure 110.

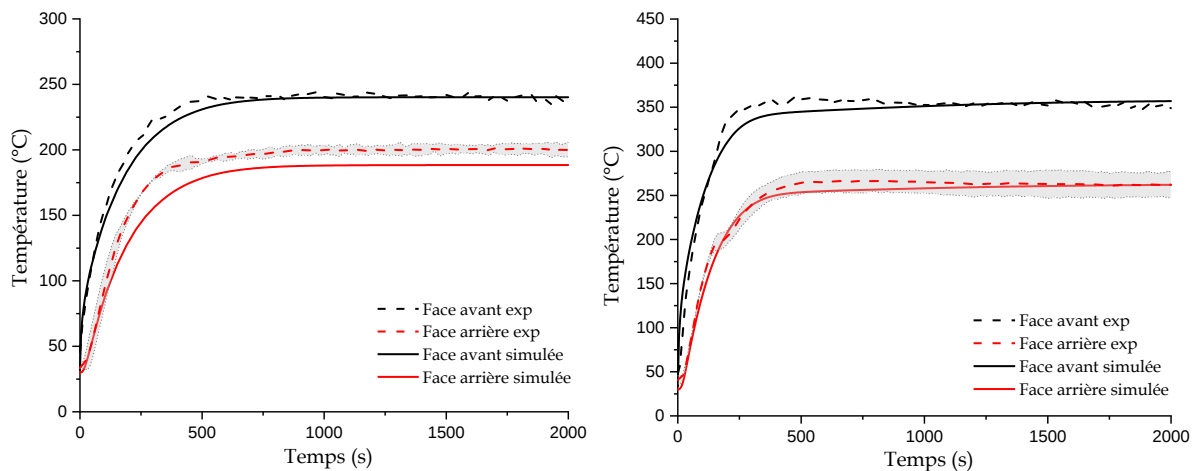


Figure 110 : Evolution de la température en face avant et face arrière expérimentale et simulée des composites stratifiés pour une irradiance de $10 \text{ kW}/\text{m}^2$ (à gauche) et $20 \text{ kW}/\text{m}^2$ (à droite). L'écart type est représenté en gris clair.

La comparaison entre les mesures expérimentales et les résultats issus de la simulation numérique révèle un bon accord pour les deux flux considérés qu'il s'agisse de la température de la face arrière ou de la température en face avant. Ceci tend à valider les hypothèses faites dans le modèle concernant la diffusion thermique et les pertes par radiation et convection. Une

analyse de sensibilité aux résultats de l'ensemble de ces phénomènes a été initiée dans le § 6.2 mais devra être approfondie lors de futurs travaux.

À 10 kW/m², la courbe simulée en face arrière est légèrement inférieure à la courbe expérimentale. Cependant, à 20 kW/m², on constate une bonne évaluation de la température en face arrière. Ces résultats sont très satisfaisants au regard de la simulation d'un flux ne dégradant pas la matrice.

Les résultats pour des irradiances de 30 à 50 kW/m² sont présentés dans la Figure 111. Il est à noter que l'irradiance limite, provoquant la dégradation de la résine définie par Mouritz et al. [41], est de 20 kW/m².

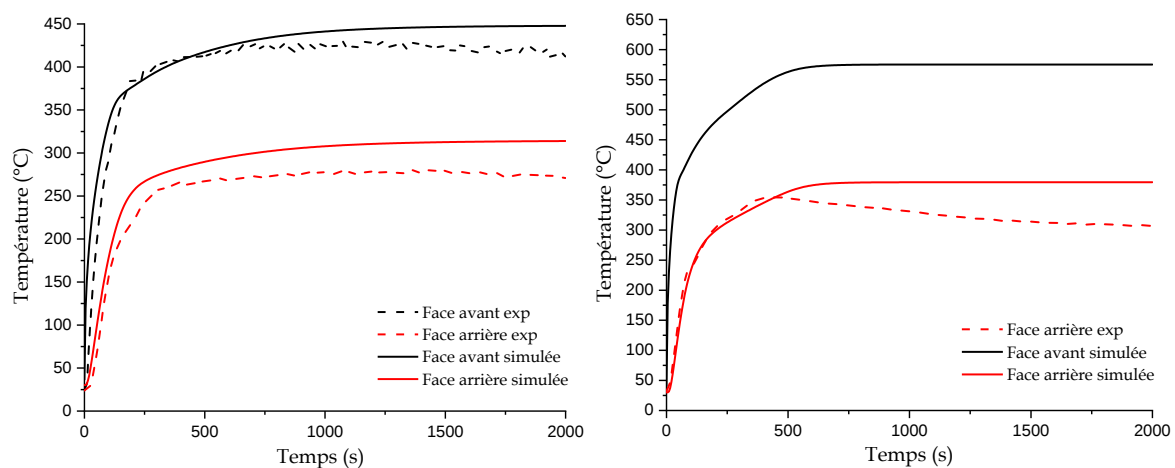


Figure 111 : Evolution de la température en face avant et face arrière expérimentale et simulée des composites stratifiés pour une irradiance de 30 kW/m² (à gauche) mesurée avec des thermocouples et 50 kW/m² (à droite) mesurée avec un pyromètre infrarouge.

On constate une bonne adéquation entre la simulation numérique et l'expérience en début d'essai. Pour 30 kW/m², la température simulée en face arrière est supérieure à la valeur expérimentale. Cet écart nous amène à avoir un regard critique sur la mesure expérimentale. En effet, les températures ont été mesurées à l'aide de thermocouples fortement dépendant d'un bon contact avec le matériau. Sur la Figure 110, l'écart type de mesure est de l'ordre de 15°C ce qui expliquerait l'écart constaté entre les deux profils sur la Figure 111.

À 50 kW/m², la température en face arrière est correctement simulée jusqu'à 500 s. Au-delà de ce temps, on note une décroissance de la température en face arrière expérimentale. Celle-ci serait liée à un problème métrologique. En effet, la résine polyester atteint sa température de dégradation (mesurée à 307°C en ATG) provoquant la volatilisation de la matrice pour ne laisser que les fibres de verre et 6% de matrice. La mesure de température réalisée avec un pyromètre infrarouge vise ainsi une zone hétérogène constituée essentiellement d'un amas de

fibres. Cette hétérogénéité pourrait perturber la mesure. Par ailleurs, ce résidu diffère notablement de l'hypothèse d'un composite stratifié homogène considérée dans le modèle, ce comportement ne peut être simulé numériquement.

Ces résultats simulés sont tout de même très satisfaisants en comparaison de l'expérience.

De plus, on remarque une modification du profil des courbes de température simulée entre 250 et 500 s en face avant et face arrière qui est due à la libération des gaz de pyrolyse à la surface des deux faces. La physique du modèle suppose que dès la création des gaz de pyrolyse, la diffusion dans le matériau jusqu'à la surface est pilotée par le gradient de concentration du polymère et dépend de la température. La volatilisation des gaz à la surface est un phénomène endothermique. On peut se poser la question de l'influence de cette physique de libération des gaz sur les températures. L'influence sera présentée sur la perte de masse dans le § 6.2.

6.1.3 Résultats de la perte de masse

Afin de compléter les comparaisons de l'évolution de la température sur la face arrière, la perte de masse a également été simulée. La perte de masse pour deux irradiances (20 kW/m^2 et 50 kW/m^2) est présentée sur la Figure 112.

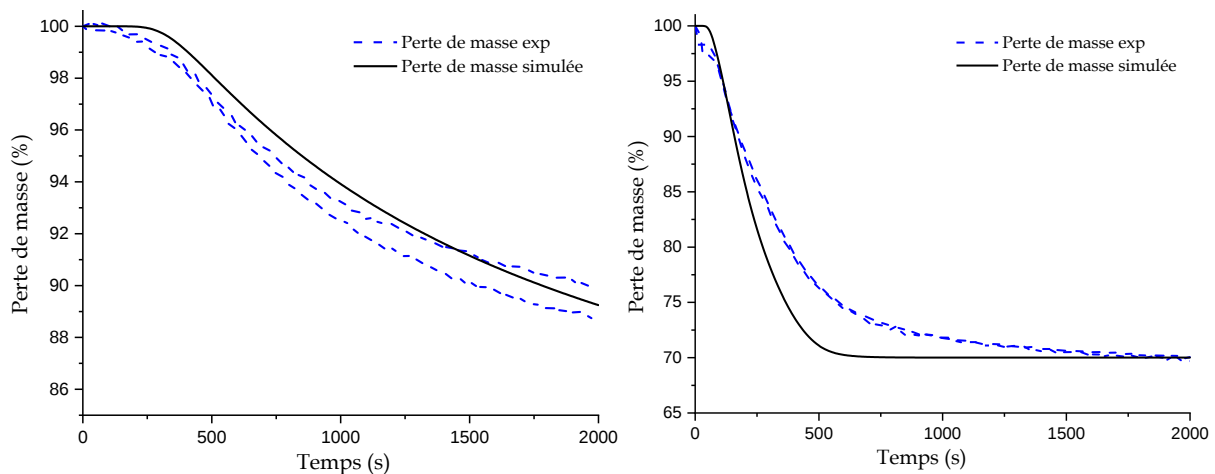


Figure 112 : Perte de masse expérimentale (avec la reproductibilité) au cours des essais au cône calorimètre et simulée par Comsol Multiphysics® des composites stratifiés pour une irradiance de 20 kW/m^2 (à gauche) et 50 kW/m^2 (à droite) pour une chaleur de réaction de pyrolyse de $0,4 \text{ kJ/g}$.

Pour l'irradiance de 20 kW/m^2 , on constate que la perte de masse est relativement bien simulée même si elle est légèrement moins rapide que celle de l'expérience. A l'inverse pour 50 kW/m^2 , on constate que la perte de masse simulée est trop rapide. Ces courbes témoignent que les paramètres de la cinétique de pyrolyse (loi d'Arrhenius) déterminés par ATG ne permettent pas complètement de rendre compte de la perte de masse au cône calorimètre.

De plus, le modèle proposé ne tient pas compte de la diffusion de dioxygène dans le matériau, la dégradation du matériau ne correspondant pas simplement à une réaction de pyrolyse seule. On peut penser que, l'oxydation du char a une influence mineure sur la réponse en température et l'avancement de la pyrolyse dans l'épaisseur du matériau. Cependant, la modification de la loi de pyrolyse en présence d'oxygène pourrait modifier plus fortement les transferts de chaleur et des analyses plus poussées seraient nécessaires pour évaluer son influence.

6.1.4 Epaisseur du char

Rappelons que l'hypothèse de départ est de simuler à la surface du composite stratifié un char de 10 μm dont l'épaisseur va croître au cours de l'essai. L'évolution de la croissance du char, en considérant qu'il croît sur l'épaisseur initiale, est présentée dans la Figure 113.

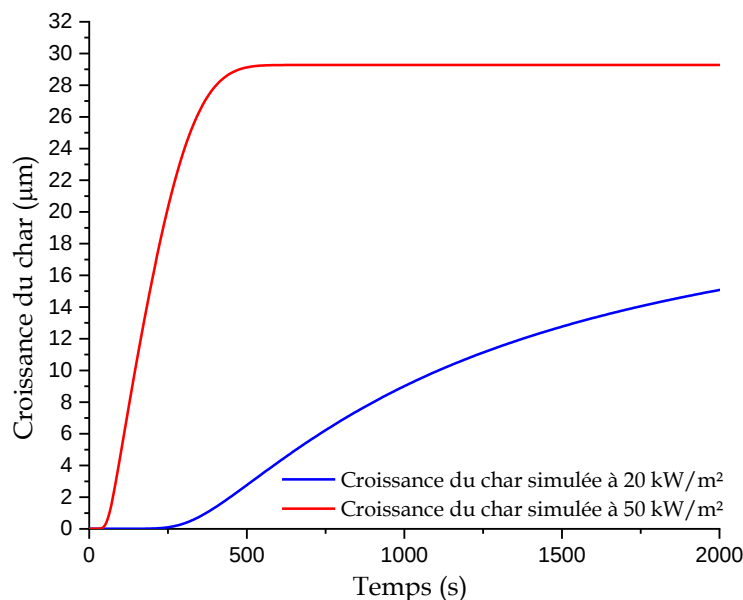


Figure 113 : Croissance du char simulée sur l'épaisseur initiale de 10 μm pour des irradiances de 20 kW/m^2 et 50 kW/m^2 . L'évolution de l'épaisseur du char est simulée par un maillage mobile dans Comsol®.

Pour une irradiance de 20 kW/m^2 , on constate que la croissance ne débute qu'à partir de 250 s pour atteindre environ 15 μm de croissance à la fin de l'essai. Ce résultat n'est pas surprenant car la croissance du char est dépendante du débit de gaz générée par la pyrolyse de la matrice (équation 3.3-4). Pour un flux faible, l'échauffement du matériau à sa température de pyrolyse est plus long. A 50 kW/m^2 , la croissance du char est quasi-instantanée pour atteindre 29 μm de croissance au bout de 500 s. De plus, la valeur finale du char est conditionnée par le taux de conversion $1-a$ du polymère en char avec $a = 0,98$. L'étude de l'épaisseur du char formée pendant les essais au cône n'a pas été entreprise pour pouvoir comparer les résultats simulés

avec les résultats expérimentaux. Pour 20 kW/m^2 , ce résultat semble pertinent puisque en se basant sur une observation seule, la surface du composite a subi une pyrolyse avec une perte de masse de seulement 10%. Pour 50 kW/m^2 , à la fin de l'essai, il reste une quantité de char de l'ordre de 1%. Cependant, le char n'est pas réparti à la surface. Il se trouve entre les plis de verre, ce qui complique l'évaluation de son épaisseur. Des observations au microscope permettraient d'estimer l'épaisseur de char formé. Ajoutons que considérer un matériau homogène représente une limite pour la prise en compte de la formation de char. En effet la présence des fibres, en particulier celles mises à nu par la dégradation, peut créer un écran vis-à-vis du flux perçu par le matériau non encore dégradé et modifier (ralentir) ainsi sa cinétique de dégradation.

6.2 Etude de sensibilité de paramètres sur la température et la perte de masse

Une analyse de sensibilité de l'émissivité du composite stratifié et de la physique de libération de gaz a été initiée. Les résultats sont présentés et discutés dans les paragraphes suivants.

6.2.1 Influence de l'émissivité

La perte de chaleur par radiation est prise en compte dans les conditions aux limites définies pour simuler l'essai au cône calorimètre. En se basant sur la littérature, une valeur d'émissivité de 0,85 a été implémentée. Cependant, on peut se demander quelle est l'influence de l'émissivité sur la température de surface de la face exposée et non exposée. Les températures simulées pour une irradiance de 50 kW/m^2 avec une émissivité de 0,8 et 0,9 sont présentées dans la Figure 114. L'écart choisi reste cohérent avec l'ordre de grandeur de l'émissivité considérée pour des matrices polymères [145].

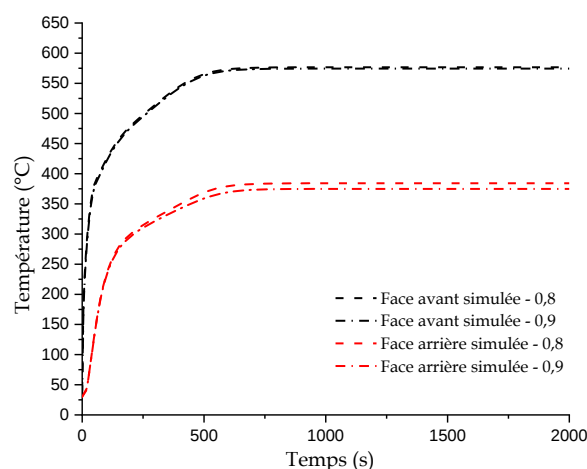


Figure 114 : Influence de l'émissivité du matériau (0,8 et 0,9) sur le profil de température du composite stratifié à 50 kW/m^2 .

L'influence de l'émissivité du matériau sur la température de la face exposée est négligeable alors que pour la face non exposée, une petite variation est observée. Cependant, ce facteur n'influence pas significativement les températures.

6.2.2 Influence du dégazage

L'étude de la température de surface à différentes irradiances a mis en évidence l'influence de la physique de création-transport et libération des gaz sur l'évolution des courbes de températures principalement à 50 kW/m². Pour discuter et évaluer cette influence, la perte de masse a été simulée en faisant varier l'enthalpie de pyrolyse de la résine polyester de 1 à 1,5 kJ/g (Figure 115). Ces valeurs sont basées sur des enthalpies de pyrolyse de matrices polymères thermoplastiques extraites de la littérature qui peuvent varier de 0,8 à 2,5 kJ/g [146], [157]. Pour des polymères thermodurcissables, peu d'articles dans la littérature font mention de cette grandeur. Pour un composite polyester/verre, McKinnon et al. rapporte une valeur de gazéification de $0,990 \pm 0,04$ kJ/g [157].

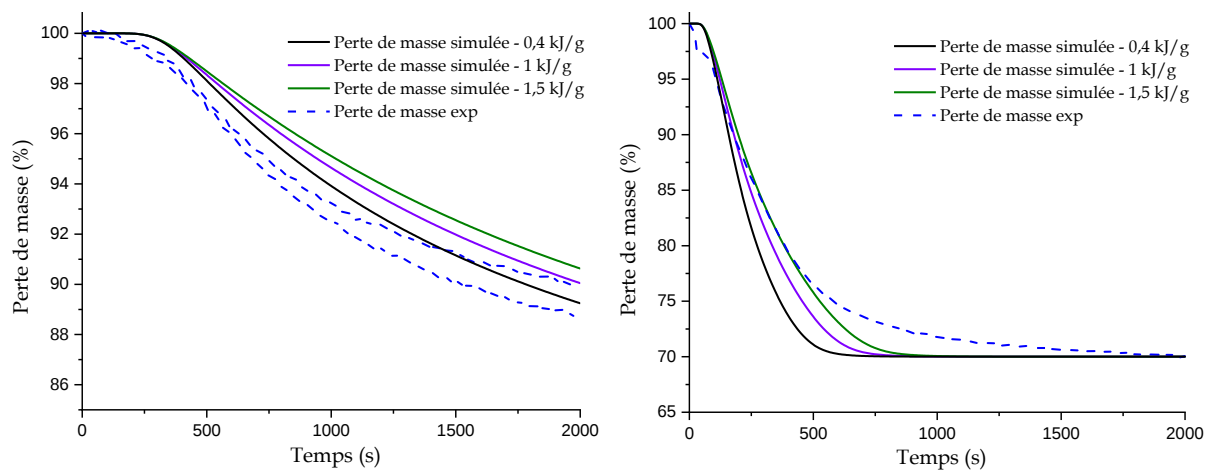


Figure 115 : Influence de la chaleur de réaction de pyrolyse de la résine polyester sur la perte de masse simulée comparée à la perte de masse expérimentale des essais au cône calorimètre à 50 kW/m².

On constate que l'enthalpie de pyrolyse a une influence non négligeable sur la vitesse de perte de masse à 20 et 50 kW/m² ce qui est un résultat cohérent puisque la cinétique de dégradation est liée à cette donnée. En augmentant la valeur de l'enthalpie de pyrolyse, la consommation de chaleur par la réaction augmente aboutissant à un ralentissement de la dégradation du polymère. Pour 20 kW/m², augmenter cette valeur éloigne la perte de masse simulée des pertes de masse expérimentales, alors qu'à 50 kW/m², les courbes se rapprochent.

Pour conclure, cette valeur est complexe à déterminer mais néanmoins a une forte influence pour la simulation.

6.3 Simulation de la réaction au feu du revêtement PVA

Suite à la simulation du composite stratifié seul, l'étude s'est portée sur la simulation du revêtement PVA. On rappellera que dans le chapitre IV, la formulation d'un complexe composite avec un revêtement PVA ignifugé a permis de limiter la pénétration thermique lors d'essai en résistance au feu au cône calorimètre. Dans la perspective de pouvoir simuler le comportement du complexe, la simulation de la réaction au feu (débit calorifique et perte de masse) du revêtement PVA seul a été entreprise. Du fait, de la complexité du comportement des formulations à base d'APP et de sépiolite, la simulation présentée ne s'intéresse qu'au comportement du revêtement seul en absence de charges.

L'hypothèse de départ pour cette simulation est de considérer une variation de l'épaisseur du revêtement avec utilisation d'un maillage mobile dont la vitesse de décroissance du polymère est gouvernée par l'équation 3.4-2.

6.3.1 Thermo-dépendance du coefficient de diffusion

Nous avons pris l'hypothèse d'une thermo-dépendance du coefficient de diffusion des gaz de pyrolyse pour le composite stratifié mais également pour le revêtement PVA. À travers l'étude du débit calorifique du revêtement PVA simulé, cette hypothèse est discutée. Le débit calorifique expérimental et la valeur simulée du HRR pendant un essai au cône calorimètre à 50 kW/m² avec combustion du PVA (présence d'un igniteur) sont représentés sur la Figure 116.

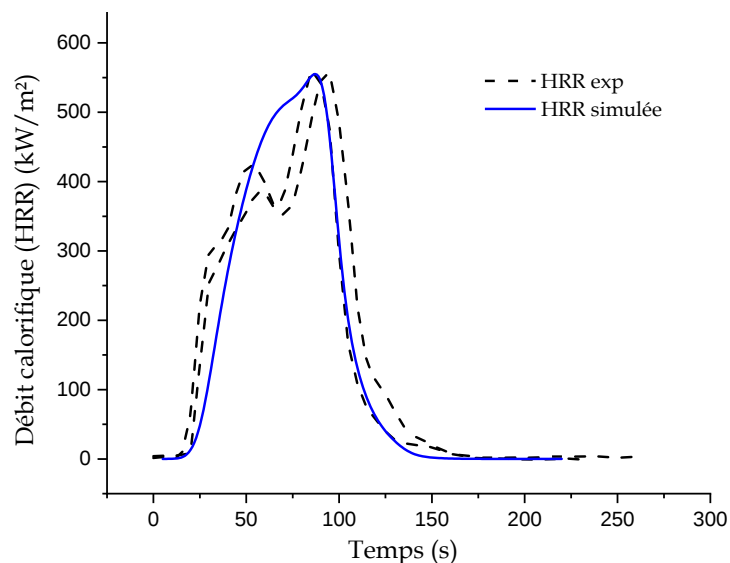


Figure 116 : Débit calorifique expérimental et simulé par Comsol Multiphysics® pour le polymère PVA pour une irradiance de 50 kW/m².

On constate que la morphologie de la courbe simulée reflète globalement bien celle des courbes expérimentales. Le temps d'ignition est bien simulé, ce qui indique une bonne estimation des paramètres cinétiques de la loi d'Arrhenius défini. Par contre, le modèle ne permet pas de rendre compte de la petite chute de HRR vers 75 s. On peut également calculer l'énergie effective de combustion (EHC) de la courbe de débit calorifique simulée par l'équation :

$$EHC = \frac{\sum HRR \cdot p}{\rho \cdot S \cdot e} = \frac{3,39 \cdot 10^4 \cdot 1}{646 \cdot 0,01 \cdot 2,55} = 21,19 \text{ kJ/g}$$

Equation 6.3.1

avec HRR, le débit calorifique en kW/m², p , le pas de temps en s, S , la surface du revêtement en m² et e , l'épaisseur du revêtement en m. L'énergie de combustion mesurée à la bombe calorimétrique pour le PVA est 23,16 kJ/g. La comparaison des deux valeurs indique une bonne adéquation du modèle avec l'expérience.

Pour discuter de la pertinence du choix de considérer la variation du coefficient de diffusion, une simulation pour un coefficient de diffusion des gaz de pyrolyse constant a été réalisée. Le choix de 4,52.10⁻⁸ m²/s a été fait pour se placer pour une valeur moyenne à une température de 413 °C.

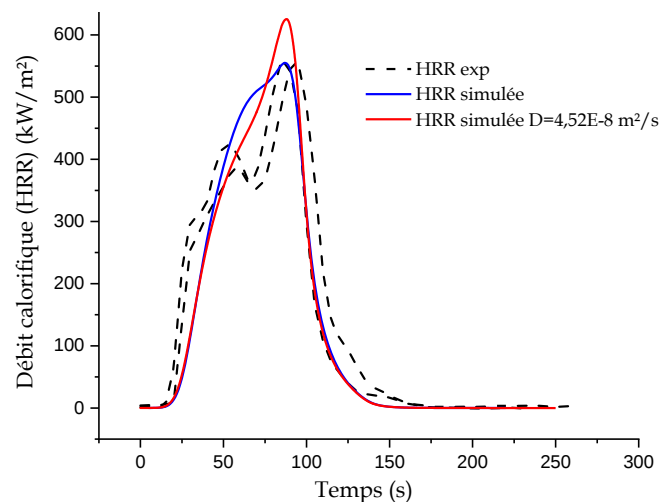


Figure 117 : Influence de la thermo-dépendance du coefficient de diffusion sur le débit calorifique simulé par Comsol Multiphysics® pour le polymère PVA pour une irradiance de 50 kW/m².

On constate que le coefficient de diffusion des gaz a une forte influence sur le pic de débit calorifique en milieu d'essai. Ce résultat montre l'importance de considérer une thermo-dépendance vis-à-vis de la cinétique de diffusion des gaz dans le PVA pour se rapprocher des résultats expérimentaux.

6.3.2 Résultats de la perte de masse

Comme pour le composite stratifié, la perte de masse du polymère PVA pendant l'essai a été simulée pour une irradiance de 50 kW/m² et présentée dans la Figure 118.

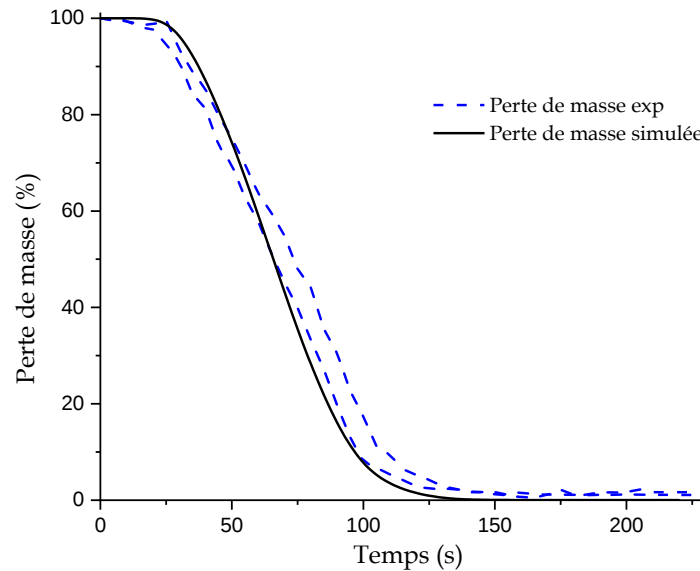


Figure 118 : Perte de masse expérimentale au cours des essais au cône calorimètre et simulée par Comsol Multiphysics® pour le polymère PVA pour une irradiance de 50 kW/m².

On constate comme pour le débit calorifique une bonne adéquation de la perte de masse simulée avec l'expérimental.

Pour éprouver la robustesse du modèle pour simulée le comportement du PVA, il serait nécessaire de réaliser davantage de jeu expérimentaux (flux de chaleur et mesure de température en face avant ou arrière). En perspective de ces résultats, comme démontré dans le chapitre IV, la formulation du revêtement contenant de l'APP et de la sépiolite conduit à la formation d'un char qui joue le rôle de barrière thermique. Le modèle avec char pourrait être utilisé dans cette configuration pour simuler l'impact de la composition sur le transfert thermique. Cependant, cette démarche demande une connaissance précise des mécanismes impliquant le gonflement et le retard de transfert de chaleur.

7. Conclusion et perspectives du chapitre V

Ce chapitre présente les premiers résultats d'un modèle numérique dont l'objectif final serait de simuler le comportement au feu d'un complexe composite stratifié protégé par un revêtement PVA ignifugé. Le modèle proposé prend en compte les phénomènes de transfert de chaleur et de matière, la dégradation thermique du polymère et la possible formation d'un char. Une première étape a consisté à simuler des essais au cône calorimètre réalisés d'une part sur le composite stratifié et d'autre part sur le revêtement PVA. Le modèle thermo-chimique a permis de reproduire les températures de surface et la perte de masse pour le composite stratifié et le débit calorifique et la perte de masse pour le revêtement PVA. La comparaison de la simulation numérique avec les expériences a conduit à discuter des limites du modèle. Les résultats numériques obtenus sont encourageants même s'il reste beaucoup de travail pour rendre le modèle robuste.

De nombreuses perspectives peuvent être émises suite à cette simulation. La simulation a mis en évidence la difficulté à déterminer les paramètres physiques et leur dépendance à la température. La sensibilité de l'émissivité, le coefficient de diffusion des gaz et la chaleur de réaction de pyrolyse ont été présentés. La simulation de l'épaisseur de char, formée au cours de l'essai, nécessite davantage d'observations expérimentales des plaques composites pour discuter de la fiabilité des ordres de grandeurs donnés. De plus, une étude paramétrique plus poussée pourrait permettre d'identifier d'autres facteurs influençant la diffusion thermique au sein des matériaux et la cinétique de dégradation thermique. L'hypothèse de départ de considérer le matériau composite comme homogène permet de faciliter la simulation et la définition des paramètres physico-chimiques. Cependant, la présence des fibres joue fortement sur la diffusivité, l'émissivité et la protection de la résine du composite au cours de la sollicitation thermique. Ainsi, la simulation du complexe est une piste intéressante pour approfondir la compréhension du caractère protecteur du revêtement PVA ignifugé formulé. Cependant, la compréhension des mécanismes d'ignifugation reste très complexe et nécessite une caractérisation approfondie de l'impact des retardateurs de flamme sur la cinétique de pyrolyse de la matrice polyester. Pour arriver à simuler le mécanisme de protection apporté par le revêtement PVA, il serait intéressant et nécessaire d'implémenter le gonflement de la matrice lors des essais ; ce qui reviendrait à définir une couche de surface pour une température critique dépendant de la viscosité de celle-ci, un gonflement qui prend en compte la libération des gaz.

Conclusion générale

Le travail exposé dans ce manuscrit s'inscrit dans le projet ADEME « NAVIRE DU FUTUR » dans le cadre du programme d'investissement d'avenir (PIA3). La motivation première de ce travail a été de caractériser expérimentalement plusieurs stratégies d'ignifugations d'un matériau composite pour l'introduction dans la construction navale.

La première étape a consisté en l'étude de la réaction au feu du composite polyester/verre ignifugé avec deux stratégies ; l'utilisation de retardateurs de flamme solides ou liquides en masse dans la résine et l'application à la surface du composite de gels coat ignifugés, ainsi qu'un revêtement intumescent. L'ignifugation en masse de la résine par des retardateurs de flamme phosphorés liquides a mis en évidence l'augmentation de la viscosité de la résine pendant la mise en œuvre. Or, ce paramètre a un impact important sur la mise en œuvre de pièces de grande envergure dans le cas d'une construction navale. Cette étude a mis en évidence la complexité d'ignifuger les composites par l'incorporation de retardateur de flamme afin d'obtenir une amélioration conséquente de la réaction au feu, en termes de temps d'ignition, de débit calorifique et de résidu. La réalisation d'essai de résistance au feu a permis de mettre en évidence le caractère protecteur du revêtement ignifugé qui a orienté l'étude par la suite sur la formulation d'un revêtement en laboratoire.

Des formulations originales d'un revêtement de poly(vinyle) alcool avec des charges ammonium polyphosphate et sépiolite ont été développées. Le revêtement formulé a été mis en œuvre sur le composite et caractérisé en réaction et résistance au feu. L'analyse de la réaction au feu a révélé que l'ajout de nanoparticules de sépiolite a conduit à une augmentation du temps d'inflammation et une diminution drastique du pHRR. Un optimum de performance pour tous les paramètres de réaction au feu a été démontré pour 3% en masse de sépiolite. Une interaction sépiolite-APP dans la phase condensée a été mise en évidence, conduisant à la formation d'une phase cristalline dans le résidu qui n'a pas pu être identifiée. Cette phase $\text{Si}_x\text{P}_y\text{O}_z$ a été mise en évidence dans les résidus des tests au cône calorimètre, indépendamment de la présence d'une flamme. Il a été constaté que l'augmentation de la teneur en sépiolite dans le revêtement augmente l'effet de barrière thermique en retardant considérablement l'augmentation de la température de la face arrière du composite. L'effet retard a été attribué à un mécanisme de re-radiation de la surface dû à la présence de sépiolite. Cependant, l'essai mis en œuvre pour valider cette hypothèse n'a pas été concluant. Un phénomène de

délamination du revêtement PVA a été mis en évidence lors des essais à 20 kW/m² et dans une moindre mesure à 50 kW/m² qui a été relié à la formation d'un plateau à 95°C. En conclusion, la combinaison de l'APP et de la sépiolite dans le revêtement PVA a montré une bonne efficacité pour protéger le composite d'une dégradation thermique.

Enfin, les premiers résultats d'un modèle numérique ont été exposés dont l'objectif final serait de simuler le comportement au feu d'un complexe composite stratifié protégé par un revêtement PVA ignifugé dans le cadre d'une poursuite de l'étude. Le modèle proposé prend en compte les phénomènes de transfert de chaleur et de matière, la dégradation thermique du polymère et la possible formation d'un char. Une première étape a consisté à simuler des essais au cône calorimètre réalisé d'une part sur le composite stratifié et d'autre part sur le revêtement PVA. Le modèle thermo-chimique inspiré de Statler a permis de reproduire avec une bonne adéquation les températures de surface et la perte de masse pour le composite stratifié et le débit calorifique et la perte de masse pour le revêtement PVA. La comparaison de la simulation numérique avec les expériences a conduit à discuter des limites du modèle. L'une des limites majeures rencontrée lors de cette étude est la caractérisation des propriétés thermo-chimiques de chaque constituant du composite (résine et fibre de verre). Du fait de la dégradation de la matrice au cours de l'essai, l'évaluation des propriétés est complexe du fait du changement d'état de la matière. On a pu constater également que la chaleur de réaction de pyrolyse est une donnée difficile à obtenir et a une influence non négligeable sur la simulation de la perte de masse du composite stratifié. Pour le revêtement, cela a concerné plutôt le coefficient de diffusion des gaz dans le polymère qui a une influence non négligeable sur le débit calorifique simulé. Pour rendre compte de plus en plus de phénomènes physiques pouvant amener à une plus grande compréhension du comportement au feu du composite ou du polymère, la simulation se heurte au choix de la caractérisation des paramètres qui dépendent fortement de la température.

Quelles sont les perspectives suite à ce travail ?

Dans l'objectif de proposer dans le futur des solutions efficaces pouvant être intégrée dans les navires pour protéger le composite, on peut discuter de plusieurs perspectives. Sur le plan de l'étude des stratégies d'ignifugations, il serait intéressant de tester à plus grande échelle (panneau radiant par exemple) le revêtement PVA formulé pour valider la réaction et la résistance au feu observées au cône calorimètre. On peut se demander si le gonflement et la délamination observé à 20 kW/m² est reproductible à moyenne échelle et à grande échelle. D'un point de vue compréhension des mécanismes dans ce revêtement, il serait nécessaire par

l'utilisation de méthode de caractérisation plus poussée que la DRX, l'EDX et l'infrarouge, de creuser sur la détermination de la structure cristalline $\text{Si}_x\text{P}_y\text{O}_z$. On pourrait évoquer l'utilisation de la RMN du phosphore permettant de pouvoir accéder au degré d'oxydation du phosphore. Il aurait été aussi intéressant de réaliser des formulations avec un taux de sépiolite supérieur à 5 % pour étudier l'effet barrière thermique pour le composite puisque la formulation avec 5 % de sépiolite a présenté une résistance au feu intéressante.

Sur le plan de la simulation numérique, il serait nécessaire de vérifier la sensibilité des paramètres implémentés par une matrice de sensibilité pour pouvoir affiner les premiers résultats présentés. La réalisation d'essai à d'autres irradiances pour le revêtement PVA permettrait de confronter le modèle à des phénomènes comme le gonflement de la matrice. Pour arriver à simuler la résistance au feu des revêtements ignifugés, une étude complète doit être menée pour définir comment simuler les phénomènes observés (délamination) ou pour lesquels on a émis des hypothèses (re-radiation de la chaleur à la surface).

Annexe A : Détermination des paramètres d'Arrhenius

La conduction de chaleur au sein du matériau est décrite par l'équation de Fourier. Le processus endothermique de pyrolyse est défini au travers d'une réaction cinétique de type Arrhenius du 1^{er} ordre. La plupart des modèles développés pour simuler la pyrolyse des polymères sont des extensions ou des modifications de cette approche. La majorité des modèles qui évaluent l'effet de la pyrolyse sur la réponse thermique des composites au feu supposent que la décomposition de la matrice polymère peut être évaluée à l'aide d'une équation type d'Arrhenius. L'hypothèse étant que la vitesse de réaction dépend uniquement du polymère et de la température.

On exprime couramment le degré d'avancement de la réaction α sous la forme d'une équation différentielle :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$

Equation 1 – Annexe A

Avec $k(T)$ est la constante de vitesse qui dépend de la température et $f(a)$ est la fonction de conversion différentielle.

Si l'on considère que la loi d'Arrhenius est du premier ordre, la forme la plus couramment utilisée est l'expression analytique de la constante de vitesse K suivante :

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

Equation 2 – Annexe A

Avec A , le facteur pré-exponentiel (s^{-1}), E , l'énergie d'activation (J/mol) et R la constante des gaz parfait (J/mol. K). La détermination des paramètres cinétiques de cette loi s'obtient à l'aide d'une analyse thermogravimétrique (ATG). L'analyse consiste à chauffer un échantillon à vitesse constante et de mesurer la perte de masse au cours du temps sous atmosphère inerte (N_2) pour éviter les réactions d'oxydations.

La méthode de Kissinger est un moyen de déterminer l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. Cette loi est efficace pour modéliser la dégradation d'un matériau lors d'une

unique étape de pyrolyse, si l'on souhaite prendre en compte une succession d'étape de décomposition (pyrolyse, oxydation), la loi d'Arrhenius ne suffit plus.

Pour obtenir ces paramètres, 4 vitesses de chauffage ($\beta=2, 5, 10$ et 20 K/min) ont été utilisés en ATG.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R T}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{A R}{E_a}\right)$$

Equation 3 - Annexe A

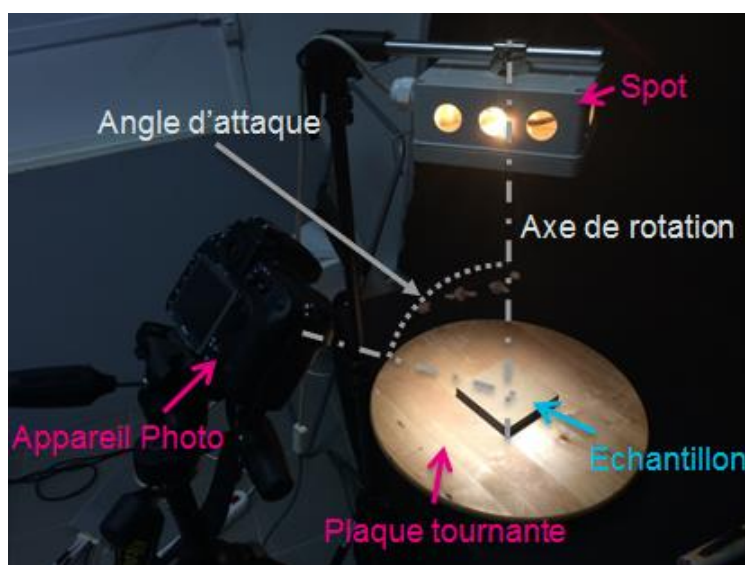
Pour le composite, les essais ont permis de calculer A et E_a , les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau de l'Annexe A : Paramètres d'Arrhenius définit pour un ordre 1 pour la résine polyester.

Paramètres d'Arrhenius			
Ea	$\ln (AR/Ea)$	A	R ²
259 kJ/mol	35,373	$7,1.10^{16} \text{ s}^{-1}$	0,9987

Annexe B : Protocole de la mesure avec la photogrammétrie

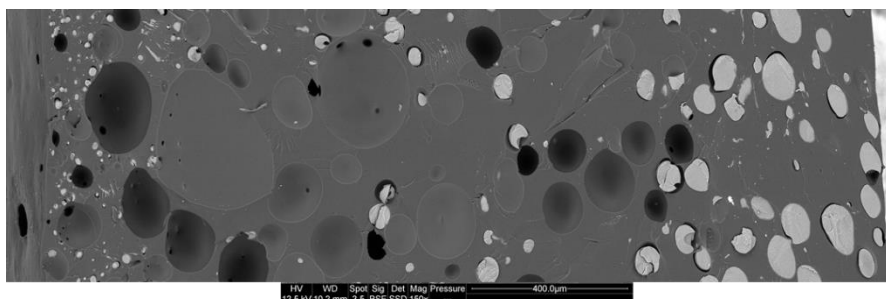
Pour mesurer le volume du gonflement des résidus formulés et présentés dans le chapitre IV, le principe de la photogrammétrie a été employé. Un appareil photo Canon EOS 7D, une table rotative et une lumière fixe ont été utilisés pour prendre des photos par pas de 10 ° (soit 36 photos), pour deux angles de prise de vue (30 ° et 45 °).



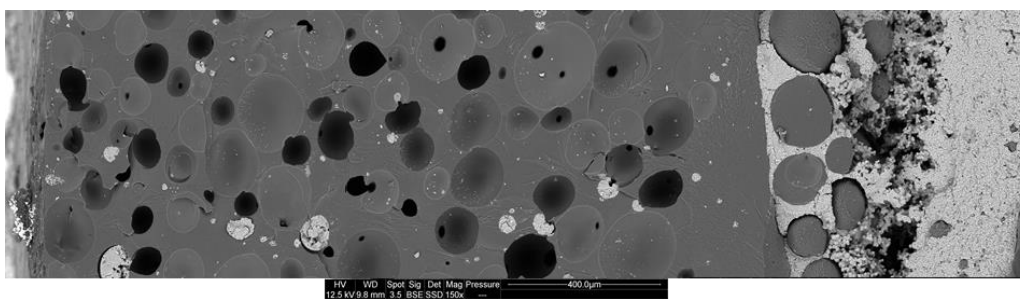
Mise en place du dispositif de prise de cliché des résidus par pas de 10 ° [158].

72 images pour chaque résidu au format RAW ont été préalablement traitées pour être converties en format TIFF. Ensuite, les 72 clichés ont été traités par le logiciel Agisoft Metashape pour générer les objets en 3D sous forme d'un maillage. Le maillage a finalement été analysé à l'aide du logiciel Cloud Compare. Un facteur d'étalonnage α a été déterminé pour convertir la taille des pixels en centimètres en se basant sur la taille réelle de l'objet modélisé. Le volume a ensuite été calculé à l'aide du logiciel, et enfin, le volume réel a été calculé en multipliant le volume de calcul par α^3 .

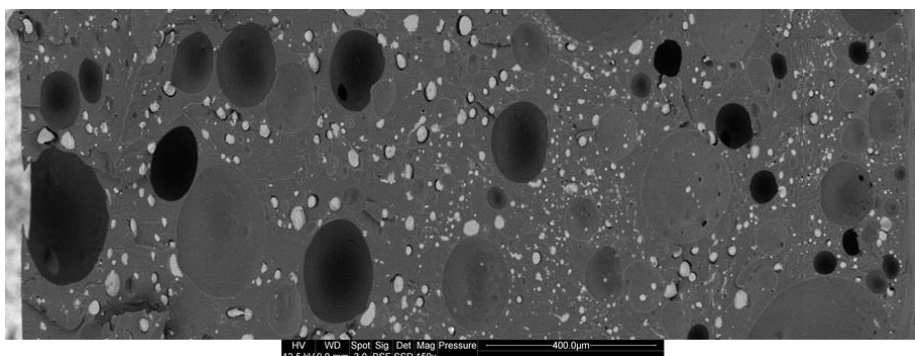
Annexe C : Répartition des charges dans les revêtements PVA



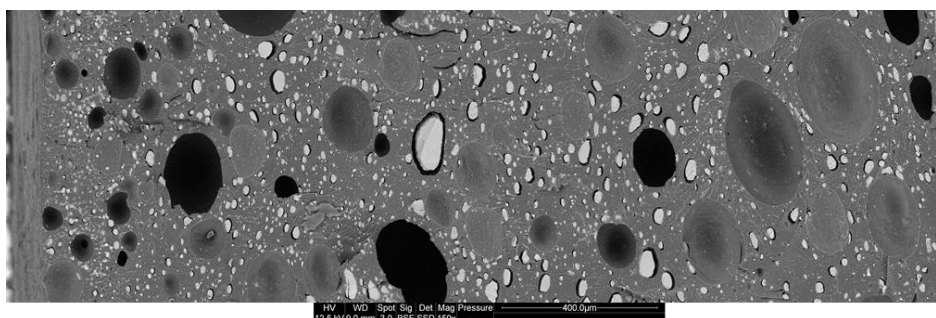
Cliché MEB du film PVA/APP20 pour un grossissement de 150.



Cliché MEB du film PVA/APP40 pour un grossissement de 150.

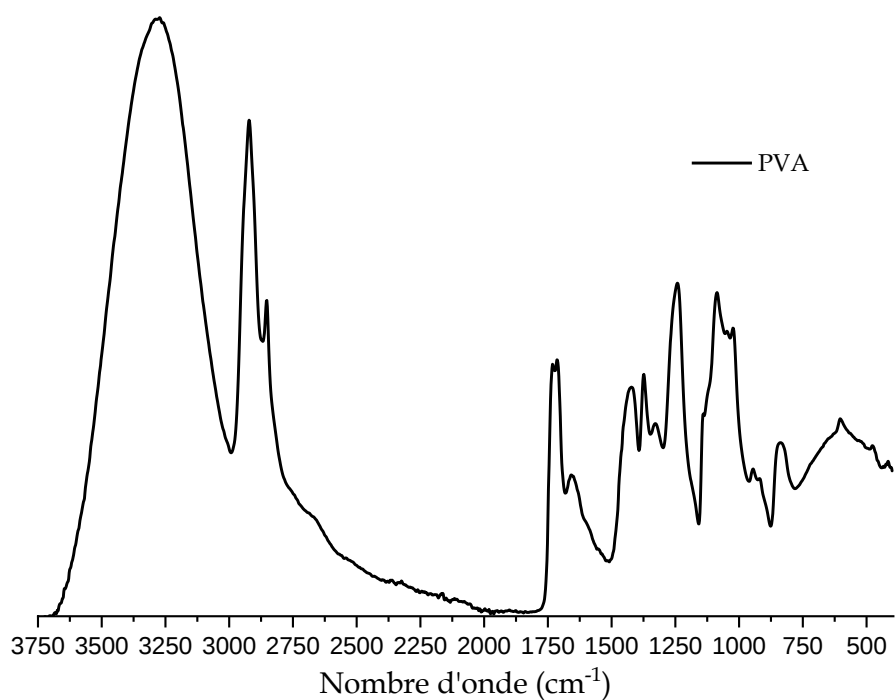


Cliché MEB du film PVA/APP19/SP1 pour un grossissement de 150.

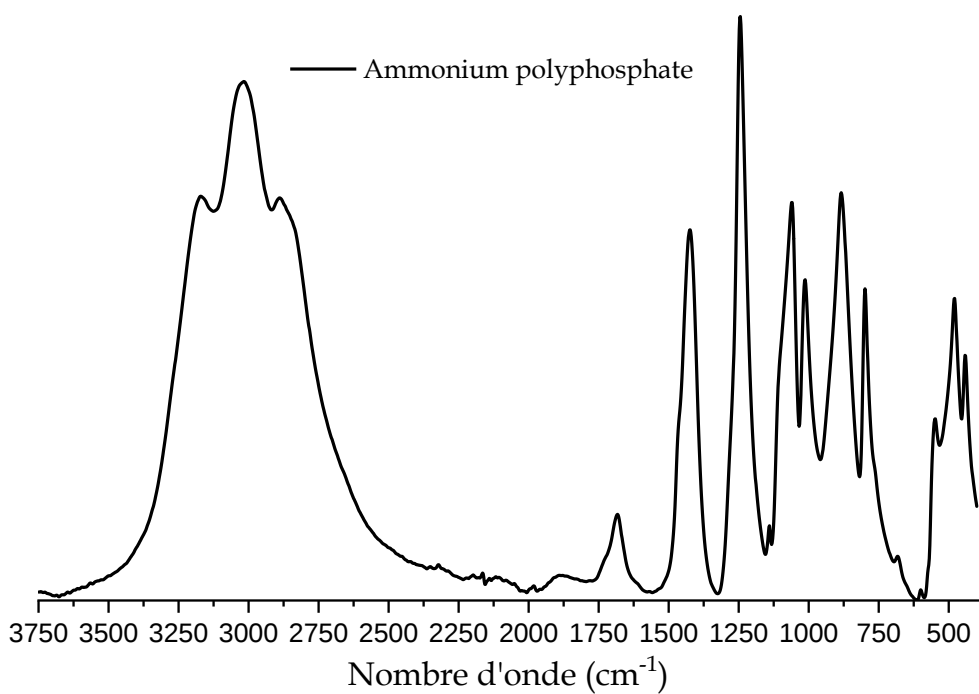


Cliché MEB du film PVA/APP17/SP3 pour un grossissement de 150.

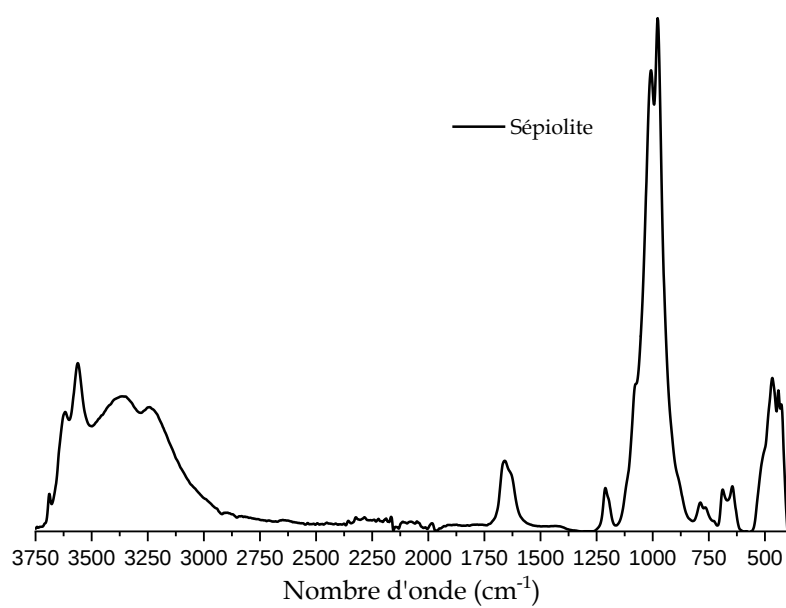
Annexe D : Courbes Infrarouges des matériaux vierges



Spectre ATR du poly (vinyle alcool) vierge.



Spectre ATR de l'ammonium polyphosphate (AP423) vierge.



Spectre ATR de la sépiolite S9 (Pangel) vierge.

Liste des Figures

Figure 1 : Schéma de la vue longitudinale du navire océanographique Nessie dessiné par Mauric.	4
Figure 2 : Organigramme du processus de conception alternative d'après la circulaire MSC/Circ.1002 (2001) [11].	10
Figure 3 : Structures employées pour la construction navale [15].....	12
Figure 4 : Morphologie des renforts utilisés dans les matériaux composites [16].	13
Figure 5 : Types de matrice.	14
Figure 6 : Réactions d'estérification et de polycondensation simplifiées pour obtenir l'oligomère polyester insaturée [20].....	15
Figure 7 : Anhydrides et diacides généralement utilisés pour la synthèse de l'oligomère polyester insaturé.	16
Figure 8 : Glycols généralement utilisés pour la synthèse de l'oligomère polyester insaturé. 16	
Figure 9 : Représentation du dicyclopentadiène.....	17
Figure 10 : Synthèse du polyester insaturée au DCPD par le procédé « acide addition » [20]..	18
Figure 11 : Principe de réticulation de la résine polyester en solution styrène [9].....	18
Figure 12 : Estérification avec de l'anhydride maléique et du propylène glycol puis polycondensation avec un acide isophtalique et réticulation du polyester insaturé dit isophtalique avec du styrène.	20
Figure 13 : Les types de renfort	21
Figure 14 : Pli unidirectionnel de fibres de verre orientées à 0° (sens longitudinal).	22
Figure 15 : Le tétraèdre du feu selon Haessler (1974) [30].	24
Figure 16 : Etapes de développement d'un incendie [32].	26
Figure 17 : Mécanisme de thermo-oxydation de la résine polyester insaturé [36].	27
Figure 18 : Formation des groupements anhydride phtalique d'après le mécanisme de Ravey [39].	28
Figure 19 : Prépolymère pour la fabrication de résines polyester insaturé notées A, B et C (résine modifiée par du DCPD) [38].	29
Figure 20 : Action de la température sur un matériau composite (températures approximatives) [9].	30
Figure 21 : Schéma des processus de réaction de dégradation thermique d'un composite en présence d'une flamme [9].	31

Figure 22 : Schéma de la géométrie considérée par Statler dans son modèle thermo-chimique basé sur des essais au cône calorimètre [56].	37
Figure 23 : Les différents retardateurs de flamme dans la consommation mondiale en 2017 selon IHS Consulting [58].	39
Figure 24 : Résumé des stratégies d'ignifugations des polymères (inspiré de [61]).	41
Figure 25 : Modes d'action des retardateurs de flamme : par un processus (1) d'intumescence, (2) d'inhibition des radicaux libres en phase gaz, (3) de dilution de la phase gaz et (4) par formation d'une barrière protectrice [63].	42
Figure 26 : Structure chimique globale du groupe des retardateurs de flamme phosphorés organiques [72].	45
Figure 27 : Deux formes de l'ammonium polyphosphate retrouvé couramment en tant que retardateurs de flamme [72], [80].	46
Figure 28 : Formation de radicaux P° du retardateur de flamme DOPO par un transfert radicalaire suivi d'un réarrangement. R° peut être un radical H° , HO° , radical alkyl ou d'autres radicaux réactifs présents dans la phase gazeuse produits par le procédé d'oxydation [33], [84].	48
Figure 29 : Etat de dispersion des nano-argiles sous forme de plaquettes [88].	49
Figure 30 : Descriptif du chapitre II.	54
Figure 31 : Infusion du revêtement Saertex Leo (a) et plaque composite revêtue (b).	59
Figure 32 : Formule de l'alcool polyvinylique.	60
Figure 33 : Alcool polyvinylique (PVA) dissous dans de l'eau déminéralisée.	60
Figure 34 : Micrographie MEB des fibrilles de sépiolite Pangel S9.	61
Figure 35 : Représentation schématique et moléculaire de la structure en fibrille de la sépiolite [104].	62
Figure 36 : Photographie d'une infusion sous vide d'une pièce monolithique.	63
Figure 37 : Photographie du dépôt du retardateur de flamme Exolit® sur le tissu drainant pendant une infusion sous vide.	63
Figure 38 : Plaques fabriquées à IX blue au cours d'une seule infusion.	64
Figure 39 : Mise en place des thermocouples pour l'étude de la résistance au feu des composites et composites sandwichs.	65
Figure 40 : Positionnement des thermocouples filaires dans le composite sandwich.	65
Figure 41 : Séchage des plaques PVA ignifugées sur table chauffante à 45°C pendant 24h. ..	66
Figure 42 : Photographie d'un revêtement PVA coulé sur un pli de fibres de verre et séché à 45°C pendant 24 heures face supérieure (1) et (2) face intérieure.	67

Figure 43 : Schéma de la construction du composite revêtu.	67
Figure 44 : Mesure de la résistance au feu des composites avec un revêtement ignifugé formulé avec une caméra thermique et un pyromètre infrarouge.	69
Figure 45 : Schéma du cône calorimètre présentant les deux positions du cône radiant [106].	70
Figure 46 : Schéma du fonctionnement de la bombe calorimétrique [106].	73
Figure 47 : Photographie de l'enrobage polie du composite avec le revêtement formulé en laboratoire.....	75
Figure 48 : Schéma de la diffraction d'un rayon X par un réseau cristallin [108].	76
Figure 49 : Schéma de la technique du XFA laser.	78
Figure 50 : Sondes du conductivimètre par méthode à plan chaud (à gauche), à anneau chaud (au centre) et à fil chaud (à droite).	79
Figure 51 : Courbes de perte de masse et DTG de la résine polyester modifiée au DCPD à 10°C/min en atmosphère N ₂	81
Figure 52 : Courbes de débit calorifique de la résine polyester avec 15% en masse de retardateurs de flamme pour un flux incident de 35 kW/m ² en présence d'un igniteur.....	83
Figure 53 : Photographie des résidus résine polyester + 15% OP930 (à gauche) et 15%AP462 (à droite) au cône calorimètre à 35 kW/m ²	84
Figure 54 : Mesure de la viscosité à 25°C des mélanges résines/RF liquides mesurée avec une géométrie plan-plan pour 1% (triangle vert) et 2% (cercle rouge) de phosphore.	86
Figure 55 : Courbes thermogravimétriques sous gaz inerte (N ₂) des mélanges de résine polyester avec des retardateurs de flamme pour un taux de phosphore de 2% à 10°C/min.	87
Figure 56 : Courbes de débit calorifique en fonction du temps des composites avec retardateurs de flamme à un taux de 1% à 2% de phosphore à 50 kW/m ²	88
Figure 57 : Comportement au feu du composite avec des <i>gels coat</i> commerciaux pour un flux incident de 35 kW/m ² en présence d'un igniteur.....	91
Figure 58 : Photographie des résidus des éprouvettes composites résine polyester-fibre de verre (a), avec le top coat GPF184 (b) et avec le top coat GC 73PA (c) après test au cône calorimètre à 35 kW/m ²	92
Figure 59 : Courbes thermogravimétriques sous gaz inerte (N ₂) de la résine polyester et des <i>gels coat</i> commerciaux catalysés à 2% à 10°C/min.....	94
Figure 60 : Image MEB de la surface du produit Saertex (grossissement x30).....	95
Figure 61 : Diffractogramme DRX du produit Saertex : (●) (NH ₄)(PO ₃), (○)Fe ₂ O ₃	96

Figure 62 : Spectre d'absorbance du matériau Saertex en surface avec la molécule semi-développée du polymère poly(acétate) de vinyle correspondant.	97
Figure 63 : Courbes thermogravimétriques et DTG sous gaz inerte (N ₂) du matériau Saertex à 10°C/min.	97
Figure 64 : Courbes de débit calorifique en fonction du temps du composite en absence ou présence du revêtement Saertex pour un flux incident de 50 kW/m ² en présence d'un igniteur.	98
Figure 65 : Photographie du résidu Saertex sur composite après essai au cône calorimètre à 50 kW/m ²	99
Figure 66 : Evolution de la température de surface d'une plaque composite pour une irradiance de 10 et 20 kW/m ² mesurées avec des thermocouples.	101
Figure 67 : Photographie d'une plaque composite avec le revêtement Saertex testée au cône calorimètre pour une irradiance de 10 et 20 kW/m ² en position verticale à une distance de 25mm.	101
Figure 68 : Evolution de la température de surface d'une plaque composite en présence du revêtement Saertex de grammage 500 g/m ² et 700 g/m ² pour une irradiance de 20 kW/m ² mesurées avec des thermocouples.	102
Figure 69 : Evolution de la température de surface d'une plaque sandwich sans (à gauche) et en présence du revêtement Saertex de grammage 700 g/m ² (à droite) pour une irradiance de 20 kW/m ²	103
Figure 70 : Schéma de la construction du composite revêtu.	105
Figure 71 : Photographie des plaques composites polyester-fibre de verre infusés avec le revêtement PVA (1), PVA/APP20 (2), PVA/APP17/SP3 (3) et PVA/APP15/SP5 (4) permettant d'obtenir 4 éprouvettes de 100x100 mm ²	107
Figure 72 : Photographie des plaques composites polyester-fibre de verre infusées (100x100 mm) avec le revêtement PVA (1), PVA/APP20 (2), PVA/APP17/SP3 (3) et PVA/APP15/SP5 (4). Les cercles oranges indiquent la décohésion du revêtement avec le composite.	108
Figure 73 : Observations MEB de l'interface CP/PVA pour un grossissement de 30.	109
Figure 74 : Observations MEB de l'interface CP/PVA/APP20 (à gauche), CP/PVA/APP17/SP3 (au milieu) et CP/PVA/APP15/SP5 (à droite) pour un grossissement de 30.	110
Figure 75 : Cliché MEB de la cohésion matrice/charge (APP en gris clair) dans le film PVA/APP20 pour un grossissement de 1000.	111

Figure 76 : Courbes de perte de masse et DTG des plaques PVA/APP (APP de 10% à 40% massique) sous azote pour une vitesse de chauffage de 10°C/min de 25 à 900°C.	112
Figure 77 : Schéma de la dégradation thermique du PVA [127].....	112
Figure 78 : Courbes de perte de masse et DTG des plaques PVA/APP/SP sous azote pour une vitesse de chauffage de 10°C/min de 25 à 900°C.	113
Figure 79 : Courbes de perte de masse et DTG des plaques PVA/APP/SP sous O ₂ pour une vitesse de chauffage de 10°C/min de 25 à 900°C.	115
Figure 80 : Courbes de débit calorifique des plaques PVA à 50 kW/m ² en présence d'un igniteur.....	116
Figure 81 : Courbes de perte de masse au cours d'un essai au cône calorimètre à 50 kW/m ² pour les plaques PVA, PVA/APP et PVA/APP/SP.....	118
Figure 82 : Spectres DRX de la sépiolite vierge et sépiolite traitée à 900°C au four pendant 2h.	120
Figure 83 : Spectres DRX pour les résidus PVA/APP20 et PVA/APP/SP après essai au cône à 50 kW/m ²	121
Figure 84 : Spectres DRX des mélanges PVA/APP17/SP3 et PVA/APP15/SP5 au four à 200°C, 350°C et 550°C pendant 3h ((□): sépiolite, (■): NaMg(PO ₃) ₃ , (■): SiP ₂ O ₇ , (○): NH ₄ Mg(PO ₃) ₃ , (△): Si _x P _y O _z phase).....	122
Figure 85 : Spectres DRX des mélanges APP85/SP15 et APP75/SP25 au four à 200°C, 350°C et 550°C pendant 3h ((□): sépiolite, (■): SiP ₂ O ₇ , (●): (NH ₄) ₂ MgH ₄ (P ₂ O ₇) ₂ H ₂ O, (□): MgP ₂ O ₆ , (○): NH ₄ Mg(PO ₃) ₃ , (●): NH ₄ (PO ₃), (△): Si _x P _y O _z phase).	124
Figure 86 : Spectres ATR du PVA/APP17/S3 après traitement thermique au four à 25, 200, 350 et 550°C pendant 3h avec la formule du PVA.....	125
Figure 87 : Spectres ATR du mélange APP85/SP15 à 25, 200, 350 et 550°C après traitement thermique au four pendant 3h avec la formule semi-développée de l'APP.....	127
Figure 88 : Photographies des résidus des plaques PVA après les essais au cône calorimètre : (1) PVA/APP20, (2) PVA/APP19/SP1, (3) PVA/APP17/SP3, (4) PVA/APP15/SP5 et (5) PVA.	128
Figure 89 : Clichés MEB des résidus des plaques (1) PVA/APP20, (2) PVA/APP19/SP1, (3) PVA/APP17/SP3, (4) PVA/APP15/SP5 après tests au cône calorimètre pour un grossissement de 10 000.....	129
Figure 90 : Courbes de variation de température sur la face non exposée au cône calorimètre du composite revêtu pour un flux de 20 kW/m ² mesurées avec un pyromètre infrarouge.	131

Figure 91 : Courbes de variation de température sur la face non exposée au cône calorimètre du composite revêtu pour un flux de 50 kW/m ² mesurées avec un pyromètre infrarouge.	132
Figure 92 : Courbes de variation de température sur la face non exposée au cône calorimètre du composite revêtu pour un flux de 20 kW/m ² entre 0 et 1200 s mesurées avec un pyromètre infrarouge.	134
Figure 93 : Evolution de la face exposée pour le revêtement (1) CP/PVA/APP20, (2) CP/PVA/APP17/SP3 et (3) CP/PVA/APP15/SP5.	135
Figure 94 : Coupe transversale des résidus après essai à 20 kW/m ² de (1) PVA, (2) PVA/APP20, (3) PVA/APP17/SP3, (4) PVA/APP15/SP5.....	136
Figure 95 : Spectres DRX des revêtements PVA/APP20 et PVA/APP/SP après essai au cône pour des flux de (1) 20kW/m ² and (2) 50 kW/m ² ((□): sepiolite, (■): NaMg(PO ₃) ₃ , (■): SiP ₂ O ₇ , (■): (NH ₄)H ₂ PO ₄ , (●): (NH ₄) ₂ MgH ₄ (P ₂ O ₇),2H ₂ O, (△): Si _x P _y O _z).	138
Figure 96 : Reconstitution en photogrammétrie des résidus en résistance au feu à 20 kW/m ² des composites revêtus avec le revêtement (1) PVA, (2) PVA/APP20, (3) PVA/APP17/SP3, (4) PVA/APP15/SP5.	139
Figure 97 : Photographies des résidus sur composites après essai au cône calorimètre à 50 kW/m ² : (1) CP/PVA, (2) CP/PVA/APP20, (3) CP/PVA/APP17/SP3, (4) CP/PVA/APP15/SP5.....	140
Figure 98 : Courbes de température de surface des revêtements PVA, PVA/APP20 et PVA/APP/SP pour un flux de 50 kW/m ² mesurées à l'aide d'un pyromètre infrarouge. ..	141
Figure 99 : Représentation schématisée du cône calorimètre et notation.....	148
Figure 100 : Distribution de l'irradiance du cône calorimètre sur la surface de l'échantillon avec les isolignes de flux exprimées en W/m ² . A gauche, les résultats théoriques et à droite les résultats expérimentaux extrait de Wilson et al [144].	149
Figure 101 : Distribution numérique de l'irradiance du cône calorimètre à la surface de la plaque composite stratifiée simulée pour 20 kW/m ² (T=561°C) et 50 kW/m ² (T=777°C).	149
Figure 102 : Schéma des conditions aux limites pour la simulation numérique du composite stratifié.	150
Figure 103 : Schéma 2D des deux domaines considérés dans la simulation numérique de la résistance au feu du composite stratifié avec croissance du char.....	152
Figure 104 : Diffusion des gaz de dégradation du polymère à l'interface char/air.....	154
Figure 105 : Courbes de perte de masse et DTG de la résine polyester à 10°C/min en atmosphère N ₂	161

Figure 106 : Capacité thermique massique du gaz méthane comparé au C_p du mélange gazeux de pyrolyse d'un composite résine époxy/fibre de carbone [147],[148].	163
Figure 107 : Variation du C_{pp} avec la température du PVA extrait des travaux de Thomas et al [152], variation implémentée dans Comsol Multiphysics®.	165
Figure 108 : Maillage du composite stratifié.	168
Figure 109 : Evolution du coefficient d'échange convectif en face arrière calculé à partir de l'équation 2.3-1 pour 10, 20, 30 et 50 kW/m ² .	170
Figure 110 : Evolution de la température en face avant et face arrière expérimentale et simulée des composites stratifiés pour une irradiance de 10 kW/m ² (à gauche) et 20 kW/m ² (à droite). L'écart type est représenté en gris clair.	171
Figure 111 : Evolution de la température en face avant et face arrière expérimentale et simulée des composites stratifiés pour une irradiance de 30 kW/m ² (à gauche) mesurée avec des thermocouples et 50 kW/m ² (à droite) mesurée avec un pyromètre infrarouge.	172
Figure 112 : Perte de masse expérimentale (avec la reproductibilité) au cours des essais au cône calorimètre et simulée par Comsol Multiphysics® des composites stratifiés pour une irradiance de 20 kW/m ² (à gauche) et 50 kW/m ² (à droite) pour une chaleur de réaction de pyrolyse de 0,4 kJ/g.	173
Figure 113 : Croissance du char simulée sur l'épaisseur initiale de 10 µm pour des irradiances de 20 kW/m ² et 50 kW/m ² . L'évolution de l'épaisseur du char est simulée par un maillage mobile dans Comsol®.	174
Figure 114 : Influence de l'émissivité du matériau (0,8 et 0,9) sur le profil de température du composite stratifié à 50 kW/m ² .	175
Figure 115 : Influence de la chaleur de réaction de pyrolyse de la résine polyester sur la perte de masse simulée comparée à la perte de masse expérimentale des essais au cône calorimètre à 50 kW/m ² .	176
Figure 116 : Débit calorifique expérimental et simulé par Comsol Multiphysics® pour le polymère PVA pour une irradiance de 50 kW/m ² .	177
Figure 117 : Influence de la thermo-dépendance du coefficient de diffusion sur le débit calorifique simulé par Comsol Multiphysics® pour le polymère PVA pour une irradiance de 50 kW/m ² .	178
Figure 118 : Perte de masse expérimentale au cours des essais au cône calorimètre et simulée par Comsol Multiphysics® pour le polymère PVA pour une irradiance de 50 kW/m ² .	179

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Propriétés relatives à la réaction et la résistance au feu [3]	1
Tableau 2 : Essais feu du FTP code 2010 [6].....	7
Tableau 3 : Résultats pour un composite polyester/fibres de verre [8]	8
Tableau 4 : Propriétés des résines thermodurcissables couramment utilisées [2],[6], [18].	14
Tableau 5 : Liste des réactifs utilisés pour la formulation d'une résine polyester insaturée...	20
Tableau 6 : Nombre de processus modélisés dans les modèles thermomécaniques (O : prise en compte dans le modèle de Dimitrienko [54] et N : non pris en compte).....	36
Tableau 7 : Systèmes de gels coat ignifugés disponibles dans le commerce et leur application selon [99].....	51
Tableau 8 : Propriétés de la résine polyester insaturée.	55
Tableau 9 : Références des retardateurs de flamme incorporés en masse dans la résine polyester.	57
Tableau 10 : Formule semi-développée des retardateurs de flamme utilisés.....	57
Tableau 11 : Propriétés du PVA.	60
Tableau 12 : Propriétés physico-chimiques des charges utilisées.....	61
Tableau 13 : Données physiques des plaques composites fabriquées.	63
Tableau 14 : Plan de test pour la caractérisation de la résistance au feu des composites monolithiques et composites sandwichs.....	66
Tableau 15 : Tableau récapitulatif des revêtements fabriqués.	68
Tableau 16 : Paramètres obtenus lors d'un essai au cône calorimètre.....	70
Tableau 17 : Répétabilité et précision de la mesure de λ , C_p et α_T à l'aide du XFA laser.	79
Tableau 18 : Taux de phosphore calculés dans les plaques de résine polyester avec les retardateurs de flamme phosphorés.....	82
Tableau 19 : Paramètres obtenus lors des tests au cône calorimètre à 35 kW/m ² des formulations avec des retardateurs de flamme phosphorés.	83
Tableau 20 : Etude de la nature des retardateurs de flamme (RFs) et de l'influence du taux de phosphore sur la réaction au feu du composite.....	85
Tableau 21 : Données ATG de la résine polyester avec 2% de retardateurs de flamme.	87
Tableau 22 : Résultats obtenus au cône calorimètre à 50kW/m ² (TTI±4, pHRR±7, THR±3, TSR±260).....	88

Tableau 23 : Mesure EDX du top coat GPF 184 obtenu au MEB sur une plaque catalysée à 2%.	90
Tableau 24 : Rôle possible des charges dans la formulation du top coat GPF 184.	90
Tableau 25 : Paramètres obtenus lors des tests au cône calorimètre des composites avec <i>gels coat</i> commerciaux à 35 kW/m ² .	92
Tableau 26 : Proportions des composants des gels coat GPF 184 et GC 73PA.	93
Tableau 27 : Analyse EDX de la surface du produit Saertex.	95
Tableau 28 : Paramètres obtenus lors des tests au cône calorimètre des composites avec le revêtement Saertex (500g/m ²).	99
Tableau 29 : Formulations des plaques PVA et revêtement PVA sur composite (noté CP) (désigné par *).	106
Tableau 30 : Porosité des plaques PVA mesurée par un pycnomètre à hélium.	110
Tableau 31 : Données ATG des plaques PVA, PVA/APP et PVA/APP/SP sous azote.	114
Tableau 32 : Données ATG des plaques PVA, PVA/APP et PVA/APP/SP sous oxygène.	116
Tableau 33 : Données des essais au cône calorimètre pour les plaques PVA/APP et PVA/APP/SP à 50 kW/m ² .	117
Tableau 34 : Analyse quantitative par EDX des résidus broyés après essai au cône calorimètre.	119
Tableau 35 : Température de surface des faces non exposées des composites revêtus lors des essais au cône calorimètre à 20 kW/m ² et 50 kW/m ² .	133
Tableau 36 : Analyse quantitative par MEB de la surface des résidus (a) et des résidus écrasés (b) des revêtements sur composite après essai au cône calorimètre à 50 kW/m ² .	137
Tableau 37 : Calcul du volume des résidus des revêtements PVA après un essai au cône à 20 kW/m ² en utilisant la reconstruction par nuage de point avec le logiciel Agisoft Metashape.	139
Tableau 38 : Données de la température de surface des revêtements lors des essais au cône à 50 kW/m ² .	142
Tableau 39 : Conditions initiales à t=0 et T=30°C.	153
Tableau 40 : Constantes définies dans Comsol Multiphysics®.	158
Tableau 41 : Variables définies dans Comsol Multiphysics®.	158
Tableau 42 : Paramètres thermiques implémentés dans la simulation numérique, déterminés expérimentalement, ou trouvés dans la littérature [x].	161
Tableau 43 : Paramètres d'Arrhenius considérés pour la pyrolyse du composite polyester/verre.	162

Tableau 44 : Mesure de la chaleur de réaction de pyrolyse de la résine polyester avec trois méthodes de caractérisation : ATD, PCFC, Bombe calorimétrique.....	162
Tableau 45 : Propriétés du char implémentées dans Comsol®.....	164
Tableau 46 : Paramètres thermiques implémentés dans la simulation numérique calculés ou trouvés dans la littérature.	165
Tableau 47 : Paramètres d'Arrhenius considérés pour la pyrolyse du PVA.	166
Tableau 48 : Paramètres d'Arrhenius considérés pour la diffusion des gaz dans le PVA et dans le composite stratifié.	167
Tableau 49 : Mesure de la chaleur de réaction de pyrolyse du PVA avec trois méthodes de caractérisation : ATD, PCFC, Bombe calorimétrique.	167
Tableau 50 : Tests des plaques composites stratifiés et PVA au cône calorimètre à différents flux thermiques en présence d'une flamme (Avec combustion : AC) et en absence d'inflammation (Sans combustion : SC).....	169
Tableau 51 : Températures du cône radiant implémentées dans Comsol® selon l'irradiance voulue sur la surface de l'échantillon.....	170

Références Bibliographiques

- [1] M. Hakansson, E. Johnson, and J. . Ringsberg, "Cost and weight of composite ship structures: A parametric study based on Det Norske Veritas rules," *J. Eng. Marit. Environ.*, vol. 232, no. 3, pp. 331-350, 2017.
- [2] T. Hertzberg, "LASS, Lightweight Construction Applications at Sea," 2009.
- [3] S. Bourbigot, R. Delobel, and S. Duquesne, "Comportement au feu des composites," *Tech. l'ingénieur*, p. 13, 2006.
- [4] OMI, *International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL)*. www.imo.org, 1973.
- [5] IMO, *Resolution Msc.307(88), International Code for Application of Fire Test Procedures*. London: www.imo.org, 2010.
- [6] International Maritime Organization, "International Code for Application of Fire Test Procedures (2010 FTP CODE), Résolution MSC.307(88)," 2010.
- [7] FTT, "Large Scale Vertical Fire resistance Test Furnace." [Online]. Available: <https://www.fire-testing.com/large-scale-vertical-fire-resistance-test-furnace/>.
- [8] A. T. Grenier, M. L. Janssens, and L. Nash, "Developing cone calorimeter acceptance criteria for materials used in high speed craft," *Fire Mater.*, vol. 24, pp. 29-35, 2000.
- [9] A. Mouritz, A.P and Gibson, *Fire Properties of Polymer Composite Materials*. Springer US, 2006.
- [10] OMI, *MSC, International Code for Application of Fire Test Procedures*. London: www.imo.org, 1994.
- [11] OMI, *MSC/Circ.1002, Guidelines on alternative design and arrangements for fire safety*. London: www.imo.org, 2001.
- [12] G. Chantelauve, "Conception alternative pour la sécurité incendie," 2004.
- [13] OMI, *MSC/Circ.1003, Guidelines on a simplified calculation for the total amount of combustible materials per unit area in accomodation and service spaces*. London: www.imo.org, 2001.
- [14] G. Chantelauve, "Evaluation des risques et réglementation de la sécurité : cas du secteur maritime : tendances et applications," 2006.

- [15] R. D. Marquis, "Caractérisation et modélisation multi-échelle du comportement au feu d'un composite pour son utilisation en construction navale.," Ecole des Mines de Nantes, 2010.
- [16] Z. Gurdal, R. . Haftka, and P. Hajela, *Design and optimization of laminated composite materials*. Wiley-Interscience Publication, 1999.
- [17] P. Parneix and D. Lucas, "Les structures composites en construction navale militaire," *Tech. l'Ingénieur*, pp. 1-23, 2000.
- [18] J. Holbery and D. Houston, "Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications," *Jom*, pp. 80-86, 2006.
- [19] S. Bourbigot, R. Delobel, and S. Duquesne, "Comportement au feu des composites Comportement au feu des composites," *Tech. L Ing. (AM 5 330)*, vol. 33, no. 0, p. 14, 2006.
- [20] J. Jannel, "Polyesters insaturés UP," *Tech. l'ingénieur*, p. 26, 2004.
- [21] S. Peters, *Handbook of composites*. London, 1998.
- [22] C. Di Tomasso, Z. József Gombos, and J. Summerscales, "Styrene emissions during gel-coating of composites," *J. Clean. Prod.*, vol. 83, pp. 317-328, 2014.
- [23] AMSC, *Handbook Composite Materials Volume 3.Polymer matrix composites materials usage, design and analysis*, vol. 3. 2002.
- [24] C. Bradai, T. Bouraoui, N. Hammed, and F. El Halouani, "Réticulation et comportement mécanique d'une résine polyester insaturée pour différents taux de catalyseur," *Ann. Chim. Sci. des Matériaux*, vol. 33, no. 4, pp. 293-302, 2008.
- [25] J. P. Pascault and R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. John Wiley & Sons, Inc, 2013.
- [26] C. Baley, Y. Perrot, P. Davies, A. Bourmaud, and Y. Grohens, "Mechanical properties of composites based on low styrene emission polyester resins for marine applications," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 1-22, 2006.
- [27] Y. Perrot, C. Baley, and P. Davies, "Influence of low styrene emission polyester resins on the aging behaviour of composites in a maritime environment," in *Les Journées Nationales sur les Composites (JNC15)*, 2007, p. 9.
- [28] D. Ratna, *Handbook of Thermoset Resins*. 2009.
- [29] D. Marquis, "MP08 : Etat de l'art de l'utilisation des matériaux composites sandwichs dans le milieu naval," 2007.

- [30] W. Haessler, "The tetrahedron of fire," *extinguishment fire M.A*, p. National fire protection association, 1974.
- [31] W. . Hawkins, "Thermal and oxidative degradation of polymers," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 187–192, 1964.
- [32] J.-M. Lopez-Cuesta and L. Ferry, "Réaction au feu des nanocomposites," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0, p. NM3060, 2013.
- [33] B. K. Kandola, L. Krishnan, and J. R. Ebdon, "Blends of unsaturated polyester and phenolic resins for application as fire-resistant matrices in fibre-reinforced composites: Effects of added flame retardants," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 106, pp. 129–137, 2014.
- [34] B. K. Kandola and E. Kandare, *Advances in Fire Retardant Materials: Composites having improved fire resistance*. Woodhead Publishing, 2008.
- [35] E. Kandare, B. K. Kandola, D. Price, S. Nazaré, and R. A. Horrocks, "Study of the thermal decomposition of flame-retarded unsaturated polyester resins by thermogravimetric analysis and Py-GC/MS," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, pp. 1996–2006, 2008.
- [36] K. Laoubi, Z. Hamadi, A. Ahmed Benyahia, A. Serier, and Z. Azari, "Thermal behavior of E-glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 56, pp. 520–526, 2014.
- [37] B. W. Jo, S. K. Park, and D. K. Kim, "Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, pp. 14–20, 2008.
- [38] A. Baudry, J. Dufay, N. Regnier, and B. Mortaigne, "Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyester with chain ends modified by dicyclopentadiene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 61, no. 3, pp. 441–452, 1998.
- [39] M. Ravey, "Pyrolysis of unsaturated polyester resin. Quantitative aspects," *Polym. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 1–15, 1983.
- [40] B. Mortaigne, S. Bourbigot, M. Le Bras, G. Cordellier, A. Baudry, and J. Dufay, "Fire behaviour related to the thermal degradation of unsaturated polyesters," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 64, no. 3, pp. 443–448, 1999.
- [41] A. P. Mouritz and Z. Mathys, "Post-fire mechanical properties of glass-reinforced polyester composites," vol. 61, pp. 475–490, 2001.

- [42] A. Galgano, C. Di Blasi, C. Branca, and E. Milella, "Thermal response to fire of a fibre-reinforced sandwich panel: Model formulation, selection of intrinsic properties and experimental validation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, pp. 1267–1280, 2009.
- [43] J. Henderson, J. A. Wiebelt, and M. . Tant, "A model for the thermal response of polymer composite materials with experimental verification," *J. Compos. Mater.*, vol. 19, pp. 579–595, 1985.
- [44] J. . Henderson and T. . Wiecek, "A mathematical model to predict the thermal response of decomposing, expanding polymer composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 21, no. 4, p. 1987, 1987.
- [45] A. G. Gibson, P. N. . Wright, Y. . Wu, A. . Mouritz, Z. Mathys, and C. . Gardiner, "The integrity of polymer composites during and after fire," *J. Compos. Mater.*, vol. 38, no. 15, pp. 1283–1307, 2004.
- [46] A. P. Mouritz, S. Feih, E. Kandare, and A. G. Gibson, "Thermal-mechanical modelling of laminates with fire protection coating," *Compos. Part B Eng.*, vol. 48, pp. 68–78, 2013.
- [47] A. . Mouritz, S. Feih, and E. Kandare, "Damage and failure modelling of fibre polymer composites in fire," 2009.
- [48] R. Sullivan and N. . Salamon, "A finite element method for the thermochemical decomposition of polymeric materials-2.carbon phenolic composites," *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 30, no. 4, pp. 939–951, 1993.
- [49] R. . Sullivan and N. . Salamon, "A finite element method for the thermochemical decomposition of polymeric materials-1 theory," *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 30, no. 4, pp. 431–441, 1992.
- [50] B. . Lattimer and J. Ouellette, "Properties of composite materials for thermal analysis involving fires," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 7, pp. 1068–1081, 2006.
- [51] B. . Lattimer, T. Goodrich, J. Chodak, and C. Cain, "Properties of composite materials for modeling high temperature response," 2009.
- [52] S. Feih, A. P. Mouritz, Z. Mathys, and A. G. Gibson, "Tensile strength modeling of glass fiber-polymer composites in fire," *J. Compos. Mater.*, vol. 41, no. 19, pp. 2387–2410, 2007.
- [53] Y. I. Dimitrienko, "A structural thermo-mechanical model of textile composite materials at high temperatures," *Compos. Sci. Technol.*, no. 59, pp. 1041–1053, 1999.

- [54] Y. I. Dimitrienko, "Thermomechanical behaviour of composite materials and structures under high temperatures: 1. Materials," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, no. 28A, pp. 453–461, 1997.
- [55] D. L. J. Statler and R. K. Gupta, "A Finite Element Analysis on the Modeling of Heat Release Rate, as Assessed by a Cone Calorimeter of Char Forming Polycarbonate," *COMSOL Conf. Bost.*, 2008.
- [56] D. L. J. Statler, "A mechanistic and modeling study of recycled and Virgin flame retarded polycarbonate," Université de Morgantown, 2008.
- [57] Dr. Adrian Beard, "The flame retardants market," 2016. [Online]. Available: <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/market>.
- [58] A. Beard, "The Flame Retardants Market," 2014. [Online]. Available: <http://www.flameretardants-online.com/web/en/106/7ae3d32234954e28e661e506e284da7f.htm>.
- [59] I. Van der Veen and J. De Boer, "Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis," *Chemosphere*, vol. 88, pp. 1119–1153, 2012.
- [60] E. D. Weil and V. Choudhary, "Flame-Retarding Plastics and Elastomers with Melamine," *J. Fire Sci.*, vol. 13, no. 2, pp. 104–126, 1995.
- [61] T. R. Hull, R. J. Law, and Å. Bergman, "Chapitre 4 - Environmental Drivers for Replacement of Halogenated Flame Retardants," in *Polymer Green Flame Retardants*, Constantine D. Papaspyrides and Pantelis Kiliaris, Ed. 2014, pp. 119–179.
- [62] S. Bourbigot and S. Duquesne, "Fire retardant polymers : recent developments and opportunities," pp. 2283–2300, 2007.
- [63] C. Vagner, M. Cochez, and M. Ferriol, "Chimie de la combustion des polymères et ignifugation," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0, p. 35, 2016.
- [64] S. Y. Lu and I. Hamerton, "Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers," *Prog. Polym. Sci.*, no. 27, pp. 1661–1712, 2002.
- [65] M. Cochez, C. Vagner, H. Vahabi, and M. Ferriol, "Retardateurs de flamme conventionnels et biosourcés pour les polymères," vol. 33, no. 0, 2018.
- [66] M. Jimenez, S. Duquesne, and S. Bourbigot, "Intumescent fire protective coating :

- Toward a better understanding of their mechanism of action," *Thermochim. Acta*, vol. 449, pp. 16–26, 2006.
- [67] B. K. Kandola and J. R. Ebdon, "Recent Developments in Fire Retardation and Fire Protection of Fibre-Reinforced Composites," *Mater. China*, vol. 35, no. 5, pp. 333–344, 2016.
- [68] J. Karl Fink, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*. Elsevier, 2013.
- [69] Y. Hai *et al.*, "Ultrathin Beta-Nickel hydroxide nanosheets grown along multi-walled carbon nanotubes: A novel nanohybrid for enhancing flame retardancy and smoke toxicity suppression of unsaturated polyester resin," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 509, pp. 285–297, 2018.
- [70] Y. F. Shih, Y. T. Wang, R. J. Jeng, and K. M. Wei, "Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters. I. Enhanced thermal properties and flame retardancy," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 86, no. 2, pp. 339–348, 2004.
- [71] B. K. Kandola and J. . Ebdon, *Unsaturated Polyester Resins. Chapter 17 : Flammability and Thermal Stability of Unsaturated Polyester Resin-Based Blends and Composites*. 2019.
- [72] L. Ferry and J. M. Lopez-Cuesta, "Retardateurs de flammes des matériaux polymères," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, p. AM 3 237, 2016.
- [73] U. Braun *et al.*, "Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, pp. 8495–8508, 2006.
- [74] L. Liu, Y. Xu, M. Xu, Y. He, S. Li, and B. Li, "An efficient synergistic system for simultaneously enhancing the fire retardancy, moisture resistance and electrical insulation performance of unsaturated polyester resins," *Mater. Des.*, vol. 187, p. 108302, 2020.
- [75] B. Schartel, "Phosphorus-based flame retardancy mechanisms-old hat or a starting point for future development?," *Materials (Basel)*, vol. 3, pp. 4710–4745, 2010.
- [76] Z. Bai, L. Song, Y. Hu, X. Gong, and R. K. K. Yuen, "Investigation on flame retardancy, combustion and pyrolysis behavior of flame retarded unsaturated polyester resin with a star-shaped phosphorus-containing compound," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 105, pp. 317–326, 2014.
- [77] Z. Chen, M. Jiang, Z. Chen, T. Chen, Y. Yu, and J. Jiang, "Preparation and

- characterization of a microencapsulated flame retardant and its flame-retardant mechanism in unsaturated polyester resins," *Powder Technol.*, vol. 354, pp. 71–81, 2019.
- [78] J. Reuter, L. Greiner, P. Kukla, and M. Döring, "Efficient flame retardant interplay of unsaturated polyester resin formulations based on ammonium polyphosphate," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 178, 2020.
- [79] G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, F. Costanzi, and A. Pagliari, "Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part VI-Mechanism of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 12, no. 3, pp. 213–228, 1985.
- [80] G. Camino and M. P. Luda, *Mechanistic study of intumescence*. 1998.
- [81] L. L. Pan, G. Y. Li, Y. C. Su, and J. S. Lian, "Fire retardant mechanism analysis between ammonium polyphosphate and triphenyl phosphate in unsaturated polyester resin," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 9, pp. 1801–1806, 2012.
- [82] C. M. C. Pereira, M. Herrero, F. M. Labajos, A. T. Marques, and V. Rives, "Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 6, pp. 939–946, 2009.
- [83] N. Ramadan, M. Taha, A. D. La Rosa, and A. Elsabbagh, "Towards selection charts for epoxy resin, unsaturated polyester resin and their fibre-fabric composites with flame retardants," *Materials (Basel)*, no. 14, pp. 1–45, 2021.
- [84] M. Rakotomalala, S. Wagner, and M. Döring, "Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 8, pp. 4300–4327, 2010.
- [85] L. Tibiletti, "Nouvelles formulations de résines polyesters insaturés pour l'amélioration du comportement au feu," 2011.
- [86] D. A. Bright, S. Dashevsky, and P. Y. Moy, "Resorcinol Bis(Diphenyl Phosphate), a Non-Halogen Flame-Retardant Additive," *J. Vinyl Addit. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 170–174, 1997.
- [87] J. M. Lopez-Cuesta, *Flame Retardancy Properties of Clay-Polymer Nanocomposites*. Elsevier Inc., 2017.
- [88] F. Bensadoun, N. Kchit, C. Billotte, F. Trochu, and E. Ruiz, "A comparative study of dispersion techniques for nanocomposite made with nanoclays and an unsaturated

- polyester resin," *J. Nanomater.*, p. 12, 2011.
- [89] L. Jyi-Jiin and M. . Isaac, "Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 11, pp. 1607–1616, 2003.
 - [90] Z. Wang, E. Han, and W. Ke, "Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 20–21, pp. 5706–5716, 2006.
 - [91] B. K. Kandola, S. Nazare, and A. R. Horrocks, *Thermal Degradation Behaviour of Flame-Retardant Unsaturated Polyester Resins Incorporating Functionalised Nanoclays*. London: Royal Society of Chemistry, 2005.
 - [92] R. K. Bharadwaj *et al.*, "Structure-property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 13, pp. 3699–3705, Apr. 2002.
 - [93] U. Igwe, "Effect of additives on physical, thermal and mechanical properties of glass-reinforced polyester composites," Université de Bolton, UK, 2006.
 - [94] L. Tibiletti *et al.*, "Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyesters filled with metallic oxides," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 1, pp. 67–75, 2011.
 - [95] S. Bourbigot, E. Devaux, and X. Flambard, "Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 75, no. 2, pp. 397–402, Jan. 2002.
 - [96] M. Alkan and R. Benlikaya, "Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites with Sepiolite and Heat-Treated Sepiolites," *J. Appl. Sci.*, vol. 112, pp. 3764–3774, 2009.
 - [97] H. Vahabi, Q. Lin, C. Vagner, M. Cochez, M. Ferriol, and P. Laheurte, "Investigation of thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate) composites by combination of APP with ZrO₂, sepiolite or MMT," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 124, pp. 60–67, 2016.
 - [98] L. Clerc, L. Ferry, E. Leroy, and J. . Lopez-Cuesta, "Influence of talc physical properties on the fire retarding behaviour of (ethylene–vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide/talc) composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, no. 3, pp. 504–511, 2005.
 - [99] Á. Pomázi and A. Toldy, "Multifunctional gelcoats for fiber reinforced composites," *Coatings*, vol. 9, no. 173, p. 23, 2019.
 - [100] M. Yuhazri, H. Sihombing, M. Abidin, and G. Nilson, "A review on gelcoat used in

- laminated composite structure," *Int. J. Res. Eng. Technol.*, no. 4, pp. 49–58, 2015.
- [101] U. Sorathia *et al.*, "Evaluation of Intumescent Coatings for Shipboard Fire Protection," *J. Fire Sci.*, vol. 21, no. 6, pp. 423–450, 2003.
- [102] C. E. Anderson, J. Mallow Dziuk, W. A. Mallow, and J. Buckmaster, "Intumescent Reaction Mechanisms," *J. Fire Sci.*, no. 3, pp. 161–194, 1985.
- [103] N. H. Huang, Z. J. Chen, J. Q. Wang, and P. Wei, "Synergistic effects of sepiolite on intumescent flame retardant polypropylene," vol. 4, no. 12, pp. 743–752, 2010.
- [104] P. Jiang, S. Zhang, S. Bourbigot, Z. Chen, S. Duquesne, and M. Casetta, "Surface grafting of sepiolite with a phosphaphenanthrene derivative and its flame-retardant mechanism on PLA nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 165, pp. 68–79, 2019.
- [105] C. Huggett, "Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements," *Fire Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 61–65, 1980.
- [106] C. Vincent, "Caractérisation du comportement au feu des matériaux de l'habitat : Influence de l'effet d'échelle," 2017.
- [107] E. Guillaume, D. Marquis, L. Saragoza, and C. Yardin, "Incertitude sur la mesure par un « cône calorimètre » du dégagement de chaleur produit lors de la combustion d'un matériau," *Rev. française métrologie*, no. 31, pp. 3–11, 2013.
- [108] O. Abbes, "Etude de la diffusion réactive entre Mn et Ge à l'échelle nanométrique pour des applications en spintronique," 2017.
- [109] A. Laachachi, "Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) : Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphoré," 2005.
- [110] S. Brehme *et al.*, "Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly(butylene terephthalate) (PBT): Flame retardancy performance and mechanisms," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, pp. 875–884, 2011.
- [111] B. Schartel *et al.*, "Pyrolysis of Epoxy Resins and Fire Behavior of Epoxy Resin Composites Flame-Retarded with 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide Additives," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 104, pp. 2260–2269, 2007.
- [112] M. MATAR, "Exploration de nouvelles voies pour l'ignifugation des polymères," 2016.
- [113] H. Lu and C. A. Wilkie, "Study on intumescent flame retarded polystyrene composites

- with improved flame retardancy," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 2388–2395, 2010.
- [114] R. P. D'Amelia, S. Gentile, W. F. Nirode, and L. Huang, "Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (EA)," *World J. Chem. Educ.*, vol. 4, no. 2, pp. 25–31, 2016.
- [115] B. Rimez, G. Van Assche, S. Bourbigot, and H. Rahier, "Modelled decomposition kinetics of flame retarded poly (vinyl acetate)," vol. 130, pp. 245–256, 2016.
- [116] Z. Al-Hassany, A. Genovese, and R. A. Shanks, "Fire-retardant and fire-barrier poly(vinyl acetate) composites for sealant application," *Express Polym. Lett.*, vol. 4, no. 2, pp. 79–93, 2010.
- [117] J. Lin, Y. Liu, D. Wang, Q. Qin, and Y. Wang, "Poly (vinyl alcohol)/ Ammonium Polyphosphate Systems Improved Simultaneously Both Fire Retardancy and Mechanical Properties by Montmorillonite," pp. 9998–10005, 2011.
- [118] C. Zhao, Y. Liu, D. Wang, D. Wang, and Y. Wang, "Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly (vinyl alcohol)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, pp. 1323–1331, 2008.
- [119] B. Rimez, H. Rahier, M. Biesemans, S. Bourbigot, and B. Van Mele, "Flame retardancy and degradation mechanism of poly(vinyl acetate) in combination with intumescent flame retardants: I. Ammonium poly(phosphate)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 121, pp. 321–330, 2015.
- [120] B. Bodzay, K. Bocz, Z. Bárkai, and G. Marosi, "Influence of rheological additives on char formation and fire resistance of intumescent coatings," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, pp. 355–362, 2011.
- [121] A. Berthereau and E. Dallies, "Fibres de verre de renforcement," *Techniques de l'ingénieur*, pp. 1–19, 2008.
- [122] Z. Zheng, L. Qiang, T. Yang, B. Wang, X. Cui, and H. Wang, "Preparation of microencapsulated ammonium polyphosphate with carbon source- and blowing agent-containing shell and its flame retardance in polypropylene," *J. Polym. Res.*, vol. 21, no. 443, p. 15, 2014.
- [123] S. Peng, M. Zhou, F. Liu, and C. Zhang, "Subject Category : Subject Areas : Flame-retardant polyvinyl alcohol membrane with high transparency based on a reactive

- phosphorus- containing compound," 2017.
- [124] P. S. Thomas, J. P. Guerbois, G. F. Russell, and B. J. Briscoe, "FTIR study of the thermal degradation of poly(vinyl alcohol)," in *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, vol. 64, no. 2, pp. 501–508.
 - [125] X.-Y. Zhou, D.-M. Jia, Y.-F. Cui, and D. Xie, "Kinetics Analysis of Thermal Degradation Reaction of PVA and PVA / Starch Blends," *Reinf. Plast. Compos.*, vol. 28, no. 22, 2009.
 - [126] J. S. Lin, Y. Liu, D. Y. Wang, Q. Qin, and Y. Z. Wang, "Poly(vinyl alcohol)/ ammonium polyphosphate systems improved simultaneously both fire retardancy and mechanical properties by montmorillonite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 9998–10005, 2011.
 - [127] M. Alkan and R. Benlikaya, "Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites with Sepiolite and Heat-Treated Sepiolites," *Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, pp. 3764–3774, 2009.
 - [128] Y. Zhang, L. Wang, F. Wang, J. Liang, and S. Ran, "Phase transformation and morphology evolution of sepiolite fibers during thermal treatment," *Appl. Clay Sci.*, vol. 143, pp. 205–211, 2017.
 - [129] R. E. Winans, S. Seifert, and K. A. Carrado, "In Situ SAXS Studies of the Structural Changes of Sepiolite Clay and Sepiolite - Carbon Composites with Temperature," *Chem. Mater.*, no. 6, pp. 739–742, 2002.
 - [130] B. Schartel and T. R. Hull, "Development of fire-retarded materials – Interpretation of cone calorimeter data," *Fire Mater.*, vol. 31, pp. 327–354, 2007.
 - [131] Y. Quach, L. Ferry, and R. Sonnier, "Efficiency of wollastonite and ammonium polyphosphate combinations on flame retardancy of polystyrene," *Polym. Adv. Technol.*, p. 10, 2012.
 - [132] L. Dumazert, D. Rasselet, J.-M. Lopez-Cuesta, B. Pang, B. Gallard, and S. Kennouche, "Thermal stability and fire reaction of poly (butylene succinate) nanocomposites using natural clays and FR additives," *Polym. Adv. Technol.*, pp. 1–15, 2017.
 - [133] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and Charts*, 3rd Edition. 2004.
 - [134] A. Riva, G. Camino, L. Fomperie, and P. Amigouët, "Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions," in *Polymer Degradation and Stability*, 2003, vol. 82, no. 2, pp. 341–346.

- [135] D. Lin-Vien, N. Colthup, W. Fateley, and J. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. 1991.
- [136] B. J. Holland and J. N. Hay, "The thermal degradation of poly(vinyl alcohol)," *Polymer (Guildf)*., vol. 42, pp. 6775–6783, 2001.
- [137] Z. Zheng, Y. Liu, L. Zhang, B. Dai, X. Yang, and H. Wang, "Fabrication of halogen-free ammonium phosphate with two components via a simple method and its flame retardancy in polypropylene composites," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 127, pp. 2013–2023, 2017.
- [138] B. Yuan, C. Bao, Y. Guo, L. Song, K. M. Liew, and Y. Hu, "Preparation and Characterization of Flame-Retardant Aluminum Hypophosphite / Poly (Vinyl Alcohol) Composite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, pp. 14065–14075, 2012.
- [139] S. Duquesne, F. Samyn, S. Bourbigot, P. Amigouet, F. Jouffret, and K. Shen, "Influence of talc on the fire retardant properties of highly filled intumescent polypropylene composites," *Polym. Adv. Technol.*, no. 19, pp. 620–627, 2008.
- [140] L. Geoffroy, F. Samyn, M. Jimenez, and S. Bourbigot, "Intumescent polymer metal laminates for fire protection," *Polymers (Basel)*., vol. 10, no. 995, pp. 0–16, 2018.
- [141] G. M. Wu, B. Schartel, H. Bahr, M. Kleemeier, D. Yu, and A. Hartwig, "Experimental and quantitative assessment of flame retardancy by the shielding effect in layered silicate epoxy nanocomposites," *Combust. Flame*, vol. 159, pp. 3616–3623, 2012.
- [142] B. Schartel and A. Weib, "Temperature inside burning polymer specimens: Pyrolysis zone and shielding," *Fire Mater.*, vol. 34, pp. 217–235, 2010.
- [143] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, and P. Dubois, "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites," *Materials Science and Engineering*, vol. 63, no. 3. pp. 100–125, 2009.
- [144] M. T. Wilson, B. Z. Dlugogorski, and E. M. Kennedy, "Uniformity of radiant heat fluxes in cone calorimeter," *Fire Saf. Sci. - Proc. seventh Int. Symp.*, pp. 815–826, 2003.
- [145] C. Lautenberger and C. Fernandez-Pello, "Pyrolysis modeling, thermal decomposition, and transport processes in combustible solids," *WIT Trans. State-of-the-art Sci. Eng.*, vol. 31, pp. 209–259, 2008.
- [146] S. I. Stoliarov and R. N. Walters, "Determination of the heats of gasification of polymers using differential scanning calorimetry," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, pp. 422–427, 2008.

- [147] "No Title." [Online]. Available: https://www.engineeringtoolbox.com/methane-d_980.html.
- [148] V. Biasi, "Modélisation Thermique de la Dégradation d'un Matériau Composite Soumis au Feu," 2015.
- [149] J. Maxwell, "Treatise on Electricity and Magnetism," 1873.
- [150] Y. Liu *et al.*, "Significantly enhanced thermal conductivity in polyvinyl alcohol composites enabled by dopamine modified graphene nanoplatelets," *Compos. Part A*, vol. 117, pp. 134–143, 2019.
- [151] S. Kim, J. Shimazu, T. Fukaminato, T. Ogata, and S. Kurihara, "Thermal conductivity of graphene oxide-enhanced polyvinyl alcohol composites depending on molecular interaction," *Polymer (Guildf)*, vol. 129, pp. 201–206, 2017.
- [152] D. Thomas, E. Zhuravlev, A. Wurm, C. Schick, and P. Cebe, "Fundamental thermal properties of polyvinyl alcohol by fast scanning calorimetry," *Polymer (Guildf)*, vol. 137, pp. 145–155, 2018.
- [153] B. J. Holland and J. N. Hay, "The thermal degradation of poly (vinyl alcohol)," vol. 42, pp. 6775–6783, 2001.
- [154] J. L. Lundberg, "Diffusivities and Solubilities of Methane in Linear Polyethylene Melts *," *J. Polym. Sci. Part A*, vol. 2, pp. 3925–3931, 1964.
- [155] B. Flaconèche, J. Martin, and M. H. Klopffer, "Permeability , Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene , Polyamide 11 and Poly (vinylidene fluoride)," *Oil & Gas Sci. Technol.*, vol. 56, no. 3, pp. 261–278, 2001.
- [156] P. Memari *et al.*, "Gas Permeation in Semicrystalline Polyethylene as Studied by Molecular Simulation and Elastic Model," *Oil & Gas Sci. Technol.*, vol. 70, no. 2, pp. 227–235, 2015.
- [157] M. B. McKinnon, G. E. Martin, and S. I. Stoliarov, "Pyrolysis model for multiple compositions of a glass reinforced unsaturated polyester composite," *J. Appl. Polym. Sci.*, pp. 1–16, 2019.
- [158] Romain Meinier, "Procédure pour l'étude par photogrammétrie du Char," 2019.

Développement de matériaux composites à résistance et réaction au feu améliorée pour application dans le nautisme

L'utilisation des matériaux composites dans les structures navales s'est amplifiée depuis les années 1970 permettant un gain de poids et un coût de maintenance réduit. Néanmoins, elle s'accompagne d'exigence de sécurité incendie du fait de la dégradation rapide de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à une flamme ou à un flux de chaleur élevé. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche partenariale avec un constructeur naval dédié à l'étude du comportement au feu des matériaux composites pour la fabrication d'un navire de recherche. Des stratégies d'ignifugations des matériaux composites avec des solutions commerciales ont été testées dans une première approche. La comparaison de retardateurs de flamme en masse et d'ignifugation en surface a été mise en place pour juger de l'efficacité de ces stratégies sur la réaction au feu du composite. De plus, une évaluation de la résistance au feu d'une solution choisie a été menée à l'aide du cône calorimètre. Par la suite, la formulation d'un revêtement de surface protecteur original, composé d'une matrice alcool poly(vinyle) et d'un système retardateur de flamme composé de polyphosphate d'ammonium en synergie avec une nanocharge lamellaire à base de sépiolite, a été placée sur le matériau composite. Ce complexe a été caractérisé en réaction et en résistance au feu. Une augmentation de la résistance au feu a été attestée par un retard et un ralentissement de l'augmentation de la température sur la face non exposée. Pour approfondir la compréhension des phénomènes thermiques et chimiques observés en résistance au feu, cette étude s'est attachée à appliquer et compléter le modèle de Statler et Gupta spécifiquement aux matériaux composites à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics®. Ce modèle, initialement développé pour évaluer le débit calorifique émis par un polymère formant du char pendant sa combustion, permet de traiter la dégradation de la matrice en gaz et char ainsi que le transport de gaz de la création à la libération hors du matériau. Pour cela, des lois de transfert de chaleur et de masse sont considérées au sein du matériau. Le modèle a été appliqué à un essai au cône calorimètre sous plusieurs flux thermiques non-uniformes dans un environnement contrôlé pour le revêtement poly(vinyle) et le composite permettant de confronter la simulation aux mesures expérimentales. Les résultats montrent une bonne adéquation modèle/expérience et des pistes d'améliorations sont proposées pour poursuivre la prise en compte de phénomènes thermo-chimiques.

Mots clés : Matériaux composites – Feu – Résine polyester – Fibres de verre – Réaction au feu – Résistance au feu – Simulation numérique – Nautisme

Development of composite materials with improved fire resistance and reaction to fire for marine industry

The use of composite materials in naval structures has increased since the 1970s, allowing weight savings and reduced maintenance costs. Nevertheless, it is accompanied by fire safety requirements due to the rapid degradation of these materials when subjected to a flame or a high heat flux. This PhD is part of a research project with a shipbuilder dedicated to the study of the fire behavior of composite materials for the manufacture of a research vessel. In a first approach, fireproofing strategies of composite materials with commercial solutions have been tested. The comparison of bulk flame retardants and surface flame retardants was implemented to judge the effectiveness of these strategies on the fire reaction of the composite. In addition, an evaluation of the fire resistance of a selected solution was conducted using the calorimeter cone. Subsequently, the formulation of an original and novel protective surface coating, consisting of a polyvinyl alcohol matrix and a flame retardant system consisting of ammonium polyphosphate in synergy with lamellar sepiolite-based nanofillers, was placed on the composite material. This complex was characterized in terms of reaction and fire resistance. An increase in fire resistance was demonstrated by a delay and a slowing of the temperature increase on the unexposed side. To further understand the thermal and chemical phenomena observed in fire resistance, this study applied and completed the Statler and Gupta model specifically to composite materials using the Comsol Multiphysics® software. This model, originally developed to evaluate the heat rate emitted by a char-forming polymer during combustion, allows the degradation of the matrix into gas and char to be treated as well as the transport of gas from creation to release from the material. For this purpose, heat and mass transfer laws are considered within the material. The model was applied to a calorimeter cone test under several non-uniform heat flows in a controlled environment for the poly(vinyl) coating and the composite allowing the simulation to be compared with experimental measurements. The results show a good agreement between the model and the experiment and improvements are proposed to further take into account thermo-chemicals phenomena.

Keywords: Composite materials - Fire - Polyester resin - Glass fibers - Reaction to fire - Fire resistance - Numerical simulation – Marine industry