



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

DÉVELOPPEMENT DE NOUVEAUX SYSTÈMES RETARDATEURS DE FLAMMES À BASE DE NANOCOMPOSITES PLUS RESPECTUEUX DE L'ENVIRONNEMENT

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Paul Verlaine de Metz

Mention : Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Blandine FRIEDERICH

Ingénieur diplômée de l'ENSCMu

le 30 août 2011 à Esch-sur-Alzette (Luxembourg)

Ecole Doctorale Energie, Mécanique et Matériaux (EMMA)

Jury composé de :

Giovanni CAMINO	Professeur	Rapporteur (Politecnico di Torino)
Sophie DUQUESNE	Professeur	Rapporteur (Université de Lille 1)
Marie-José LOPEZ-CUESTA	Professeur	Examineur (Ecole des Mines d'Alès)
Michel FERRIOL	Professeur	Directeur de thèse (Université de Metz)
David RUCH	Docteur (HDR)	Co-directeur de thèse (CRP Henri Tudor)
Fouad LAOUTID	Docteur	Examineur (Materia Nova)
Abdelghani LAACHACHI	Docteur	Examineur (CRP Henri Tudor)
Marianne COCHEZ	Maître de Conférences	Examineur (Université de Metz)

Travaux réalisés à :

- Centre de Recherche Public Henri Tudor, Department of Advanced Materials and Structures (AMS), Esch-sur-Alzette (Luxembourg)
- Université de Metz, Laboratoire de Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS), E.A. 4423, Saint-Avold (France)

Remerciements

Ce travail de recherche est le fruit d'une étroite collaboration entre le Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) de l'Université de Metz et le Department of Advanced Materials and Structures (AMS) du Centre de Recherche Public Henri Tudor au Luxembourg. Il a pu voir le jour grâce au financement du Fonds National de la Recherche (FNR) au Luxembourg.

Je souhaite remercier le Professeur Michel Ferriol, mon directeur de thèse, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et pour m'avoir encadrée de manière rigoureuse et constante pendant ces trois années, depuis Saint-Avold. Mes remerciements vont également à David Ruch, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir accueillie au sein du CRP Henri Tudor. Je tiens particulièrement à remercier Abdelghani Laachachi, chercheur au CRP Henri Tudor, pour son encadrement, sa disponibilité et pour m'avoir fait partager son expérience dans le domaine de l'ignifugation. Je joins à ces remerciements Marianne Cochez, Maître de conférences à l'Université de Metz, pour son aide, sa disponibilité et sa bonne humeur.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Giovanni Camino du Politecnico di Torino et au Professeur Sophie Duquesne de l'Université Lille 1 pour avoir accepté de rapporter mon mémoire de thèse. Je remercie également le Professeur Lopez-Cuesta, de l'Ecole des Mines d'Alès, pour avoir accepté d'examiner mon travail et le Dr. Fouad LAOUTID de Materia Nova qui a accepté de participer au jury en tant qu'examineur.

Ma gratitude va à l'ensemble du personnel et des doctorants du Département AMS au CRP Henri Tudor et du LMOPS, aussi bien à Metz qu'à Saint-Avold, que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années. Elle va plus particulièrement à Régis Vaudemont pour son aide en analyses thermiques, Frédéric Addiego pour son expertise en Diffraction des Rayons X et Claire Arnoult et Jean-Luc Biagi pour l'aide qu'ils m'ont apportée en Microscopie Electronique à Balayage et en ultra-microtomie.

Je tiens à remercier Rodolphe Sonnier, chercheur à l'Ecole des Mines d'Alès, pour son chaleureux accueil au sein du Centre des Matériaux de Grande Diffusion (CMGD), et qui m'a aidée dans mes recherches et m'a donné accès aux équipements du CMGD. Je joins à ces remerciements l'ensemble des personnes du CMGD que j'ai rencontrées et côtoyées lors de mes séjours à Alès.

Merci aussi au Professeur Patrice Bourson de l'Université de Metz pour m'avoir initiée à la spectroscopie Raman.

Je n'oublie pas Evonik-Degussa, Nabaltec, Ciba et Clariant qui m'ont fourni les oxydes métalliques et les retardateurs de flammes.

Enfin, je souhaite remercier mes parents et Sophie pour leur soutien sans faille, leurs conseils et leurs encouragements depuis toujours. Ils y sont pour beaucoup dans cette réussite. Un grand merci à mon copain pour m'avoir soutenue pendant ma thèse.



Acronymes et symboles

Polymères :

EVA	Copolymère éthylène-acétate de vinyle
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PA-6	Polyamide 6
PBT	Polybutylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PP	Polypropylène
PPgMA	Fonctions anhydride maléique greffées sur du polypropylène
PVC	Polychlorure de vinyle
PUR	Polyuréthane
SBR	Caoutchouc styrène-butadiène

Autres produits chimiques :

Al_2O_3	Alumine
AlOOH	Bœhmite
AlPO_4	Orthophosphate d'aluminium
AlP_3O_9	Métaphosphate d'aluminium
APP	Polyphosphate d'ammonium
ATH	Trihydroxyde d'aluminium
BDE	Bromodiphényléthers
CaCO_3	Carbone de calcium
CNT	Nanotube de carbone
CO	Monoxyde de carbone
CO_2	Dioxyde de carbone
DBBT	Mono-méthyl-dibromodiphénylméthane bromobenzylbromotoluène, mélange d'isomères
DWNT	Nanotube de carbone duofeuillet
Fe_2O_3	Oxyde de fer (III)
HCl	Acide chlorhydrique
HCN	Acide cyanhydrique
HNT	Nanotube d'halloysite

H ₂ O	Eau
H ₃ PO ₄	Acide phosphorique
LDH	Hydroxyde lamellaire double
MAA	Acide méthacrylique
MDH	Dihydroxyde de magnésium
MgO	Oxyde de magnésium
MAM	Méthacrylate de méthyle
MMT	Montmorillonite
MPP	Polyphosphate de mélamine
MWNT	Nanotube de carbone multifeuillet
NH ₃	Ammoniac
OMMT	Montmorillonite organo-modifiée
PBB	Biphényl polybromé
PBDE	Diphényléther polybromé
PCB	Polychlorobiphényle
PCT	Polychloroterphényle
POSS	Silsesquioxane oligomérique polyhédrique
RF	Retardateur de flammes
Sb ₂ O ₃	Trioxyle d'antimoine
SiO ₂	Silice
SSQ	Silsesquioxane
SWNT	Nanotube de carbone monofeuillet
TiO ₂	Dioxyde de titane
TiP ₂ O ₇	Pyrophosphate de titane
ZnO	Oxyde de zinc

Techniques de caractérisation :

ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Méthode Brunauer, Emmett et Teller
CCD	Capteur à couplage de charges
DMA	Analyse mécanique en mode dynamique

DoE	Plan d'expériences (Design of Experiments)
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DRX	Diffraction des rayons X
EDS	Analyse dispersive en énergie de rayons X
ESEM	Microscope électronique à balayage environnemental
ESI-MS	Spectrométrie de masse à ionisation par électrospray
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GPC	Chromatographie par perméation de gel
IOL	Indice limite d'oxygène
LFA	Analyse par laser flash
MALDI-ToF-MS	Spectrométrie de masse à désorption - ionisation par impact laser assistée par matrice
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique en transmission
PCFC	Microcalorimètre de combustion
Py-GC-MS	Pyrolyse - chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
TGA-MS	ATG couplée à un détecteur de masse
UL-94	Underwriters Laboratories-94
WAXD	Diffraction aux grands-angles

Paramètres :

α	Diffusivité thermique
AHRR	Débit calorifique moyen
C_p	Capacité calorifique
DTG	Dérivée d'une courbe thermogravimétrique
E'	Module de conservation d'énergie
E''	Module de perte d'énergie
FPI	Indice de performance au feu
ΔH	Variation d'enthalpie d'un système
HRR	Débit calorifique

λ	Conductivité thermique
MLR	Vitesse de perte de masse
\bar{M}_w	Masse molaire moyenne
m/z	Rapport masse sur valence d'un ion
ν	Nombre d'onde
pHRR	Pic de débit calorifique
ρ	Masse volumique
$t_{1/2}$	Temps à mi-hauteur
$T_{0,1}$	Température à degré d'avancement de 0,1
$T_{0,5}$	Température à degré d'avancement de 0,5
$T_{10\%}$	Température à 10% de perte de masse
$T_{50\%}$	Température à 50% de perte de masse
$\tan \delta$	Facteur d'amortissement
T_g	Température de transition vitreuse
THR	Chaleur totale dégagée
TIC	Courant ionique total
TOF	Temps d'extinction
TOT	Une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres
TTI	Temps d'ignition

Sommaire

Remerciements.....	i
Acronymes et symboles.....	v
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique	9
I.1 Dégradation thermique et combustion du PMMA.....	10
I.1.1 Dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte	10
I.1.2 Dégradation thermique du PMMA sous air	13
I.1.3 La combustion.....	16
I.1.3.1 Généralités	16
I.1.3.2 Combustion du PMMA.....	17
I.2 Pourquoi utiliser des retardateurs de flammes	18
I.3 Les nanotechnologies.....	19
I.3.1 Du micromètre au nanomètre.....	19
I.3.2 Nanocharges	20
I.3.3 Nanocomposites	21
I.3.4 Méthodes d'incorporation des charges dans le polymère	22
I.4 Les retardateurs de flammes (RF).....	23
I.4.1 Généralités.....	23
I.4.1.1 Historique des retardateurs de flammes	23
I.4.1.2 Les retardateurs de flammes en chiffres	24
I.4.1.3 Modes d'action des RF	25
I.4.1.4 Critères de sélection des retardateurs de flammes	27
I.4.2 Retardateurs de flammes inorganiques	28
I.4.2.1 Trihydroxyde d'aluminium (ATH).....	28
I.4.2.2 Hydroxyde de magnésium (MDH)	29
I.4.2.3 Les argiles	29
I.4.2.3.1 Les phyllosilicates	30
I.4.2.3.2 Les montmorillonites.....	32
I.4.2.4 Les oxydes métalliques	35
I.4.2.4.1 Modes d'action des oxydes métalliques	35

I.4.2.4.2 Amélioration de la stabilité thermique du PMMA.....	39
I.4.2.4.3 Amélioration du comportement au feu du PMMA.....	39
I.4.2.4.4 Effets de synergie	40
I.4.2.5 Hydroxyde double lamellaire (LDH).....	40
I.4.2.6 Nanotubes d'argile (halloysites)	42
I.4.3 Retardateurs de flammes contenant des halogènes	46
I.4.3.1 Comparaison entre les différents halogènes.....	46
I.4.3.2 Mécanismes d'action des RF halogénés	47
I.4.3.3 Débat autour des RF halogénés.....	49
I.4.4 Retardateurs de flammes contenant du phosphore.....	50
I.4.4.1 Retardateurs de flammes contenant du phosphore rouge.....	51
I.4.4.2 Le polyphosphate d'ammonium (APP).....	52
I.4.5 Retardateurs de flammes contenant de l'azote.....	53
I.4.6 Autres retardateurs de flammes.....	55
I.4.6.1 Retardateurs de flammes borés	55
I.4.6.2 Nanotubes de carbone (CNT)	56
I.4.6.3 Les silsesquioxanes oligomériques polyhédriques (POSS)	57
I.4.7 Les systèmes intumescents.....	59
I.5 Conclusion du Chapitre 1	64
Références	65
Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales.....	75
II.1 Matériaux.....	76
II.1.1 Polymère : PMMA.....	76
II.1.2 Oxydes métalliques.....	77
II.1.2.1 Dioxyde de titane (TiO ₂)	77
II.1.2.2 Alumine (Al ₂ O ₃)	78
II.1.2.3 Bœhmite (AlOOH)	79
II.1.3 Retardateurs de flammes.....	80
II.1.3.1 Polyphosphate d'ammonium (APP)	80
II.1.3.2 Polyphosphate de mélamine (MPP).....	81
II.2 Techniques expérimentales.....	82

II.2.1 Mise en œuvre des (nano)composites	82
II.2.1.1 Mini-extrudeuse	82
II.2.1.2 Mélangeur interne	83
II.2.1.3 Presse	83
II.2.2 Techniques de caractérisation	84
II.2.2.1 Microscopie	84
II.2.2.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	84
II.2.2.1.2 Microscopie électronique en transmission (MET).....	86
II.2.2.2 Analyse physique des formulations	87
II.2.2.2.1 Densimétrie	87
II.2.2.2.2 Analyse mécanique en mode dynamique (DMA).....	88
II.2.2.3 Analyse des propriétés thermiques	89
II.2.2.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	89
II.2.2.3.2 Analyse enthalpique différentielle (AED).....	90
II.2.2.3.3 Analyse par laser flash (LFA).....	91
II.2.2.4 Analyse du comportement au feu	94
II.2.2.4.1 Cône calorimètre	94
II.2.2.4.2 Microcalorimètre de combustion (PCFC).....	96
II.2.2.5 Analyse de la phase gazeuse.....	97
II.2.2.6 Autres techniques.....	98
II.2.2.6.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	98
II.2.2.6.2 Spectroscopie Raman.....	99
II.2.3 Plans d'expériences.....	102
II.3 Conclusion du Chapitre 2	105
Références	106

Chapitre 3 : Action des nanoparticules d'oxydes métalliques sur le transfert de chaleur et relation avec le comportement au feu	109
III.1 Morphologie des nanocomposites PMMA-oxydes métalliques.....	110
III.2 Propriétés mécaniques.....	111
III.3 Propriétés thermiques	117
III.4 Comportement au feu	124

III.5 Relations entre les propriétés de retard au feu et les propriétés thermiques	128
III.5.1 Stabilité thermique.....	128
III.5.2 Comportement au feu	130
III.6 Conclusion du Chapitre 3	136
Références	137
Chapitre 4 : Combinaison des oxydes métalliques avec des retardateurs de flammes phosphorés et azotés	141
IV.1 Etude du système ternaire APP/MPP/oxyde métallique dans le PMMA.....	142
IV.1.1 Morphologie des systèmes ternaires dans le PMMA	143
IV.1.2 Etudes des propriétés thermiques	145
IV.1.2.1 Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	145
IV.1.2.2 Diffusivité thermique	149
IV.1.3 Etude du comportement au feu.....	151
IV.1.3.1 Cône calorimètre	151
IV.1.3.2 Microcalorimètre de combustion (PCFC)	156
IV.1.4 Optimisation du système ternaire	159
IV.2 Compréhension des modes d'action des composants du système ternaire	162
IV.2.1 Analyse des résidus (phase condensée).....	162
IV.2.1.1 Morphologie des résidus	162
IV.2.1.2 Structure chimique des résidus.....	166
IV.2.2 Analyse de la phase gazeuse	177
IV.3 Conclusion du Chapitre 4.....	188
Références	189
Conclusion générale	193
Publications et communications.....	199

Introduction générale

Depuis les années 1970, les matériaux traditionnellement employés (bois, métaux) sont progressivement remplacés par des matériaux polymères (plastiques). La configuration actuelle des habitations et des moyens de transport (équipements électriques et électroniques en plastique, fibres synthétiques dans les canapés et les rideaux...) est donc propice à un départ de feu facilité et à un développement rapide et violent des incendies (600°C atteints en 3 minutes). En effet, les plastiques sont plus facilement inflammables que les matériaux qu'ils remplacent, ce qui implique qu'une fois allumés, la combustion est plus rapide, donnant aux personnes moins de temps pour se mettre à l'abri [1].

Chaque jour en Europe, les incendies entraînent le décès de 12 personnes et blessent gravement 120 personnes. Environ 80% de ces décès ont lieu dans des bâtiments résidentiels et il s'agit principalement d'enfants et de personnes âgées, car elles sont moins aptes à s'échapper en cas d'incendie. D'un point de vue économique, le montant total des dommages économiques est estimé à environ 25 milliards d'euros/an au niveau européen. Malgré l'utilisation croissante des polymères, le nombre de décès annuels liés à ces incendies semblent néanmoins diminuer depuis les années 1970 [1]. Cette diminution peut être principalement attribuée à l'utilisation de retardateurs de flammes (RF). Les RF sont en effet en mesure de contribuer, d'une manière notable, à la réduction des risques de départ de feu et à l'amélioration de la sécurité dans les habitations et les lieux publics. Cela a conduit, au fil des années, à l'élaboration d'une large gamme de systèmes retardateurs de flamme qui seront présentés dans ce mémoire.

Depuis les années 1980, la réglementation européenne concernant les retardateurs de flammes a cependant entraîné de profonds changements, quant à l'utilisation de certains RF appartenant à la famille des composés halogénés :

- ✚ Les polychlorobiphényles (PCB) et les polychloroterphényles (PCT) ont été fabriqués, jusque dans les années 1980, pour servir comme isolants électriques ou comme lubrifiants dans l'industrie. L'exposition chronique à ces composés peut entraîner des dommages sur le foie, la reproduction et la croissance et ils sont suspectés d'être cancérigènes pour l'homme. Leur combustion peut provoquer un dégagement de composés très toxiques (les furanes et les dioxines) et également cancérigènes pour l'homme. Ces composés se retrouvent dans tous les milieux de l'environnement et

peuvent contaminer l'ensemble de la chaîne alimentaire. Toutes ces raisons ont entraîné leur élimination obligatoire avant 2010 [2, 3].

- ✚ L'utilisation de certains composés bromés a également été restreinte. La directive européenne 2003/11/EC a interdit la mise sur le marché du penta-BDE (bromodiphényléther) et de l'octa-BDE [4].
- ✚ La Directive RoHS 2002/95/CE portant sur la réduction de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, interdit les biphenyl polybromés (PBB) et les diphenyléthers polybromés (PBDE) (limitation de 0,1% en masse) [5].
- ✚ REACH (l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des produits chimiques) prévoit la substitution des substances chimiques extrêmement préoccupantes tels que les DBBT (mono-méthyl-dibromodiphénylméthane bromobenzylbromotoluène, mélange d'isomères) et la restriction de l'utilisation d'autres composés bromés [6].

Les recherches actuelles s'orientent ainsi vers l'utilisation de retardateurs de flammes non-halogénés. Les retardateurs de flammes contenant du phosphore et/ou de l'azote constituent une bonne alternative d'après de récentes recherches [7], dans le respect de la réglementation européenne. Il est cependant nécessaire d'utiliser des taux de charges élevés pour obtenir des propriétés de résistance au feu intéressantes, ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques. Il a donc été choisi de combiner les retardateurs de flammes phosphorés avec des oxydes métalliques pour améliorer la résistance au feu et la stabilité thermique du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). En effet, les oxydes métalliques permettent une amélioration de la stabilité thermique du polymère, en plus de l'action de retard au feu. L'équipe de Laachachi et coll. est un précurseur dans le remplacement des RF halogénés par des oxydes métalliques nanométriques [8-11] et dans la combinaison des RF phosphorés avec les oxydes [7, 12]. L'ignifugation des polymères tels que le PMMA constitue un enjeu majeur, d'autant plus que les normes de classement au feu de la réaction ou de la résistance au feu deviennent de plus en plus sévères.

La finalité principale de notre étude est d'étudier les synergies pouvant exister dans les systèmes combinant des oxydes métalliques nanométriques et des retardateurs de flammes phosphorés

et/ou azotés dans une matrice PMMA, de mettre en lumière les modes d'action de ces composés lors de la dégradation des nanocomposites et de mettre en évidence la meilleure formulation.

Ce mémoire de thèse est constitué de quatre chapitres (Fig. 1) :

- Le Chapitre 1 est consacré à l'étude bibliographique, c'est-à-dire à l'effet des retardateurs de flammes sur la résistance au feu et la dégradation thermique, lorsqu'ils sont incorporés aux polymères de manière générale et au PMMA de manière plus particulière. Les mécanismes des principaux retardateurs de flammes sont présentés à cet effet.
- Le Chapitre 2 présente les matériaux utilisés dans le cadre de notre étude et les équipements employés pour la mise en œuvre et la caractérisation des nanocomposites.
- Le Chapitre 3 est dédié à la mise en évidence du mode d'action de trois types d'oxydes métalliques de tailles nanométriques et submicroniques dans le PMMA.
- Dans le Chapitre 4, sont étudiés les effets de la substitution des oxydes métalliques par deux retardateurs de flammes azotés et phosphorés (polyphosphate d'ammonium et polyphosphate de mélamine notés APP et MPP) pour obtenir des effets de synergie entre les différents additifs et un système ternaire (APP/MPP/oxyde métallique), plus performant. Les proportions des trois composants ont été optimisées dans le but d'obtenir la meilleure résistance au feu et la meilleure stabilité thermique.

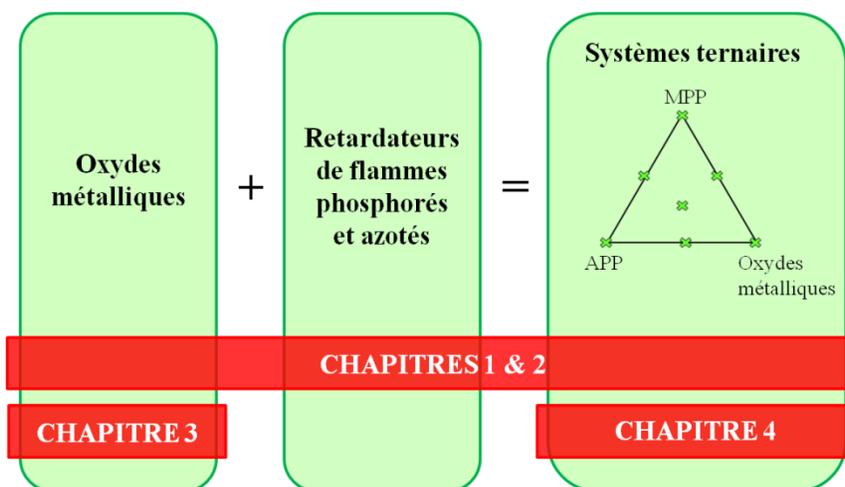


Fig. 1 : Organisation du mémoire de thèse.

Ces travaux s'inscrivent non seulement dans le cadre des restrictions de l'utilisation des retardateurs de flammes, mais aussi du durcissement des normes de classement au feu (construction, transports...) [13].

Références :

1. *Fire safety*. [cité le 21 avril 2011] ; Disponible dans : www.cefic-efra.com.
2. *Que sont les PCB ? Quels sont leurs dangers ?* 2011 [cité le 2 mai 2011]; Disponible sur : www.developpement-durable.gouv.fr/Que-sont-les-PCB-Quels-sont-leurs.html.
3. *Prévention des risques : Les PCB/PCT*. 2011 [cité le 2 mai 2011]; Disponible sur : www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/plaquette-PCB-PCT-light-finale.pdf.
4. P. Cox et P. Efthymiou, *Directive 2003/11/EC of the european parliament and of the council*. Official Journal of the European Union, 2003.
5. P. Cox et G. Drys, *Directive 2002/95/CE du parlement européen et du conseil*. Journal officiel de l'Union européenne, 2003.
6. G. Verheugen, *Commission Regulation (EC) No 552/2009*. Official Journal of the European Union, 2009.
7. A. Laachachi, M. Cochez, E. Leroy, P. Gaudon, M. Ferriol et J.M. Lopez-Cuesta, *Effect of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006. **17**(4): p. 327-334.
8. A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, E. Leroy, J.M. Lopez-Cuesta et N. Oget, *Influence of Sb₂O₃ particles as filler on the thermal stability and flammability properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. **85**(1): p. 641-646.
9. A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, J.M. Lopez-Cuesta et E. Leroy, *Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)*. *Materials Letters*, 2005. **59**(1): p. 36-39.
10. A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, D. Ruch et J.M. Lopez-Cuesta, *The catalytic role of oxide in the thermooxidative degradation of poly(methyl methacrylate)-TiO₂ nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. **93**(6): p. 1131-1137.
11. A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, J.M. Lopez-Cuesta et D. Ruch, *A comparison of the role of bœhmite (AlOOH) and alumina (Al₂O₃) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(9): p. 1373-1378.

12. A. Laachachi, M. Cochez, E. Leroy, M. Ferriol et J.M. Lopez-Cuesta, *Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate): Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(1): p. 61-69.
13. *Retardateurs de flammes*. [cité le 3 mai 2011]; Disponible sur : www.gtfi.org/doctech/retardateur_de_flamme.pdf.

Chapitre 1

Etude bibliographique

I.1 Dégradation thermique et combustion du PMMA

I.1.1 Dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte

I.1.2 Dégradation thermique du PMMA sous air

I.1.3 Combustion du PMMA

I.2 Pourquoi utiliser des retardateurs de flammes

I.3 Les nanotechnologies

I.3.1 Du micromètre au nanomètre

I.3.2 Nanocharges

I.3.3 Nanocomposites

I.3.4 Méthodes d'incorporation des charges dans le polymère

I.4 Les retardateurs de flammes

I.4.1 Généralités

I.4.2 Retardateurs de flammes inorganiques

I.4.3 Retardateurs de flammes halogénés

I.4.4 Retardateurs de flammes phosphorés

I.4.5 Retardateurs de flammes azotés

I.4.6 Autres retardateurs de flammes

I.4.7 Les systèmes intumescents

I.5 Conclusion du Chapitre 1

Références

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter les étapes et les mécanismes mis en jeu lors de la dégradation thermique et de la combustion du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Le PMMA présentant une faible résistance à la chaleur et aux flammes, il est nécessaire d'améliorer son comportement au feu en utilisant des additifs appelés retardateurs de flammes (RF). Nous allons donc ensuite faire un état de l'art sur l'ignifugation des polymères en général et du PMMA en particulier. Nous allons pour ce faire présenter les différents retardateurs de flammes employés et leurs modes d'action. Les méthodes de mise en œuvre des composites obtenus sont également exposées dans ce chapitre. Les retardateurs de flammes nanométriques sont de plus en plus employés, ces dernières années, du fait de leur efficacité par rapport aux additifs de taille micrométrique ; mélangés à un polymère, on obtient un nanocomposite. Ce point sera également abordé dans cette étude bibliographique.

I.1 Dégradation thermique et combustion du PMMA

I.1.1 Dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte

De nombreuses études ont été consacrées à la dégradation thermique de PMMA et ont montré qu'il se dépolymérise à plus de 95% en libérant le monomère (méthacrylate de méthyle : MAM).

La dégradation thermique du PMMA, obtenu par polymérisation radicalaire sous atmosphère inerte (azote), se déroulerait selon Kashiwagi et coll. [1] en trois étapes (Fig. 1.1) :

- La 1^{ère} étape, la moins stable, (vers 165°C) serait initiée par la scission des liaisons « tête-tête » (Fig. 1.1a), leur énergie de dissociation étant estimée moins élevée que les liaisons covalentes C-C en raison d'une gêne stérique et de l'effet inductif des groupes esters vicinaux.
- La 2^{ème} étape (vers 270°C) serait initiée par la scission des doubles liaisons aux extrémités des chaînes (Fig. 1.1b).
- La dernière étape correspondrait à la scission aléatoire de la chaîne polymère (Fig.1.1c). Elle débute vers 360°C.

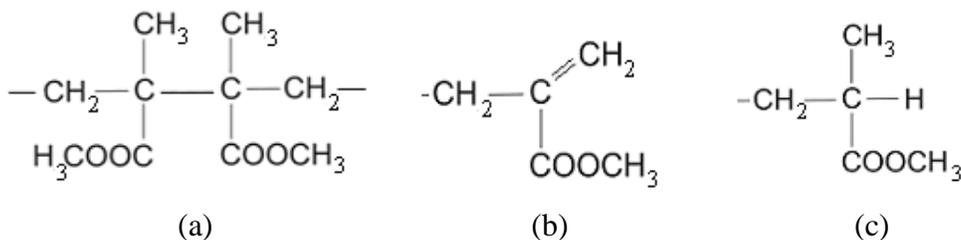


Fig. 1.1 : Groupes initiateurs de la dégradation thermique du PMMA.

Les liaisons « tête-tête » (a) résultent de réactions de terminaison par combinaison. Tandis que les groupes (b) et (c) sont obtenus par des réactions de terminaison par dismutation. L'utilisation d'agents de transfert de chaîne dans la réaction de polymérisation du PMMA diminuerait significativement le nombre de liaisons « tête-tête » et vinyliques et stabiliseraient de cette manière le PMMA polymérisé par voie radicalaire [2].

Par ailleurs, il est important de noter que le PMMA obtenu par polymérisation par voie radicalaire et celui obtenu par voie anionique présentent des stabilités thermiques différentes.

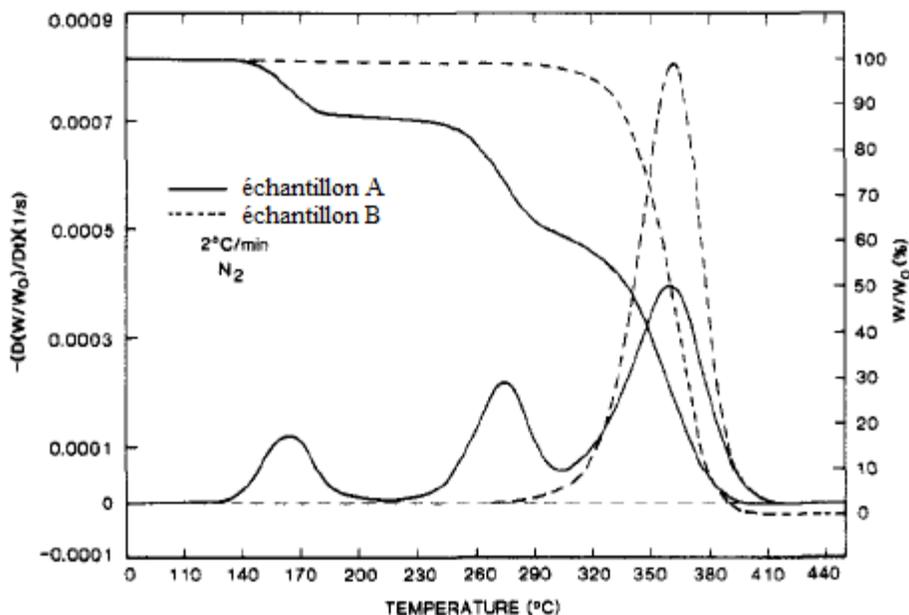


Fig. 1.2 : Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et les dérivées correspondantes (DTG) sous N₂ d'un PMMA synthétisé par voie radicalaire (échantillon A) et par voie anionique (échantillon B) [1].

En effet, lorsqu'il est obtenu par voie radicalaire (échantillon A), les dérivées des courbes thermogravimétriques (DTG) (Fig. 1.2) comportent trois pics correspondant aux trois étapes de dégradations présentées précédemment. Alors que dans le cas du PMMA obtenu par voie anionique (échantillon B), la courbe de DTG ne présente que le troisième pic autour de 360°C [1]. Le PMMA polymérisé par voie anionique est donc plus stable thermiquement que le PMMA polymérisé par voie radicalaire. Cela est dû au fait que le PMMA obtenu par voie radicalaire comporte de petites quantités de liaisons « tête-tête » et des liaisons C=C terminales [3].

Par la suite, Manring et coll. ont réalisé une étude complète sur les différentes étapes régissant la dégradation thermique du PMMA [4-7]. Les principaux résultats sont les suivants :

- Premièrement, les liaisons faibles « tête-tête » réduisent la température de dégradation du polymère en favorisant la coupure homolytique de la chaîne vers 270-300°C. Cependant, le taux de scission de la chaîne principale serait considérablement réduit par des recombinaisons dues à des effets de cage, diminuant l'influence de ces liaisons « tête-tête ».
- Deuxièmement, ils ont montré que la dégradation au niveau des doubles liaisons en bout de chaîne est initiée par un transfert radicalaire aux extrémités de type vinylique vers 180-270°C [5]. Selon les mêmes auteurs, les radicaux libres impliqués seraient de petite taille et proviendraient d'impuretés, de radicaux issus de la scission des liaisons « tête-tête », de la scission en β du groupe vinylique situé aux extrémités des chaînes et/ou de la scission aléatoire.
- Enfin, ils ont proposé que la scission aléatoire de la dégradation du PMMA (aux alentours de 350-400°C) serait initiée par coupure homolytique du groupe latéral méthoxycarbonyle suivie d'une scission en β plutôt qu'une coupure aléatoire de la chaîne [6].

Plus récemment, une étude concernant la dégradation du PMMA, portant à une extrémité un groupe 2,2-diphénylhexyle et à l'autre un atome d'hydrogène, a été réalisée par Holland et Hay [8]. Ils ont conclu qu'à des températures comprises entre 340 et 360°C, la dégradation est

amorcée par une combinaison de deux scissions : l'une due aux extrémités de chaîne et l'autre due à des scissions aléatoires de la macromolécule, suivies d'une dépolymérisation et d'une terminaison du premier ordre. A des températures plus élevées (385-420°C), l'amorçage est une combinaison de scissions aléatoires et de scissions de bout de chaîne suivies d'une dépolymérisation complète de la chaîne polymère. Cependant, pour des masses molaires plus élevées, des terminaisons de premier ordre sont aussi susceptibles de se produire.

I.1.2 Dégradation thermique du PMMA sous air

De nombreux travaux ont été consacrés à la dégradation thermo-oxydante du PMMA sous air pour essayer de montrer dans quelle mesure la phase gazeuse constituée d'oxygène modifie la dégradation du PMMA synthétisé par voie radicalaire et anionique.

En comparant la dégradation du PMMA par voie anionique sous air et sous atmosphère inerte, on constate la présence d'un seul pic de dégradation en DTG, avec une température de dégradation sous air 50 à 60°C plus faible que sous azote (Fig. 1.3). Bien que le mécanisme de dégradation du PMMA sous air ne soit pas complètement élucidé pour l'instant, il est clair que l'oxygène de l'air accélère nettement la dégradation du PMMA synthétisé par voie anionique. Le mécanisme de dégradation du PMMA synthétisé par voie radicalaire semble plus complexe [1].

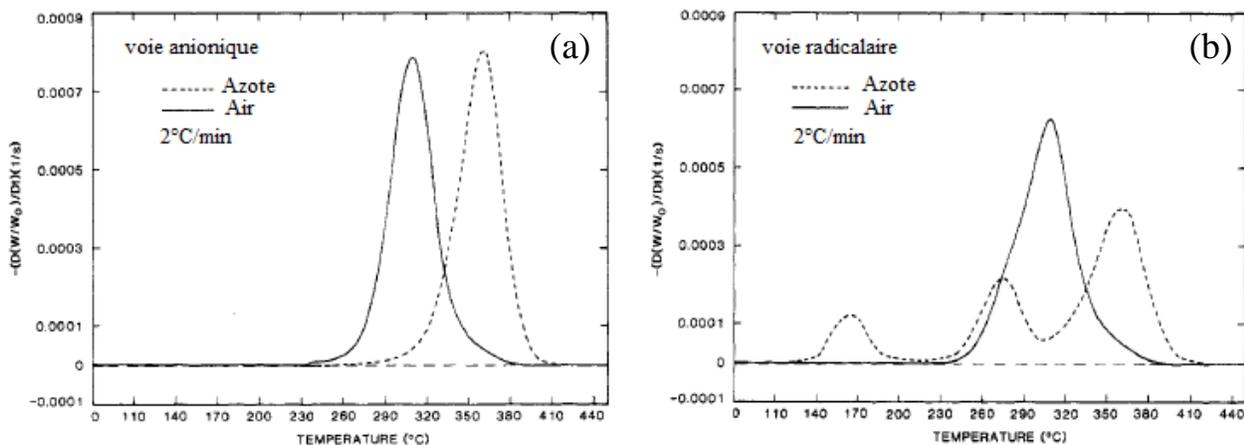


Fig. 1.3 : Courbes DTG sous air d'un PMMA synthétisé par voie anionique (a) et par voie radicalaire (b) [1].

- En effet, la première étape de dégradation, due à la rupture des liaisons « tête-tête », et présente sous atmosphère inerte, disparaît complètement lorsque le polymère se dégrade sous air.
- La dégradation au niveau des doubles liaisons en bout de chaîne est légèrement stabilisée (déplacement du pic vers des températures plus élevées) sous air.
- La dernière étape provenant de la scission aléatoire de la chaîne polymérique est peu présente sous air contrairement à la dégradation sous atmosphère inerte. Néanmoins, Kashiwagi et coll. ont observé l'apparition d'un pic vers 300°C, qui se situe entre le deuxième et le troisième pic, sous atmosphère inerte.

Ainsi, la phase gazeuse constituée d'oxygène a un double effet sur la dégradation du PMMA synthétisé par voie radicalaire : elle inhibe la dégradation des liaisons faibles à de faibles températures et elle catalyse la troisième étape à de plus hautes températures. Le pic apparaissant sous air vers 300°C se situe dans un domaine de température similaire au pic observé sous air pour du PMMA synthétisé par voie anionique.

L'équipe de F. Bennet et coll. [9] a néanmoins montré que la dégradation du PMMA, sous air, n'a pas lieu de manière exclusive par l'intermédiaire de radicaux intermédiaires. La dégradation du PMMA, exposés à 95°C pendant 10 mois, a ainsi été suivie par spectrométrie de masse à ionisation par électrospray (ESI-MS). L'analyse des groupes terminaux a été suivie par spectrométrie de masse à désorption-ionisation par impact laser assistée par matrice (MALDI-ToF-MS) et ESI-MS.

La Fig. 1.4 présente le mécanisme de dégradation du PMMA sous air proposé par Bennet et coll. à la suite de leurs recherches : la partie supérieure de la figure 1.4 présente une réaction en cycle dans laquelle un oxygène moléculaire s'ajoute à la double liaison terminale de l'espèce A pour former un groupe époxy terminal dans l'espèce B, qui se dégrade par la suite par élimination de formaldéhyde en donnant le polymère C terminé par un groupe vinyle. Ce polymère capte également un oxygène moléculaire et expulse ensuite un ester méthylique de l'acide propionique : le polymère D est obtenu. Cette séquence de réactions permet d'éliminer une unité monomère du polymère initial, constituant ainsi une voie de dégradation du PMMA.

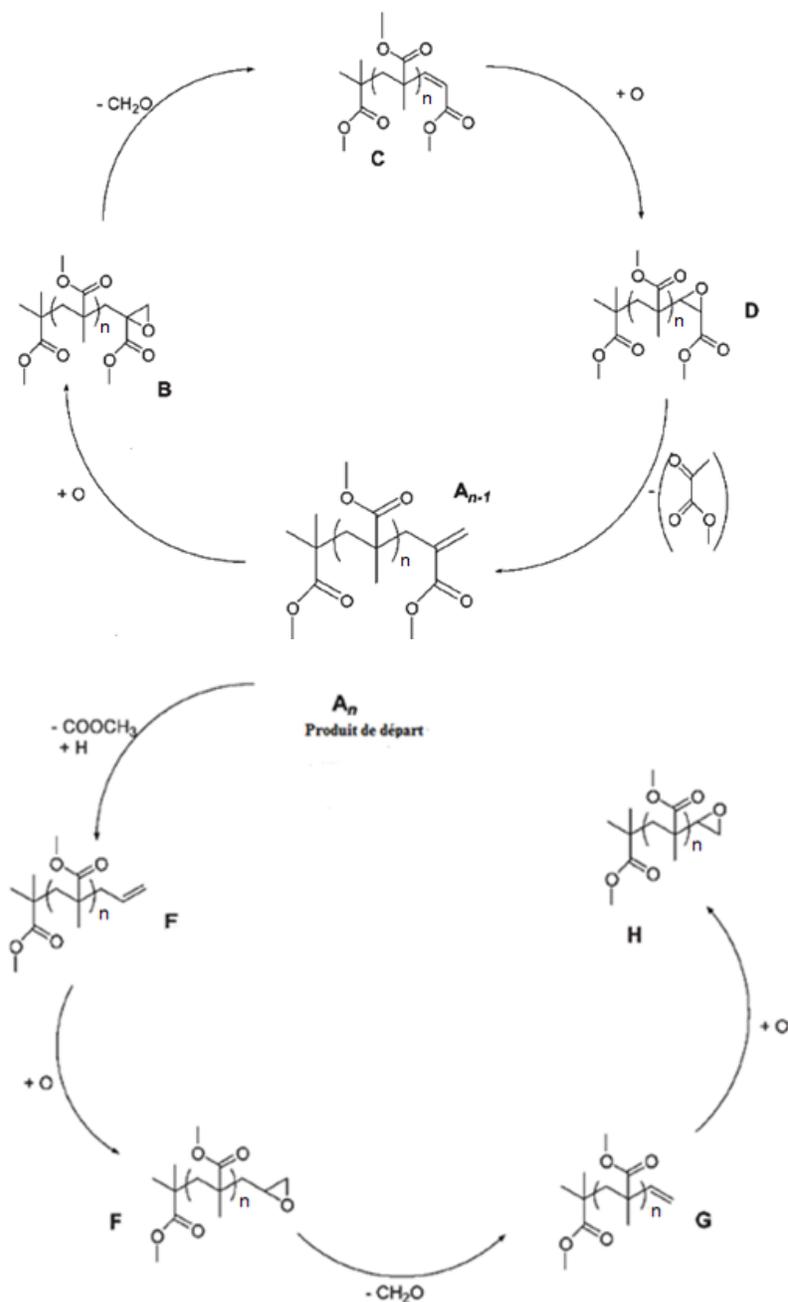


Fig. 1.4 : Mécanisme proposé par Bennet et coll. pour la dégradation du PMMA [9].

Un second cycle de dégradation par époxydation de la double liaison terminale peut également être identifié comme le montre la partie inférieure de la figure 1.4. Ce second cycle provient de la perte d'un groupe ester de méthyle de l'espèce A. Cette étape apparaît également dans les travaux de Manring où il est proposé que la scission de groupe latéral est possible par dégradation de PMMA sous certaines conditions thermiques de dégradation. Cette scission est cinétiquement favorisée en raison d'un manque d'«effet de cage» quant au groupe

méthoxycarbonyl. Après la perte du groupe ester de méthyle, un cycle similaire au premier (époxydation et élimination de formaldéhyde) a lieu. Cependant, cette séquence de réactions n'est pas circulaire en raison du manque d'un hydrogène arraché à l'espèce H.

Dans les deux séquences de réactions présentées, les mécanismes présentent une excellente concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux obtenus par spectrométrie de masse.

I.1.3 La combustion

I.1.3.1 Généralités

Les causes principales d'un incendie sont la foudre (à 40%) et des appareils ou installations électriques défectueux (23%) [10]. Mais les dommages matériels occasionnés par la foudre sont mineurs (6%) comparés à ceux engendrés par les dysfonctionnements électriques (25%). A côté de la source d'énergie (étincelle, point chaud...), il est également nécessaire d'y associer un apport d'oxygène (comburant) et un produit inflammable (combustible) pour obtenir un feu. L'association de ces trois éléments constitue le « triangle du feu » présenté à la figure 1.5.

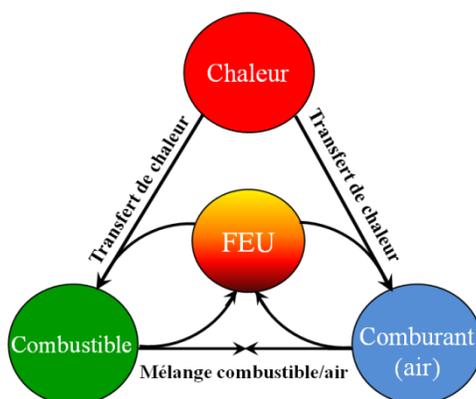


Fig. 1.5 : Triangle du feu.

L'initiation et l'entretien du feu ainsi obtenu nécessitent une interaction entre ces éléments (transferts de chaleur et contact entre combustible et comburant). De manière plus précise, l'initiation d'un feu passe tout d'abord par l'échauffement du matériau par une source de chaleur. Au-delà d'une température critique, les liaisons les plus faibles du polymère se brisent et donnent

lieu à des radicaux qui réagissent pour former des molécules inflammables. L'inflammation a ensuite lieu si la vitesse de libération des produits volatils atteint une valeur suffisamment élevée pour que le mélange produits gazeux-air soit inflammable. Cette étape dépend de divers paramètres tels que la concentration en oxygène, la température et la nature du polymère. S'ensuit la propagation qui peut se faire par conduction, convection et/ou par rayonnement [11] et qui donne lieu à un feu complètement développé. Les phases principales du développement d'un feu sont présentées à la figure 1.6 en fonction de la température de l'environnement qui peut atteindre 1200°C.

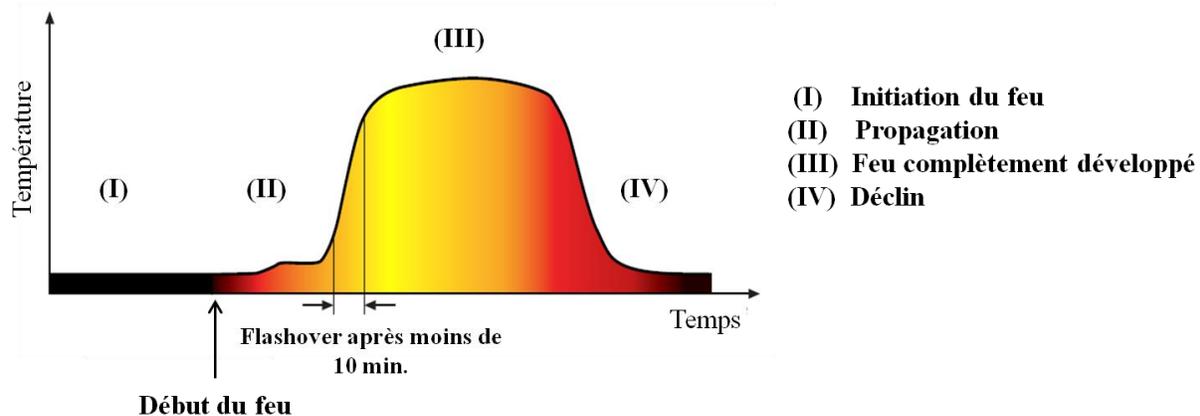


Fig. 1.6 : Les principales phases du développement d'un feu [12].

Lorsque l'apport d'un des trois éléments du triangle de feu tend à s'amenuiser, le feu décline et finalement s'éteint.

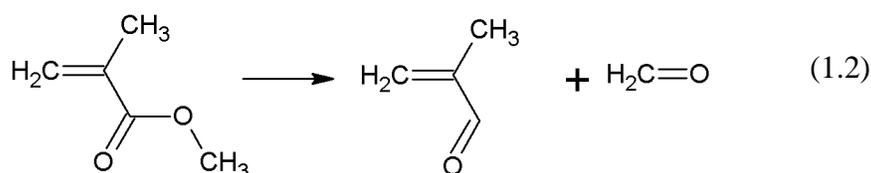
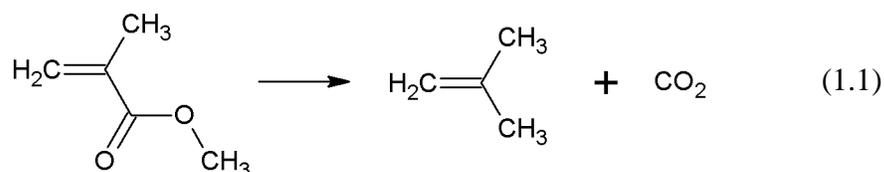
I.1.3.2 Combustion du PMMA

La combustion du PMMA est constituée de trois étapes schématisées à la figure 1.7 [3, 13].



Fig. 1.7 : Combustion du PMMA.

Sous l'action d'une source externe de chaleur, le PMMA se décompose pour donner le monomère méthacrylate de méthyle (MAM) (étape (a) de la figure 1.7) et une faible proportion de produits secondaires selon les réactions (1.1) et (1.2) [14].



La décomposition du MAM donne également de petites molécules combustibles telles que le méthanol, méthane, formaldéhyde, propylène, 2-méthyl propylène et l'acétone (étape (b) de la figure 1.7), qui réagissent avec l'oxygène de l'air pour donner du dioxyde de carbone (CO₂), du monoxyde de carbone (CO) et de l'eau (H₂O) (étape (c) de la figure 1.7).

I.2 Pourquoi utiliser des retardateurs de flammes

Un des gaz les plus dangereux libérés lors d'un incendie est le monoxyde carbone. En raison de ses caractéristiques (incolore, sans odeur et sans goût), il est indétectable et intoxique facilement les occupants d'une habitation en feu avant que ceux-ci ne remarquent l'incendie. L'acide cyanhydrique (HCN) est également un gaz dangereux dégagé, car de faibles concentrations dans la fumée peuvent entraîner des effets irréversibles sur la santé après seulement quelques minutes d'exposition. Il peut être généré par certains plastiques tels que le polyuréthane (PUR) ou les polyamides.

L'incorporation de RF dans les matériaux polymères a aussi pour but de diminuer de manière notable les quantités de fumées et de gaz toxiques libérés lors de la combustion des plastiques, en plus d'éviter le départ de feu et sa propagation si l'incendie a tout de même pu prendre.

Pour que l'utilisation de ces additifs soit réalisée à bon escient, des réglementations encadrent leur utilisation.

Les RF sont ainsi additionnés à des matériaux pour les rendre conformes aux réglementations de sécurité et pour offrir le niveau requis en terme de résistance au feu pour le grand public. La quantité de RF ajoutée dépend de l'application du matériau et des spécifications qui lui sont associées [15].

I.3 Les nanotechnologies

I.3.1 Du micromètre au nanomètre

La nanotechnologie est une science permettant de comprendre et de contrôler la matière à des dimensions de l'ordre de 1 à 100 nm, où apparaissent des phénomènes uniques permettant des applications nouvelles [16, 17]. En créant des structures de l'ordre du nanomètre, il devient en effet possible de contrôler des propriétés fondamentales des matériaux, telles que la température de fusion ou les propriétés magnétiques sans modifier la composition chimique des matériaux. Utiliser ce potentiel conduira à de nouveaux produits de haute performance et des technologies qu'il n'était pas possible d'obtenir jusqu'à présent.

Pendant des décennies, les chercheurs ont consacré leurs recherches aux macrocomposites, c'est-à-dire des polymères chargés, avec des additifs ayant des dimensions de quelques micromètres. Dans le cas des nanocomposites, où la dimension des charges est de l'ordre du nanomètre, le rapport surface/volume de ces charges est très élevé. Les pelotes de polymère mesurent 40 nm de diamètre et les nanocharges ont un ordre de grandeur similaire, ce qui leur permet de conférer aux nanocomposites des propriétés que les polymères conventionnels ne possèdent pas. Nous nous intéresserons donc aux nanocharges dans le cadre de notre étude. Le développement de ces nouveaux matériaux permet ainsi de s'affranchir des compromis des performances des matériaux classiques, en accédant à de nouvelles propriétés et en exploitant des synergies uniques entre les matériaux, qui ne se produisent qu'à l'échelle nanométrique [2, 18].

I.3.2 Nanocharges

Les nanocharges ont, par définition, au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et ils peuvent être classés en trois catégories en fonction de leur géométrie (Fig. 1.8) [11] :

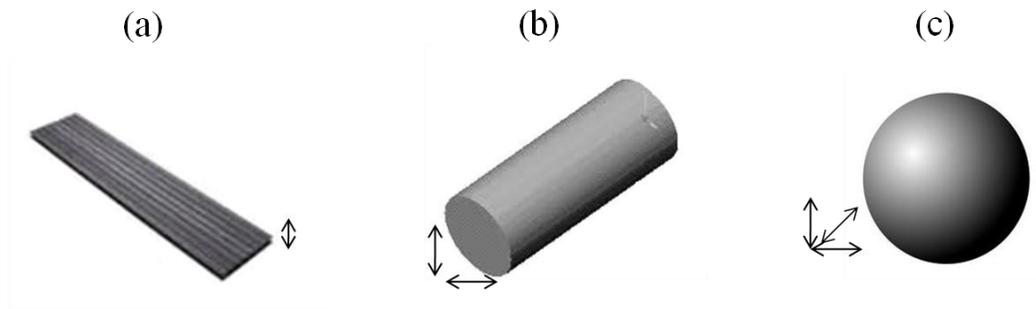


Fig. 1.8 : Les trois catégories de nanocharges : à 1 dimension (a), 2 dimensions (b) et 3 dimensions (c).

✚ Nanocharges à 1 dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuilletés) (Fig. 1.8a) :

Dans ce cas, une seule des dimensions est de l'ordre du nanomètre ; les charges se présentent sous forme de plans d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres et d'un rapport de forme (longueur/largeur) au moins égal à 25. Ces charges lamellaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (montmorillonite) ou synthétiques (laponite) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium).

Les argiles sont généralement utilisées à des taux inférieurs à 10% en masse en raison d'une augmentation importante de la viscosité avec le taux de charge.

✚ Nanocharges à 2 dimensions nanométriques (nanotubes et nanofibres) (Fig. 1.8b) :

Les deux dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est très largement plus grande (> 100 nm), formant ainsi une structure fibrillaire telle que celle des nanotubes de carbone ou des whiskers de cellulose. Le facteur de forme (longueur/diamètre) est

d'au moins 100. De tels nanocharges conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles, en particulier en matière de rigidité.

✚ Nanocharges à 3 dimensions nanométriques (nanoparticules sphériques) (Fig. 1.8c) :

Ce sont des charges dont les trois dimensions sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit de nanoparticules isodimensionnelles (nanoparticules sphériques telles que la silice ou possédant une structure cage comme la silsesquioxane).

Pour améliorer les propriétés mécaniques et barrière, des nanocharges fortement anisotropes sont préférées (structures lamellaires). Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt la rigidité. Du fait de leur très petite taille, certaines nanocharges sphériques augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice.

I.3.3 Nanocomposites

Le terme nanocomposite décrit un matériau présentant une phase comportant des charges de taille nanométrique dispersées dans une matrice qui peut être métallique, céramique ou polymère.

Le facteur de forme (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre de la charge) est utilisé comme paramètre pour différencier les différents types de nanocomposites suivant leurs propriétés. Ces différents nanocomposites, composés de matrices organiques thermoplastiques ou thermodurcissables, peuvent être répartis suivant la nature des nanocharges utilisées. Il est ainsi possible de distinguer les nanocomposites à charges lamellaires, fibrillaires, tubulaires, sphériques...

Les principales caractéristiques (avantages et inconvénients) attribuables aux nanocomposites à matrice polymère sont présentées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Table des caractéristiques des nanoparticules sur les polymères [19].

Propriétés améliorées	Inconvénients
- Propriétés mécaniques (résistance à la traction, rigidité, ténacité)	- Augmentation de la viscosité limitant sa mise en œuvre
- Barrière aux gaz	- Difficultés de dispersion
- Additif retardateur de flammes synergique	- Problèmes optiques
- Stabilité dimensionnelle	- Sédimentation
- Expansion thermique	- Impact(s) potentiel(s) sur la santé
- Conductivité thermique	- Coloration
- Résistance thermique	
- Renforcement	

L'effet des nanoparticules sur la santé est encore pour l'instant en cours d'investigation, comme en témoigne le nombre croissant d'articles dédiés à ce sujet [20].

I.3.4 Méthodes d'incorporation des charges dans le polymère

L'amélioration du comportement au feu des composites peut être obtenue par différentes méthodes. L'ajout d'additifs au sein du polymère est l'une d'entre elles. Ils sont souvent adaptés au type d'utilisation de l'objet fabriqué *in fine* et non reliés à des valeurs thermodynamiques intrinsèques [11].

Il existe trois méthodes principales pour synthétiser un nanocomposite à matrice polymère :

Polymérisation in situ :

Cette méthode consiste à synthétiser des nanocomposites par polymérisation du monomère (méthacrylate de méthyle dans le cas du PMMA) après dispersion des charges dans celui-ci.

Mélange à l'état fondu :

L'incorporation directe dans le polymère fondu repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec les charges. Le domaine de température de mise en œuvre du polymère chargé

doit être choisi en-dessous des températures de dégradation du polymère et des charges. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel.

Voie solvant :

Cette méthode repose sur la possibilité de disperser les charges retardatrices de flammes dans un solvant dans lequel le polymère est soluble : le PMMA est d'abord solubilisé dans un solvant, puis les RF sont ajoutés et dispersés par agitation mécanique ou par ultrasons et le solvant est finalement évaporé.

I.4 Les retardateurs de flammes (RF)

Cette partie sera tout d'abord consacrée à une présentation générale des retardateurs de flammes (RF) d'un point de vue historique et économique. Puis, nous présenterons de manière plus détaillée les différents RF employés dans les polymères et pour chaque RF, nous exposerons les modes d'action qui lui sont associés. Enfin, nous ferons un état de l'art des travaux concernant l'effet de ces RF sur les propriétés thermiques, de retard au feu et mécaniques sur les plastiques d'une manière générale et sur le PMMA de manière plus spécifique.

I.4.1 Généralités

I.4.1.1 Historique des retardateurs de flammes

Les retardateurs de flammes sont connus depuis l'époque romaine (360 avant Jésus-Christ) où les tours de siège étaient badigeonnées avec du vinaigre pour prévenir les incendies. En 1638, Nicolas Sabbatini suggérait l'utilisation d'argile et de gypse en tant qu'agents retardateurs de flamme pour les toiles peintes employées en tant que décors des théâtres. Mais le premier brevet (N°551) concernant l'utilisation des retardateurs de flammes à base d'alun, de borax et de vitriol pour papiers et textiles (décors de théâtre) fut déposé plus tard, en 1735, par l'anglais Obadiah Wyld. Au début du XIX^e siècle, Gay-Lussac suggéra l'emploi d'un mélange de phosphate d'ammonium, de chlorure d'ammonium et de borax pour l'ignifugation des textiles [21].

Dans les années 1970, les fabricants de meubles et d'appareils ont commencé à s'éloigner des matériaux traditionnels tels que le bois et le métal pour se diriger vers de nouveaux matériaux comme le plastique et la mousse de PUR. Tandis que ces nouveaux matériaux fournissent de nombreux avantages, ils présentent un problème : ils sont plus combustibles que les matériaux qu'ils remplacent, ce qui signifie qu'ils s'enflamment plus facilement et, une fois allumés, la combustion est plus rapide donnant aux personnes moins de temps pour fuir l'incendie. L'utilisation croissante des matériaux inflammables tels que les plastiques dans les équipements électriques ou des fibres synthétiques dans les canapés et les rideaux a ainsi conduit à une plus large utilisation des retardateurs de flammes. Ces composés sont ainsi en mesure de grandement contribuer à réduire les risques d'incendie et à améliorer de cette manière la sécurité dans les habitations et les lieux publics [22]. Il est important de noter qu'un RF efficace pour un polymère, ne l'est pas nécessairement pour tous, car les mécanismes mis en jeu sont différents.

I.4.1.2 Les retardateurs de flammes en chiffres

Selon une étude réalisée par Freedonia Group en 2008, la demande mondiale en RF est prévue d'augmenter de 4,7% par an, soit un passage de 1,75 milliards de tonnes en 2006 à 2,21 milliards de tonnes en 2011, alors que le marché des RF s'est établi à 3,2 milliards d'euros. La région Asie-Pacifique en est le consommateur majeur avec une consommation de 663 millions de tonnes en 2006 [23]. Environ 90% de la production mondiale de retardateurs de flammes aboutit dans l'électronique et les plastiques, les tissus et les meubles se partageant les 10% restants [24].

Les prévisions quant à la répartition des RF au niveau mondial pour la période, 2005-2010, en termes de parts de marché sont présentées dans le Tableau 1.2.

Les données présentées dans le Tableau 1.2 montrent une « suprématie » des retardateurs de flammes ne contenant pas de dérivés halogénés.

Tableau 1.2 : Parts de marché des retardateurs de flammes pour la période 2005-2010 [24].

Retardateurs de flammes	Parts de marché (%)
ATH, MDH	40
Halogéné	30
Phosphoré	15
Trioxyde d'antimoine en synergie avec des systèmes halogénés	10
Autres (inorganiques, bores...)	5
Total	100

Mais il est à noter que la valeur de la part de marché relativement importante (> 40%) des hydroxydes (trihydroxyde d'aluminium et dihydroxyde de magnésium : ATH et MDH) est amplifiée par le fait qu'il est nécessaire d'incorporer des pourcentages conséquents (60% en masse) pour qu'ils soient efficaces. De tels taux de charges peuvent réduire de manière préjudiciable la processabilité et les propriétés mécaniques. Le fait que les hydroxydes coûtent moins chers que les autres RF est ainsi contrebalancé par la nécessité d'utiliser des quantités plus importantes [25].

La croissance la plus rapide parmi les retardateurs de flammes sera également observée pour les composés phosphorés, du fait de leur aspect plus respectueux envers l'environnement et la santé. L'effet inverse est observé pour les halogènes en raison de leur impact sur la santé et l'environnement.

I.4.1.3 Modes d'action des RF

Un retardateur de flamme intervient soit par voie physique, soit par voie chimique dans au moins une des phases où se déroule la combustion [11, 26]. Un résumé des effets des retardateurs de flammes sur un matériau polymère est présenté dans la figure 1.9.

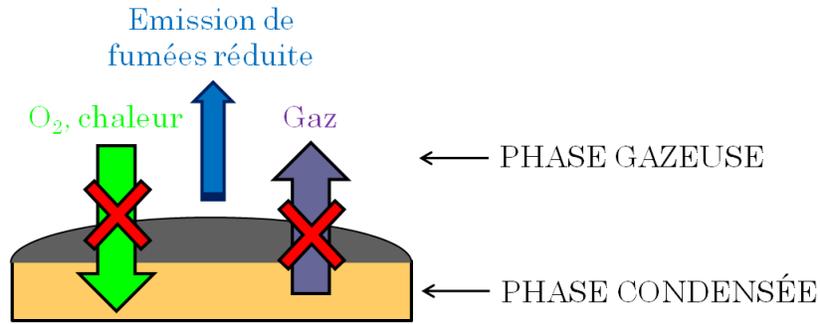


Fig. 1.9 : Effets des retardateurs de flammes sur un matériau polymère.

L'action physique du RF peut se faire par refroidissement, dilution ou formation d'une couche protectrice :

- ✚ *Refroidissement* : l'incorporation dans le polymère d'additifs qui se décomposent de manière endothermique permet de refroidir l'objet en feu à une température inférieure à celle entretenant le processus de combustion. Le trihydroxyde d'aluminium fonctionne suivant ce principe et son efficacité est directement proportionnelle à la quantité d'additif introduite dans le matériau.
- ✚ *Dilution* : certains RF libèrent des gaz inertes qui vont diminuer la concentration en combustible dans la zone de la flamme. La température de la flamme est diminuée plus rapidement que la chaleur n'est engendrée, ce qui provoque un refroidissement puis une extinction de la flamme. Les retardateurs de flammes de ce type n'ont trouvé que des applications limitées dans les polymères.
- ✚ *Formation d'une couche protectrice* : le matériau est protégé de la chaleur et des flammes par une couche isolante, suite à la formation d'un char ou d'un phénomène d'intumescence, qui empêche également l'accès de l'oxygène nécessaire au processus de combustion vers l'échantillon. On parle d'effet barrière.

L'action chimique peut avoir lieu en phase gazeuse ou condensée :

- ✚ *En phase gazeuse*, le RF inhibe les réactions radicalaires de propagation de la flamme et il est ainsi à l'origine du ralentissement de la réaction de combustion. Les oxydes

métalliques agissent de cette manière. Les radicaux actifs HO^\bullet sont adsorbés à la surface des particules d'oxydes, une partie de l'énergie de collision est transférée aux oxydes et il se forme des radicaux HOO^\bullet moins réactifs que les HO^\bullet initiaux. Par ailleurs, les radicaux chauds HO^\bullet et HOO^\bullet sont susceptibles de réagir en phase gazeuse avec d'autres radicaux d'halogènes X^\bullet , générés par la décomposition des retardateurs de flammes halogénés, le but étant de créer des radicaux moins énergétiques.

- ✚ *En phase condensée*, un RF peut également favoriser la formation d'une couche carbonnée (appelée char), éventuellement expansée, qui isole le matériau des flammes et de l'oxygène et freine également l'émission des gaz de dégradation du polymère vers l'extérieur (effet barrière).

Certains retardateurs de flammes agissent exclusivement par un mode d'action physique (tels que l'hydroxyde d'aluminium ou de magnésium), mais aucun RF n'opère par un mode d'action exclusivement chimique. En effet, les modes d'action chimiques sont toujours accompagnés par un ou plusieurs mécanismes physiques. La combinaison de plusieurs mécanismes entraîne souvent des effets de synergie.

I.4.1.4 Critères de sélection des retardateurs de flammes

Les critères de sélection des retardateurs de flammes sont basés sur [27, 28]:

- l'efficacité d'un type particulier de retardateur de flammes sur un système polymère bien précis ;
- les conditions de mise en œuvre du polymère (facilité de mise en œuvre et stabilité) ;
- la compatibilité et la capacité à préserver les propriétés physiques du polymère ;
- la production de fumée et de produits de combustion ;
- le vieillissement ;
- le compromis entre coût et performance ;
- l'impact environnemental lors de la combustion ou du recyclage du plastique.

I.4.2 Retardateurs de flammes inorganiques

Les composés minéraux utilisés comme retardateurs de flammes doivent se décomposer dans une gamme de température relativement basse, entre 150°C et 400°C, ce qui est peu répandu pour des minéraux. Ceux qui sont employés agissent surtout par voie physique. En effet, ils se décomposent de manière endothermique, ce qui a pour conséquence d'abaisser la température du matériau et donc de diminuer sa vitesse de dégradation. D'autre part, leur décomposition libère des gaz du type eau, dioxyde de carbone. Dans la phase gazeuse, ces gaz diluent les mélanges inflammables et forment un écran à la pénétration de l'oxygène vers la surface du matériau.

Les additifs inorganiques tels que le trihydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou ATH) et le dihydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou MDH) représentent la plus grande classe d'additifs [29].

I.4.2.1 Trihydroxyde d'aluminium (ATH)

Le trihydroxyde d'aluminium (ATH) est utilisé comme retardateur de flammes et suppresseur de fumée depuis les années 1960. C'est un des retardateurs de flammes inorganiques les plus utilisés, car il est peu onéreux et facile à incorporer dans les plastiques. Il se décompose dans une plage de température comprise entre 80 et 200°C selon la réaction (1.3) :

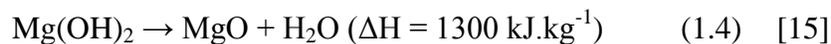


Il est cependant très difficile à déshydrater complètement. Vers 80°C, il donne l'hydrate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, puis la déshydratation se poursuit lentement et à 900°C le solide contient encore quelques millièmes de pourcents d'eau qu'il ne perd qu'à 1200°C. En outre, tant que la température n'est pas trop élevée ($< 1000^\circ\text{C}$), la réaction de déshydratation est réversible. L'ATH agit, d'une part, par absorption de la chaleur (réaction endothermique) et, d'autre part, par dilution des gaz combustibles par l'eau qui se forme. Par ailleurs, l'oxyde d'aluminium résultant de la déshydratation forme une couche superficielle thermo-isolante vis-à-vis d'une dégradation ultérieure du matériau sous-jacent [29, 30].

Le problème majeur de l'ATH est la teneur requise pour atteindre le même niveau de protection qu'avec les autres ignifugeants. Il est possible de réduire les quantités utilisées en choisissant une granulométrie adaptée, en recourant à la modification de surface et en veillant à une dispersion correcte dans le matériau. Les matériaux de charge récemment mis au point, tels que l'ATH enrobé d'hydroxystannate de zinc, offrent par ailleurs la possibilité d'obtenir une résistance au feu et une suppression de fumée équivalentes, voire plus élevées, à des taux d'incorporation sensiblement réduits [31].

I.4.2.2 Hydroxyde de magnésium (MDH)

L'hydroxyde de magnésium (MDH) a un mécanisme d'action similaire à l'ATH, à la différence près que sa décomposition thermique intervient à des températures plus élevées, entre 250 et 300°C selon la réaction (1.4) :



Le MDH se décompose par effet endothermique avec dégagement de vapeur d'eau. La surface finale d'oxyde de magnésium (MgO) contribue à diminuer le taux de fumée [29]. Tout comme l'ATH, le MDH n'est efficace que pour des taux de charge très élevés selon la matrice polymère utilisée, entraînant un problème de mise en œuvre du composite.

A titre d'exemple, l'incorporation de Mg(OH)_2 à 60% en masse dans un copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) conduit à une augmentation de la valeur de l'indice limite d'oxygène (IOL) de 18% à 42,5% [32]. Le MDH peut être utilisé dans les polymères dont la mise en œuvre s'effectue à une température plus élevée comme le polypropylène et les polyamides.

I.4.2.3 Les argiles

Les nanocomposites polymère/argile connaissent un très fort développement depuis plus d'une vingtaine d'années. La recherche dans ce domaine a pris une ampleur particulière en 1985 lorsqu'Okada et coll. [33, 34] du Centre de Recherche Toyota ont inventé un nouveau type de nanocomposite en dispersant de la montmorillonite dans du polyamide 6-6. Depuis les travaux

d'Okada et coll., des études sur ce sujet se sont multipliées aussi bien avec des matrices thermoplastiques que thermodurcissables.

1.4.2.3.1 Les phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés silicates lamellaires. Les smectites appartiennent au groupe des phyllosilicates 2:1 ou TOT (une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres) [35]. Un feuillet TOT est représenté schématiquement dans la figure 1.10.

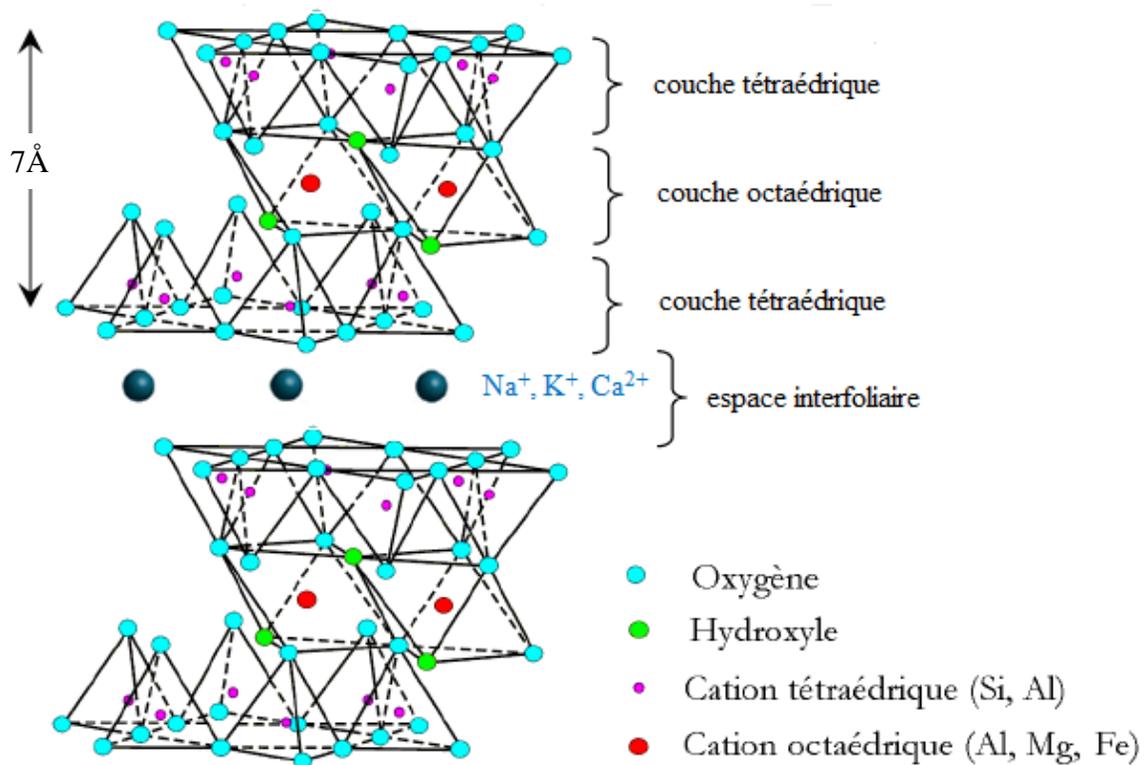


Fig. 1.10 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (ou TOT).

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et HO^- qui occupent les sommets des structures octaédriques (O^{2-} et HO^-) et tétraédriques (O^{2-}). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables

(cations en position tétraédrique : Si^{4+} , Al^{3+} et cations en position octaédrique : Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+}). Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle l'espace interfoliaire.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents (Mg^{2+}), la structure s'appelle trioctaédrique [36-38].

Il existe différentes classifications des argiles. La classification la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

- *Minéraux à 7 Å* : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1.
- *Minéraux à 10 Å* : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1.
- *Minéraux à 14 Å* : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.
- *Minéraux interstratifiés* : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Les montmorillonites font partie de la troisième catégorie, avec un feuillet d'environ 14 Å d'épaisseur.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et/ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) logés dans l'espace interfoliaire [37, 39]. Ces substitutions permettent d'obtenir différentes argiles smectiques, parmi lesquelles la montmorillonite [35].

1.4.2.3.2 Les montmorillonites

La formule générale d'une demi-maille d'une montmorillonite est $[Al_{1,67}Mg_{0,33}(Na_{0,33})]Si_4O_{10}(OH)_2$. Les montmorillonites présentent différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation : le feuillet, la particule primaire et l'agrégat qui sont présentés dans la figure 1.11.

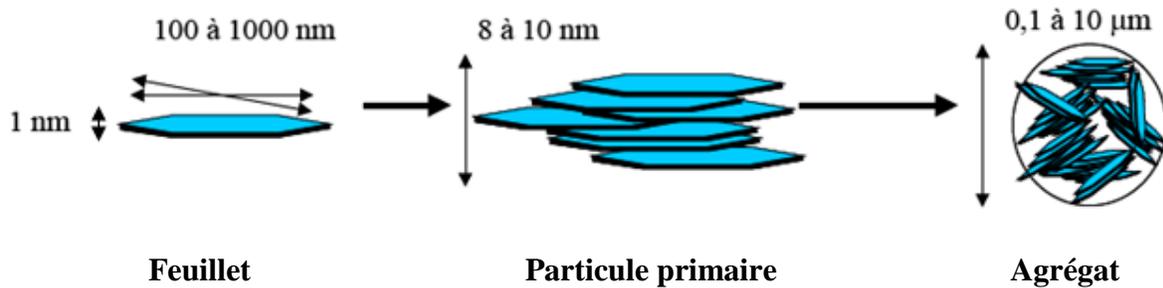


Fig. 1.11 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [35].

- ✚ *Le feuillet* est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron et faisant environ 1 nm d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables.
- ✚ *La particule primaire* est constituée de 5 à 10 feuillets empilés et maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait 8 à 19 nm d'épaisseur. L'arrangement global des feuillets au sein d'une particule primaire est turbostatique, car ils présentent un désordre dans le plan (x,y) tout en restant perpendiculaires à la direction z.
- ✚ *L'agrégat* est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Il a une taille qui varie de 0,1 à 1 µm.

En plus de leur propriété de gonflement par absorption d'eau, les montmorillonites développent une surface spécifique élevée ($800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ce qui les rend facilement dispersables dans un solvant organique après modification organophile [35], la compatibilité entre le polymère et l'argile étant un facteur crucial pour obtenir des nanocomposites bien dispersés [40].

➤ Mise en œuvre des nanocomposites polymère/montmorillonite

Etant donné le caractère fortement hydrophile de la montmorillonite (MMT), son exfoliation complète dans un polymère n'est pas aisée. Trois états de dispersion sont répertoriés dans la littérature : non miscible (microcomposite), nanocomposite intercalé et nanocomposite exfolié. Ces états sont présentés dans la figure 1.12, accompagnés de clichés obtenus par microscopie électronique en transmission (MET).

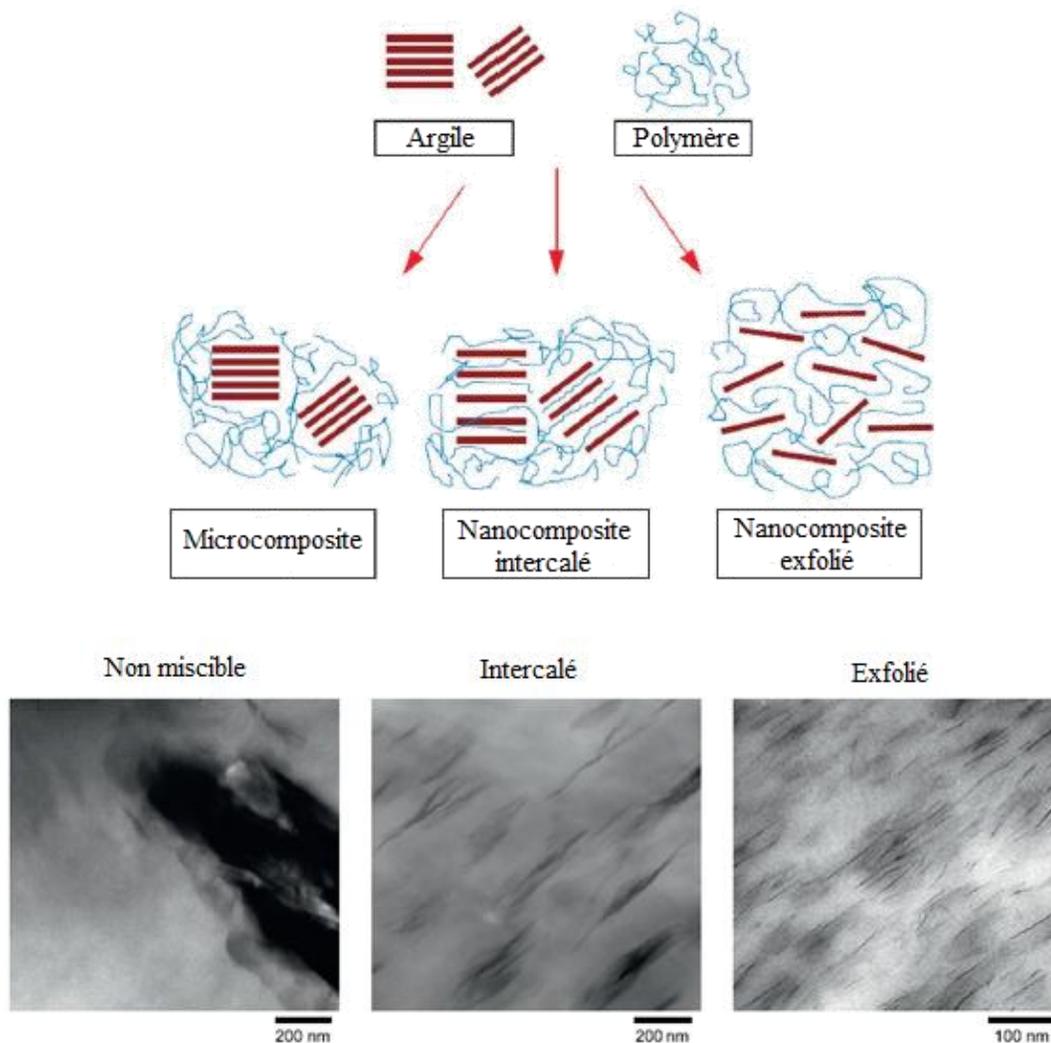


Fig. 1.12 : Différents états de dispersion d'une argile dans un polymère accompagnés des clichés MET correspondants [41].

Les nanocomposites PMMA/MMT peuvent être élaborés selon différentes méthodes : la polymérisation in situ, en émulsion, en solution, en suspension, en masse et l'incorporation

directe dans le polymère fondu. Cette dernière est la plus efficace en termes de coûts et d'impact environnemental [42]. Leur méthode de préparation peut avoir une influence directe sur leurs propriétés : un nanocomposite préparé par polymérisation en émulsion peut voir sa température de transition vitreuse (T_g) augmenter de 20°C, alors que celle-ci peut rester inchangée ou même diminuer lorsque la méthode utilisée est l'incorporation directe dans le polymère fondu [43, 44].

➤ Nanocomposites PMMA/montmorillonite

Blumstein [45] a rapporté, pour la première fois en 1965, l'amélioration de la stabilité thermique d'un nanocomposite combinant du PMMA et de la montmorillonite. Ce nanocomposite avait été préparé par polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle intercalé dans la montmorillonite. Il a montré que le PMMA inséré entre les lamelles d'argile est plus résistant face à une dégradation thermique par rapport à du PMMA pur. Des analyses thermogravimétriques avaient révélé que du PMMA, aussi bien linéaire que réticulé, intercalé dans de la montmorillonite, contenant des contre-ions Na^+ , possède une température de décomposition de 40 à 50°C plus élevée que celle du PMMA pur. Blumstein avait expliqué que la stabilité du nanocomposite à base de PMMA était non seulement due à un changement structural, mais également à la limitation des mouvements de chaînes du PMMA entre les feuillets de la montmorillonite. Des travaux plus récents ont expliqué cette amélioration par la formation d'une couche carbonnée à la surface de l'échantillon de PMMA lors de la combustion du polymère.

Sahoo et coll. [46] suggèrent, d'après des mesures réalisées à l'aide d'un cône calorimètre, que le char formé durant la combustion empêche l'oxydation complète des produits de dégradation, n'entraînant la libération de résidus carbonés que partiellement oxydés. Ils ont également mis en évidence que l'ajout de montmorillonites, et ce même à faibles pourcentages, entraîne l'obtention d'une vitesse de perte de masse de la matrice et d'une vitesse de libération de la chaleur plus faibles. L'augmentation de la chaleur de combustion, en plus de celle de CO , CO_2 et de fumée, confirme la formation d'un char à la surface de l'échantillon. La formation de fumée est d'autant plus importante que le taux de montmorillonite ajouté au PMMA est important. Des analyses thermogravimétriques ont montré, par rapport au PMMA, que le début de la décomposition du nanocomposite PMMA/MMT est d'autant plus décalé vers de plus hautes températures que le taux de montmorillonites croît. Le renforcement de la stabilité thermique confirme les résultats

obtenus par cône calorimètre, à savoir que le char silicaté protège le polymère de l'oxygène de l'air ambiant et diminue la vitesse de dégradation oxydative du composite, ce qui peut être attribué à une diminution de la diffusion des produits de décomposition volatils vers l'extérieur de l'échantillon. L'amélioration de la stabilité thermique a aussi été observée par Tiwari et coll. [42].

En outre, l'équipe de Sahoo a montré que les nanocomposites intercalés présentent des propriétés d'ignifugation plus importantes que les nanocomposites exfoliés. Cependant, les nanocomposites exfoliés sont préférentiellement obtenus à de faibles taux d'argile, et les nanocomposites intercalés à des pourcentages plus élevés (au moins jusqu'à 16%, selon Tiwari et coll. [42]) lorsqu'ils sont préparés par incorporation directe des MMT dans le polymère fondu.

Yeh et coll. [47] ont quant à eux employé des sels d'alkylphosphonium quaternaires en tant que cations compensateurs dans du PMMA permettant une amélioration de la stabilité thermique du nanocomposite.

I.4.2.4 Les oxydes métalliques

I.4.2.4.1 Modes d'action des oxydes métalliques

Les RF de type oxyde métallique inhibent les réactions radicalaires de propagation de la flamme en phase gazeuse, et sont ainsi à l'origine du ralentissement de la réaction de combustion. En effet, les radicaux actifs HO^\bullet sont adsorbés à la surface des particules d'oxydes, une partie de l'énergie de collision est transférée aux oxydes et il se forme des radicaux HOO^\bullet moins réactifs que les HO^\bullet initiaux.

Aruchamy et coll. [48] ont proposé que l'amélioration de la stabilité thermique des composites PMMA-silice était due à l'interaction de liaison hydrogène entre les groupes carbonyles du PMMA et les groupes hydroxyles présents à la surface de la silice. Les liaisons hydrogène interrompraient ainsi la dépolymérisation des chaînes polymères. Cette hypothèse a été rejetée en 2004 par Hu et coll. [49] qui ont mis en avant une augmentation de la stabilité thermique du PMMA en l'absence de groupes -OH à la surface de particules de silice modifiées. Cette

amélioration a ainsi été expliquée par un effet de capture des électrons par les particules de silice, qui jouent le rôle de barrière au gaz, empêchant la diffusion des produits de dégradation hors du composite. Cet effet de barrière au gaz a été confirmé par Morgan et coll. [50].

En 2005, Liufu et coll. [51] ont, quant à eux, avancé le rôle stabilisant et catalytique de l'oxyde de zinc, selon le domaine de température. Ils ont mis en évidence l'effet catalytique de la dégradation thermique du polyacrylate par de l'oxyde de zinc (ZnO) via deux mécanismes. Tout au début de la dégradation, une décomposition catalytique du polyacrylate par les groupes hydroxyles présents à la surface des particules de ZnO aurait lieu et conduirait à la formation d'éthanol et d'une liaison covalente entre le groupe carboxylate et la surface des particules. Il s'agit du 1^{er} mécanisme.

- ✚ Mécanisme 1 : intervention des groupes hydroxyles présents à la surface des particules d'oxyde de zinc (Fig. 1.13).

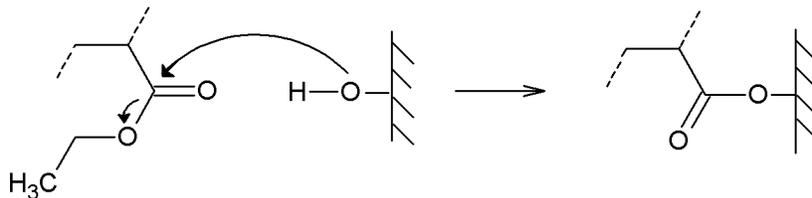


Fig. 1.13 : Mécanisme 1 : Décomposition catalytique de polyacrylate par les groupes -OH de la surface de ZnO.

Ces auteurs ont montré que la 1^{ère} perte de masse observée par thermogravimétrie, lors de la dégradation thermique du nanocomposite polyacrylate-ZnO, est due aux groupes hydroxyles présents à la surface des particules de ZnO, qui catalysent la dégradation thermique du polyacrylate.

- ✚ Mécanisme 2 : formation d'un complexe entre l'oxyde et le polymère à plus haute température, impliquant des réactions inter- et intramoléculaires (Fig. 1.14), comme cela avait été auparavant signalé par McNeill et coll. [52].

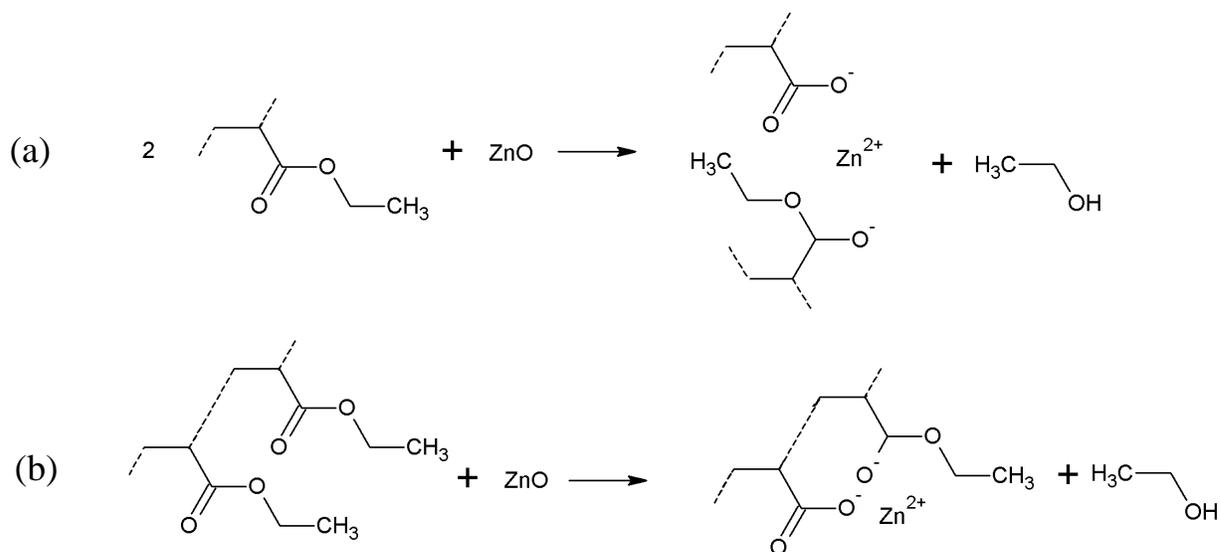


Fig. 1.14 : Mécanisme 2 : Interaction entre le polyacrylate et les particules d'oxyde de zinc : réaction inter-moléculaire (a) et intra-moléculaire (b).

Les travaux de Laachachi et coll. [53, 54] ont apporté des informations complémentaires quant au mécanisme de dégradation du nanocomposite PMMA-TiO₂, qui peut être appliqué aux oxydes métalliques de manière plus générale. Ces auteurs ont clairement montré, à partir d'analyses réalisées par Py-GC-MS (Pyrolyse - chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse), que la présence de dioxyde de titane (TiO₂) entraîne la formation de méthanol, d'acide méthacrylique (MAA) et de propanoate de méthyle lors de la dégradation de PMMA. La quantité de produits dégagés est d'autant plus importante que le taux de charge croît.

Cet effet catalytique a pu être expliqué par l'interaction entre le groupe méthoxy du méthacrylate et les groupes hydroxyles présents à la surface des particules d'oxydes. Des analyses complémentaires réalisées par TGA-MS (ATG couplée à un détecteur de masse en ligne) ont confirmé ces résultats (Fig. 1.15) et ont montré que les quantités de méthanol et d'acide méthacrylique sont étroitement liées tout au long de la réaction de dégradation.

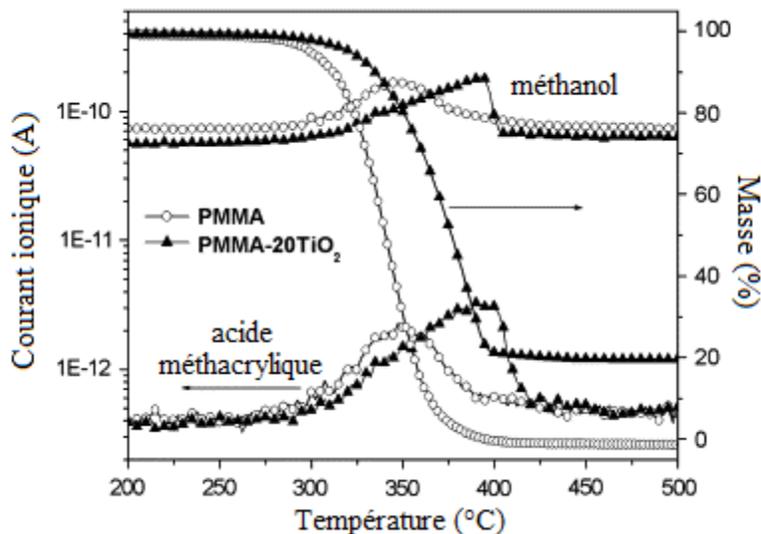


Fig. 1.15 : Courbes TGA-MS d'un échantillon de PMMA-20%TiO₂
(vitesse de chauffage : 10 °C.min⁻¹).

De ces résultats découle le mécanisme de dégradation des composites PMMA-TiO₂ présenté à la figure 1.16, à l'origine de la production de méthanol, d'acide méthacrylique et de propanoate de méthyle.

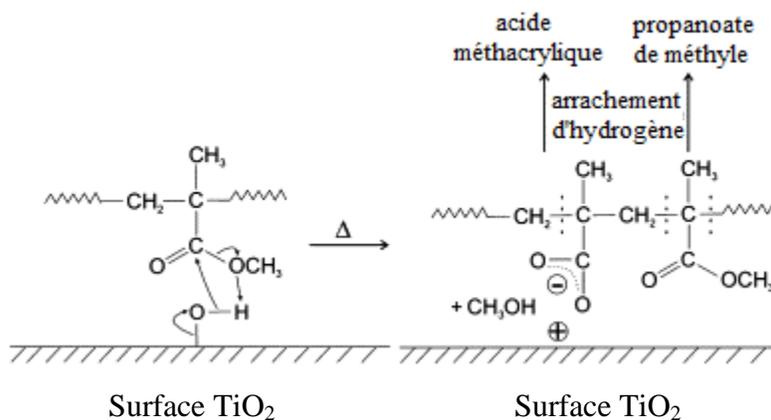


Fig. 1.16 : Mécanisme de dégradation des composites PMMA-TiO₂.

L'acide méthacrylique est ainsi généré par les groupes carboxylates ioniques produits en même temps que le méthanol, suite à une scission de chaîne aléatoire. Cette scission entraîne la formation de propanoate de méthyle. Ces auteurs ont par ailleurs montré que, sous atmosphère oxydante, cet effet catalytique avait lieu au début de la dégradation. A plus hautes températures, les oxydes métalliques confèrent bien au PMMA un effet stabilisant [55].

I.4.2.4.2 Amélioration de la stabilité thermique du PMMA

Une amélioration de la stabilité thermique du PMMA est observée par l'ajout des oxydes métalliques TiO_2 , Fe_2O_3 (oxyde de fer (III)) [55] et Al_2O_3 (alumine) [56]. Cet effet est plus prononcé pour l'oxyde de titane que pour l'oxyde d'aluminium, avec un déplacement de la température de dégradation proche de 60°C pour 50% de perte de masse. Cet effet augmente de manière croissante avec le taux de charge. Le PMMA pur se dégrade selon trois étapes se caractérisant par trois pertes de masse en thermogravimétrie. Lorsque le PMMA est chargé, les deux premières étapes de dégradation sont inhibées et le polymère se dégrade majoritairement selon la troisième étape, ce qui explique le déplacement observé de la température de dégradation [57].

I.4.2.4.3 Amélioration du comportement au feu du PMMA

L'augmentation de l'IOL suggère une amélioration du comportement au feu d'un polymère. Une relation directe et linéaire entre le LOI et la T_g a été mise en évidence de manière expérimentale pour du PMMA chargé avec du TiO_2 , du Fe_2O_3 [55] et du trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) [57] (Fig. 1.17 et 1.18).

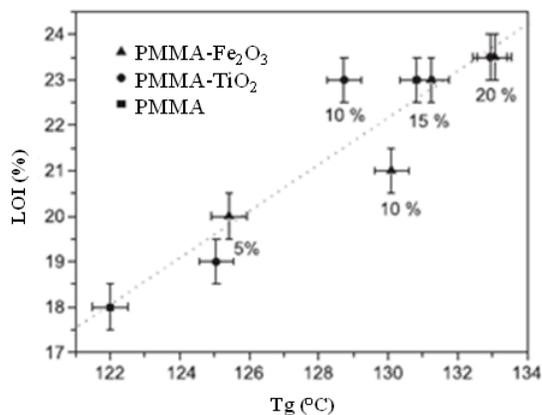


Fig. 1.17 : Relation entre l'IOL et la T_g du PMMA chargé avec du Fe_2O_3 et du TiO_2 sous air.

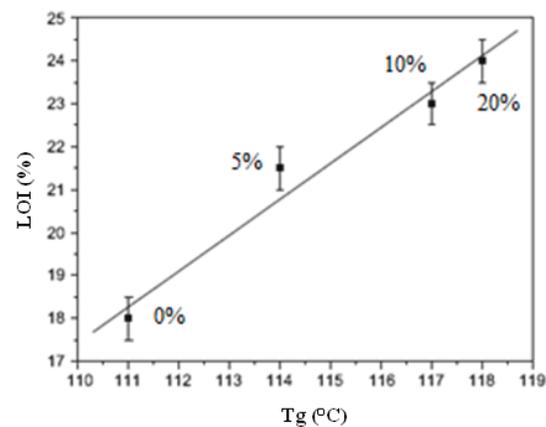


Fig. 1.18 : Relation entre l'IOL et la T_g du PMMA chargé avec du Sb_2O_3 .

L'augmentation de la T_g est due à une restriction de la mobilité des chaînes polymères en présence de charges (TiO_2 , Fe_2O_3 et Sb_2O_3) qui peut avoir deux raisons : (i) les liaisons dues à l'adsorption du polymère à la surface de l'oxyde, (ii) une gêne stérique provoquée par la présence des nanoparticules. La restriction de la mobilité des chaînes polymères influence ainsi énormément la dégradation du PMMA et également les propriétés de retard au feu, en réduisant la cinétique des deux premières étapes dans le mécanisme de dégradation. Des mesures complémentaires avec un cône calorimètre et un épiradiateur ont pourtant montré que le Sb_2O_3 seul n'apporte pas d'amélioration suffisante aux propriétés anti-feu du PMMA, c'est pourquoi cet oxyde est généralement utilisé en combinaison avec des composés halogénés [55, 57].

1.4.2.4.4 Effets de synergie

Un effet de synergie visible au niveau de la stabilité thermique et du comportement au feu a été atteint en combinant des nanoparticules d'oxydes métalliques avec des nanoargiles, résultant en l'augmentation du temps d'ignition (TTI), du temps de combustion et en une diminution de la chaleur et de la fumée dégagées [58]. Laachachi et coll. [58] ont également mis en évidence un effet de synergie entre de l'alumine nanométrique et des montmorillonites entraînant la réduction du pic de débit calorifique (pHRR) et de la chaleur totale dégagée (THR) (jusqu'à 30%) et l'augmentation du TTI. Ils ont également mis en évidence un effet de synergie du TiO_2 , de l' Al_2O_3 avec le polyphosphate d'ammonium (APP) [56].

1.4.2.5 Hydroxyde double lamellaire (LDH)

Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) possèdent une formule chimique du type $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$ où $M(II)$ et $M(III)$ sont des cations respectivement di- (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) et trivalents (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}). A^{n-} est un anion interchangeable (CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^-) [21]. Leur structure est schématisée à la figure 1.19.

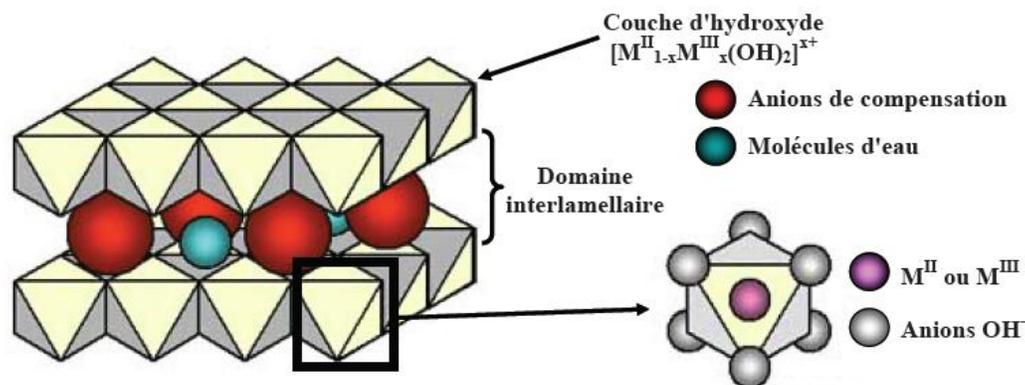


Fig. 1.19 : Représentation schématique de l'hydroxyde double lamellaire (LDH) [59].

Les LDH comportent des couches chargées positivement alternées avec des domaines interlamellaires contenant des anions interchangeables, pour au final former un feuillet, dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. Les couches chargées positivement sont constituées d'un enchaînement d'octaèdres, dont les centres sont occupés par des cations et les sommets par des groupements hydroxyles. Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium sont donc capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres. Les anions de compensation permettent d'assurer la neutralité du matériau, suite à la substitution du magnésium par un cation trivalent. Le domaine interlamellaire comporte également des molécules d'eau [59].

Les LDH sont décrits dans la littérature comme étant des agents réducteurs d'inflammabilité des polymères. Ils agissent en formant une couche d'oxyde réfractaire à la surface du matériau, en raison de leur structure en couche, et en libérant de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone durant leur décomposition. L'amélioration des propriétés retardatrices de flammes résulte principalement en une diminution significative de la fumée durant la combustion. Des tests réalisés par cône calorimètre révèlent également un pHRR plus bas que pour le polymère vierge [21, 59, 60]. Mais ils ne modifient pas le TTI, tout comme pour les argiles [61]. Des effets de synergies ont été mis en évidence avec de l'APP dans l'alcool de polyvinyle [62]. Des mesures en ATG sous azote montrent que les températures de décomposition des systèmes époxy-LDH [63] et polyimide-LDH [64] augmentent par rapport au polymère vierge. Ces températures dépendent du degré de dispersion des lamelles et augmentent lorsque les lamelles sont bien dispersées dans la matrice.

Wang et coll. [65] ont montré que du LDH modifié organiquement avec de l'aminobenzoate et incorporé à 6,4% dans du PMMA augmente la T_g de 19°C et la température de décomposition de 24°C. Les propriétés de retard au feu sont également améliorées : l'ajout de 10% en masse de LDH à du PMMA entraîne une diminution de 54% du pHRR. Cette valeur est nettement plus importante que pour les montmorillonites où l'on observe une diminution de 30% pour les mêmes quantités [66]. Mais cette observation n'est pas valable dans tous les cas, car cela dépend du type de LDH employé [67, 68].

Enfin, une étude réalisée par Hsueh et coll. [63] portant sur les propriétés mécaniques des nanocomposites époxy-LDH a montré une corrélation entre la résistance à la traction et le module de Young avec le taux de LDH : plus on ajoute du LDH au polymère, plus les valeurs de ces deux paramètres augmentent.

I.4.2.6 Nanotubes d'argile (halloysites)

➤ Présentation

Les nanocomposites à base de plaquettes de nanoargiles sont couramment utilisés dans l'industrie. Cependant, ces argiles sont difficiles et chères à mettre en œuvre, car pour être efficaces, elles doivent être exfoliées et dispersées dans la matrice polymère. Plus le degré d'exfoliation est poussé, plus la surface spécifique de la charge est élevée et plus son efficacité sur les performances du nanocomposite est grande. Une exfoliation incomplète aboutit à une non uniformité du nanocomposite et éventuellement à des points faibles dans la matière. Un produit commercialisé depuis 2007 par la société NaturalNano permet de s'affranchir de ces inconvénients. Il s'agit de nanotubes d'argiles appelés « nanotubes d'halloysites » (HNT), extraits notamment en Utah. Ce sont des tubes creux ultrafins de silicate d'aluminium $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4, n\text{H}_2\text{O}$ d'environ 100 nm de diamètre et de 500 nm-1,2 μm de longueur.

L'unité cristalline typique des HNT est représentée sur la figure 1.20.

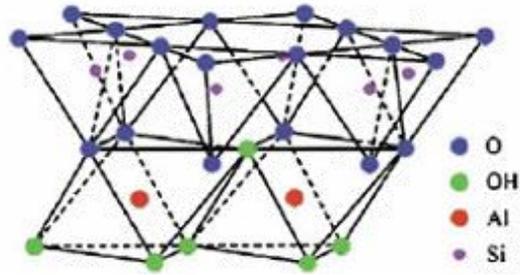


Fig. 1.20 : Structure cristalline des HNT [69].

Leur coût est plus bas que celui des nanotubes de carbone. Ils sont généralement utilisés dans la production de céramique de haute qualité et peuvent également être employés en tant que système microtubulaire de libération de médicaments, nanotemplate, nanoréacteur.

Les figures 1.21 et 1.22 respectivement prises par MET et microscopie électronique à balayage (MEB) montrent clairement la nature tubulaire des HNT ainsi que leurs diverses dimensions. Leur structure cristalline unique et la faible densité des groupes hydroxyles à leur surface les rend facilement dispersables dans une matrice polymère par rapport à d'autres nanoclays.

L'avantage des nanotubes d'argile est qu'il n'est pas nécessaire de les exfolier comme les nanoargiles pour obtenir un bon résultat et ils peuvent être mis en œuvre sur des équipements standards [22, 70, 71].

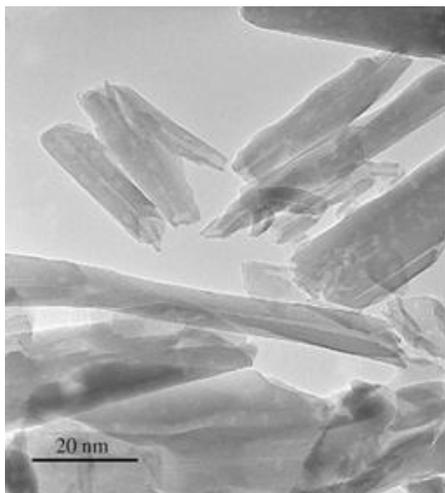


Fig. 1.21 : Image MET de HNT purs.

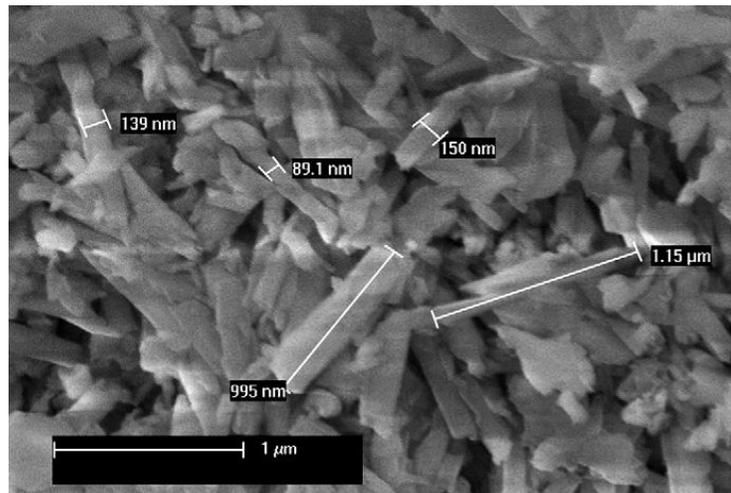


Fig. 1.22 : Image MEB de HNT purs [70].

➤ Mécanismes – applications

L'équipe de Marney [72] a synthétisé des nanocomposites polyamide-6 (PA-6)/HNT par extrusion et a montré que les HNT ont une influence sur les performances de résistance au feu en développant une barrière thermiquement isolante à la surface du composite au cours de la combustion, par la formation d'oxydes selon la réaction présentée à la figure 1.23.

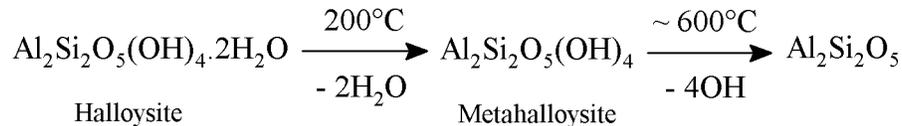


Fig. 1.23 : Mécanisme de décomposition des nanotubes d'argile [72].

Cette barrière retarde la propagation au feu en plus que doublant le temps total de combustion. De manière générale, le mécanisme d'inhibition aux flammes des nanotubes d'argile est similaire à celui des composites contenant des nanoclays, mais davantage de HNT sont nécessaires pour atteindre des performances similaires ($\geq 15\%$). Ainsi, un taux de 15% en masse de HNT permet d'atteindre des résultats satisfaisants en réduisant de 50% le pHRR, en atteignant le niveau V-2 en UL-94 et un IOL de 23%.

L'équipe de Du et coll. [73] a montré que la stabilité thermique et les propriétés de retard au feu des nanocomposites à matrice polypropylène (PP) sont améliorées de manière notable par l'ajout de nanotubes d'halloysites. La présence d'oxyde de fer (0,29% en masse) a été détectée dans les HNT. Fe_2O_3 pourrait agir comme additif retardateur de flammes et participer à un piégeage des radicaux lors du procédé de dégradation [74, 75]. La présence de fer pourrait, dans une certaine mesure, être responsable de l'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites PP/HNT, bien que le pourcentage d'oxyde de fer soit relativement faible.

Du et coll. [73] suggèrent que le mécanisme de barrière et la présence d'oxyde de fer dans les nanocomposites PP/HNT ne sont pas les facteurs majoritairement responsables de la stabilité thermique et du retard au feu des nanocomposites. Le piégeage des produits de décomposition dans les lumens (cavité des HNT) serait la raison majeure. Un mécanisme de piégeage des produits de décomposition dans les nanotubes HNT a été proposé pour expliquer l'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites. La dégradation du PP sous azote est initiée par une

scission aléatoire des chaînes C-C et par transfert intermoléculaire d'hydrogène [76]. Pendant l'étape initiale de dégradation des nanocomposites PP/HNT, les produits de dégradation du PP semblent être considérablement piégés par les lumens des nanotubes d'halloysites, entraînant le retard du transport de matière et accroissant remarquablement la stabilité thermique. Le mécanisme est présenté dans la figure 1.24.

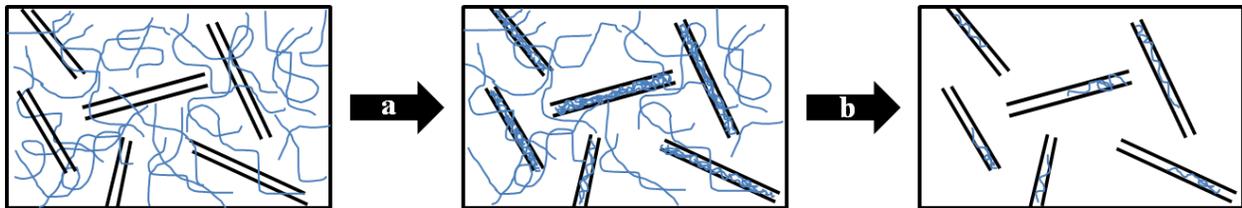


Fig. 1.24 : Mécanisme de décomposition thermique des nanocomposites PP/HNT :

(a) piégeage des produits de décomposition par les lumens de HNT,

(b) libération des produits de décomposition des lumens.

L'amélioration de la stabilité thermique et des propriétés de retard au feu est d'autant plus importante que les HNT sont modifiés par un dérivé de silane (γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane) : la température à 5% de perte de masse, sous azote, de PP chargé à 11% de HNT modifiés est 60°C plus élevée que pour du PP non chargé et la température à la vitesse maximale de perte de masse sous air pour du PP chargé par 11% de HNT modifié est 74°C plus élevé que le PP non chargé. Du et coll. [73] ont expliqué cela par le fait que les HNT modifiés se dispersent mieux dans la matrice PP que les HNT non modifiés, les lumens piègent ainsi plus efficacement les produits de dégradation.

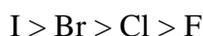
La stabilité thermique et l'effet retardateur de flammes des nanotubes HNT dans le polypropylène sont ainsi dus à la fois à la structure tubulaire des HNT, l'effet barrière au transport de chaleur et de matière et à la présence de fer dans les HNT [77].

La littérature ne fait pas référence à l'emploi de HNT dans le PMMA pour l'amélioration de la résistance au feu.

I.4.3 Retardateurs de flammes contenant des halogènes

I.4.3.1 Comparaison entre les différents halogènes

Les énergies de dissociation des liaisons C-C du squelette hydrocarboné des polymères étant de l'ordre de 347 kJ.mol^{-1} , l'efficacité des retardateurs de flammes contenant des halogènes augmente dans l'ordre suivant [78] :



- ✚ Malgré son efficacité théorique élevée, le fluor n'est pas utilisé comme retardateur de flammes, car sa liaison avec le carbone s'avère trop énergétique. En effet, son énergie de dissociation étant de l'ordre de 485 kJ.mol^{-1} , il ne commencerait à agir qu'en phase gazeuse et à n'être efficace qu'une fois tout le matériau organique disparu.
- ✚ Inversement, la liaison C-I possède une énergie de dissociation de 213 kJ.mol^{-1} , plus faible que l'énergie de dissociation des liaisons C-C du squelette hydrocarboné des polymères et donc trop basse pour être efficace. En effet, l'iode peut être libérée partiellement de certaines structures sous forme de radicaux I^\bullet , soit lors de la mise en œuvre, soit lors du vieillissement photochimique naturel. Cette libération prématurée de radicaux est donc à l'origine d'une perte de l'effet retardateur de flammes quand survient la combustion.
- ✚ L'énergie de dissociation de la liaison C-Br est évaluée à environ 284 kJ.mol^{-1} , permettant la libération en phase gazeuse de l'agent efficace HBr juste avant la dégradation des enchaînements carbonés. HBr est, d'autre part, libéré sur un intervalle étroit de température, ce qui donne une grande quantité de gaz utile dans la zone de flamme au moment opportun.
- ✚ Les additifs chlorés (C-Cl : 338 kJ.mol^{-1}) dégagent HCl sur une gamme de température beaucoup plus large et élevée, les rendant moins efficaces que les composés bromés car présents à une concentration plus faible, mais néanmoins utilisables car ils sont chimiquement plus stables surtout pour les retardateurs de flammes aliphatiques.

- Les dérivés bromés sont les plus efficaces. Cette efficacité est liée à leur facilité à libérer HBr. Dans cette hypothèse, les dérivés les plus intéressants seront les dérivés bromés organiques et, en particulier, ceux possédant les plus faibles énergies de liaison C-Br.

I.4.3.2 Mécanismes d'action des RF halogénés

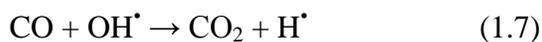
Les dérivés halogénés présentent un mode d'action principalement en phase gazeuse qui consiste à inhiber les réactions radicalaires soit par des réactions de transfert, soit par des réactions de recombinaison. En effet, les RF halogénés agissent en captant les radicaux de la flamme, d'où l'expression « empoisonnement de la flamme » pour caractériser leur action. Leur efficacité se révèle par une diminution de la vitesse de combustion, qui dépend elle-même de facteurs extérieurs comme la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la zone de combustion, la vitesse de transfert de chaleur de la flamme vers la surface du polymère [78]...

Le mécanisme d'action des halogènes s'articule autour des étapes suivantes :

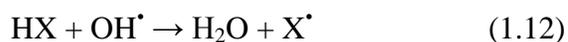
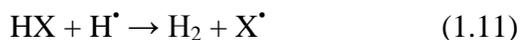
- Réaction entre l'additif retardateur de flamme RX (X = Cl, Br...) et le polymère RH, qui conduit à la libération d'halogénure d'hydrogène HX (réactions (1.5) et (1.6)) :



- Réaction de propagation de la combustion et de transfert sur le polymère ou sur l'hydrocarbure en phase gazeuse, avec formation de radicaux de haute énergie (réactions (1.7) à (1.10)) :



- Réaction d'inhibition des radicaux chauds par les hydracides notés HX, donnant les radicaux X[•] moins réactifs (réactions (1.11) et (1.12)) :

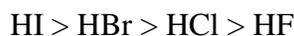


Les réactions (1.11) et (1.12) entraînent une diminution notable de la vitesse de combustion grâce à la dissipation de l'énergie des radicaux OH[•] et H[•].

- Etape de régénération des espèces actives (réaction (1.13)) :



Les énergies d'activation des réactions d'inhibition (1.11) et (1.12) sont plus faibles que celles permettant la propagation de la combustion (réactions (1.7) à (1.10)). En effet, les hydracides HX doivent facilement céder leur H[•] aux radicaux chauds OH[•] et H[•]. L'efficacité de cette restitution va dans le sens de la séquence suivante :



L'hydracide agit comme un catalyseur car il est régénéré au cours de la réaction. Il est à noter que les RF halogénés aliphatiques libèrent l'halogène à des températures plus basses que les RF halogénés aromatiques, d'où l'intérêt de connaître les températures de dégradation thermique du matériau pour choisir le RF halogéné le plus adapté.

Dans la famille des RF halogénés, les composés bromés sont les plus utilisés. Un grand nombre d'entre eux peuvent être simplement mélangés au polymère à protéger, d'autres ont une structure chimique qui leur permet d'être polycondensés ou copolymérisés, afin d'être incorporés dans la chaîne même du polymère pour éviter les problèmes d'incompatibilité entre additif et polymère. Les additifs chlorés, qui sont en général des hydrocarbures chlorés, ont une meilleure stabilité que les composés bromés. Cependant, ils doivent être utilisés en quantité plus importante pour un

même effet observé. Ils sont thermiquement stables jusqu'à 220°C. Certains aliphatiques chlorés jouent également le rôle de plastifiant lorsqu'ils sont incorporés dans le PVC.

Lorsque la combinaison de retardateurs de flammes dans un même matériau produit de simples effets cumulatifs, l'effet global est simplement proportionnel à la somme de chacun des effets pris séparément. Dans d'autres cas, l'effet global observé est supérieur à la somme des effets pris séparément : c'est un effet dit de synergie. Cet effet est fortement recherché. La recherche de synergies entre les différents types de RF permet de limiter les quantités introduites et la détérioration des propriétés mécaniques et/ou fonctionnelles du matériau. Ainsi, pour que l'oxyde d'antimoine ait un effet de retard au feu, il doit être combiné à des retardateurs de flammes halogénés.

I.4.3.3 Débat autour des RF halogénés

Certains RF halogénés présentant l'inconvénient d'émettre des gaz hautement toxiques, tels que des homologues de la dioxine et des fumées opaques en cas d'incendie, cela a conduit les Nations Unies et la Communauté Européenne à proposer de limiter leur emploi et à encourager la recherche d'agents de remplacement [79]. Ainsi, depuis le 15 août 2004, la mise sur le marché de produits ou d'articles contenant des concentrations supérieures à 0,1% en masse d'octa-BDE (bromodiphényléthers) ou de penta-BDE est interdite au sein de l'Union Européenne [12].

❖ Exemple des polybromodiphényléthers (PBDE) :

Les polybromodiphényléthers (PBDE) constituent un groupe important de retardateurs de flammes bromés de type additif utilisés de façon polyvalente dans le monde entier. Le principal représentant est le déca-BDE qui possède une molécule complètement substituée. La présence de certains de ses constituants dans les tissus humains a été constatée dans toutes les régions de l'Organisation des Nations Unies, accompagnée d'un accroissement rapide des concentrations entre le début des années 1970 et le milieu des années 1990. Depuis, ces concentrations se sont stabilisées dans certaines régions mais continuent à monter dans d'autres, notamment en Amérique du Nord et dans l'Arctique. Cela a des incidences sur les écosystèmes et les espèces vulnérables. Chez quelques spécimens de ces espèces, dont plusieurs sont menacées d'extinction,

les niveaux de contamination sont suffisamment élevés pour être préoccupants. Les études toxicologiques ont démontré la toxicité du penta-BDE pour la reproduction et le développement neural, ainsi que ses effets sur les hormones thyroïdiennes chez les organismes aquatiques et les mammifères. Le penta-BDE est donc susceptible, en raison de sa propagation à longue distance dans l'environnement et de sa toxicité pour diverses espèces, d'avoir des effets nocifs importants sur la santé humaine et l'environnement qui justifient l'adoption de mesures au niveau mondial [12].

I.4.4 Retardateurs de flammes contenant du phosphore

Les retardateurs de flammes à base de phosphore les plus importants sont [12, 80, 81] :

- les phosphates organiques (Fig. 1.25a),
- les phosphonates (Fig. 1.25b),
- les phosphinates (Fig. 1.25c),
- le phosphore rouge,
- les polyphosphates d'ammonium.

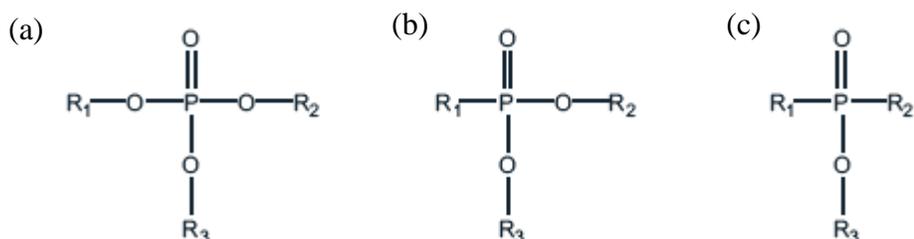


Fig. 1.25 : Phosphates organiques (a), phosphonates (b) et phosphinates (c).

Price et coll. [80, 81] ont réalisé des travaux portant sur les effets des RF phosphorés sur le comportement au feu du PMMA. Ainsi, l'incorporation de 3,5% en masse de composé phosphoré selon une approche additive et réactive dans du PMMA augmente la valeur de l'IOL en le faisant passer de 17,8 à 21. Cependant, des mesures au cône calorimètre montrent que le copolymère à base de phosphore est intrinsèquement plus efficace que le PMMA vierge et le composite obtenu de manière additive. Par ailleurs, ils ont montré que les phosphates sont plus efficaces que les phosphonates dans le PMMA quelle que soit la méthode d'obtention du

nanocomposite. Gentilhomme et coll. [82] ont montré qu'en greffant des composés phosphorés bien définis sur le PMMA, il était possible d'atteindre un IOL allant jusqu'à 30,5.

Nous allons présenter de manière plus détaillée le phosphore rouge et le polyphosphate d'ammonium.

I.4.4.1 Retardateurs de flammes contenant du phosphore rouge

Il existe différentes formes allotropiques du phosphore [83] : blanc, rouge, pyromorphique, violet, noir... Le phosphore blanc s'oxyde spontanément à l'air, il s'échauffe et s'enflamme à 50°C. Sous l'action de la chaleur (270°C), il se transforme en phosphore rouge. Le phosphore rouge commercialisé est un mélange de phosphore blanc, de phosphore pyromorphique et de phosphore violet. Leurs proportions dépendent des conditions thermiques auxquelles il est soumis (température de préparation et vitesse de refroidissement).

Le phosphore rouge est très efficace dans certains polymères tels que les polyesters, les polyamides où la performance V-0 en UL-94 est atteinte avec moins de 10% de charges. Son mécanisme n'est cependant actuellement pas complètement compris. Il se transforme, sous l'action de l'oxygène et de la chaleur, en acide phosphorique ou en anhydride phosphorique qui donnent, par chauffage, de l'acide polyphosphorique. Ce dernier catalyse les réactions de déshydratation, qui entraînent la formation de matières organiques polyaromatiques. Certains chercheurs proposent ainsi qu'au cours de la combustion le phosphore rouge réagit avec le polymère et induit la formation d'un char. Bien qu'il soit connu que le phosphore rouge est oxydé et hydrolysé par l'eau avant de réagir avec le polymère, ce composé peut aussi réagir avec les polyesters ou les polyamides sous atmosphère inerte et en absence d'humidité. Un mécanisme radicalaire d'interaction entre le phosphore rouge et les PA-6 a également été proposé. A l'opposé, le phosphore rouge a peu d'effet de retard au feu sur les polymères hydrocarbonés car il se transforme en phosphore blanc qui est volatil et est actif en phase gazeuse [27].

Le phosphore comporte plusieurs variétés allotropiques selon la température et la pression du milieu. Entre 400°C et 450°C, le phosphore rouge devient le phosphore pyromorphique (rouge

✚ 2^{ème} étape : la formation d'acide polyphosphorique (260-370°C)

Les résidus d'ultraphosphate issus de la condensation de l'APP se décomposent par fragmentation en donnant des sels de phosphate avec libération d'ammoniac et d'eau. L'acide polyphosphorique avec une structure fortement réticulée se forme également.

✚ 3^{ème} étape : la dégradation thermique de l'acide polyphosphorique (> 370°C)

Au-delà de 370°C, l'acide polyphosphorique se dégrade rapidement pour donner des fragments phosphorés volatiles qui condensent à température ambiante.

Camino et coll. [84] ont montré qu'il n'y a aucune réaction entre le PMMA et les produits de dégradation obtenus lors de la 1^{ère} étape de décomposition de l'APP, à savoir l'ammoniac, l'eau et l'ultraphosphate. Ces auteurs ont montré que les modifications du mécanisme de dégradation du PMMA en présence d'APP sont principalement dues aux réactions entre le polymère et l'acide polyphosphorique : réaction de cyclisation formant un anhydride avec élimination de méthanol. Ces structures anhydrides bloquent le processus de dépolymérisation de la chaîne polymère en permettant aux réactions de fragmentations et de scission de chaîne d'avoir lieu.

I.4.5 Retardateurs de flammes contenant de l'azote

Les retardateurs de flamme azotés sont des substances organiques principalement employées dans les polycondensats et moins dans les polymères vinyliques. Leurs performances seraient dues, entre autres, à une dilution des gaz combustibles. Parmi les retardateurs de flamme azotés les plus courants, on peut citer la mélamine, que l'on retrouve souvent dans les systèmes intumescents [29]. Les RF contenant de l'azote sont répartis en trois groupes [86] :

✚ Groupe de triazine :

La mélamine s'obtient à partir de la triazine ou de la cyanamide. Elle donne lieu à de nombreux dérivés minéraux (phosphate, borate) ou organiques (cyanurate de mélamine : mélamine avec acide isocyanurique) et à des structures cycliques condensées appelées melem et melon (Fig. 1.26).

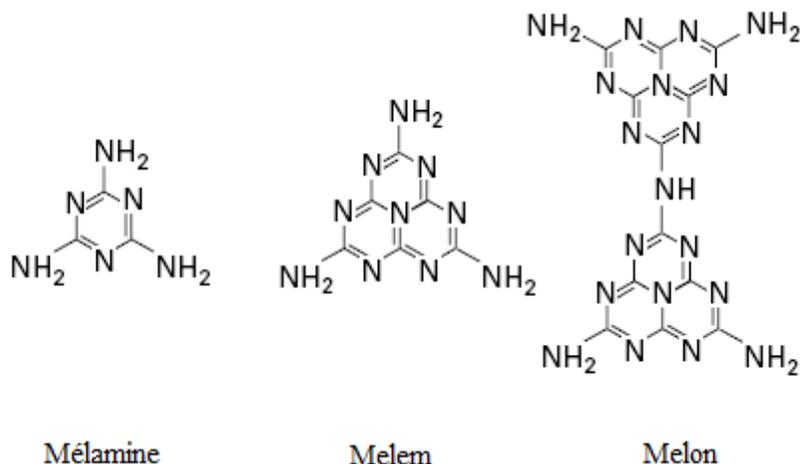


Fig. 1.26 : Structure chimique de la mélamine, du melem et du melon.

✚ Groupe de l'urée :

L'urée est représentée par ses sels minéraux (phosphates) et ses dérivés organiques (diméthylolurée).

✚ Groupe des complexes métal/amine :

La mélamine est employée dans les mousses de PUR et dans les formulations pour plastiques micrøencapsulés.

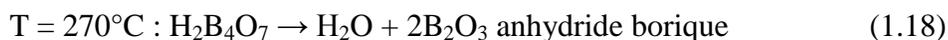
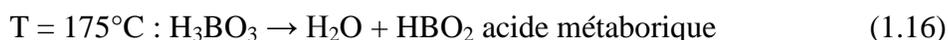
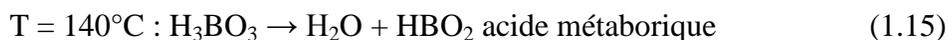
Le cyanurate de mélamine est incorporé dans les polyamides. Le PA-6 mélangé au cyanurate de mélamine (25%) a un IOL de 42 donnant ainsi un matériau autøxtinguible. L'isocyanurate de tris(pentabromobenzyle) est incorporé dans les produits transparents renforcés tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), téréphtalate de polybutylène (PBT)... L'incorporation de 30% de mélamine dans du PMMA entraîne une réduction de 47% du pHRR et moins d'émissions de fumées [87].

Il a été constaté que les polymères azotés et les composés phosphorés sont synergiques. Il a en outre observé que les polymères contenant des groupements amine ou amide étaient synergiques alors que ceux dotés de groupements nitrile étaient antagonistes.

I.4.6 Autres retardateurs de flammes

I.4.6.1 Retardateurs de flammes borés

Les retardateurs de flammes à base de bore peuvent avoir une action en phase condensée et par voie physique. Il s'agit en général de mélanges de borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et d'acide orthoborique H_3BO_3 . Sous l'action de la chaleur, les composés borés libèrent de l'eau selon des réactions endothermiques (1.15) à (1.18) [88] :



où T correspond à la température de libération de l'eau.

Ce mélange d'acides se dissout ensuite dans une partie de son eau d'hydratation et gonfle pour donner de la mousse. Cette couche, qui contient les acides ou l'anhydride suivant la température, réagit avec les oxydes basiques métalliques pour donner des sels. Ces sels perdent ensuite leur eau liée auparavant dans la forme sel hydraté, pour produire un revêtement vitreux à la surface du matériau. Les borates ont des transitions cristallines ou vitreuses qui absorbent une partie de la chaleur de combustion. Les verres obtenus ont des formules chimiques pouvant aller de M_3BO_3 à $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{O}_{19}$.

L'anhydride borique, tout comme l'acide borique, peut réagir avec certaines fonctions organiques du polymère (alcool, époxyde...). Des esters borés se forment et participent à la formation d'une croûte carbonneuse sur l'échantillon, protégeant celui-ci de la chaleur, des flammes et de l'oxygène et diminuant la proportion de produits inflammables dégagés. Il n'y a pas de preuves pour l'instant d'action des borates en phase gazeuse.

Des effets de synergie ont été observés entre les borates de zinc et les hydrates de magnésium et d'aluminium dans l'EVA [89].

I.4.6.2 Nanotubes de carbone (CNT)

➤ Présentation

Observés pour la première fois en 1991, les nanotubes de carbones (CNT) se présentent comme des tubes creux concentriques avec un diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques μm . Ces structures allongées sont éventuellement fermées à leurs extrémités par des pentagones de carbone caractéristiques des fullerènes. Un tel filament présente un module de Young de l'ordre du térapascal associé à une masse volumique très faible [90].

Il existe deux types de nanotubes de carbone :

- Les nanotubes de carbone monofeuillet (1 tube) (SWNT pour Single-Walled Carbon Nanotubes) (Fig. 1.27a);
- Les nanotubes de carbone multifeuillets (de 2 à 50 tubes concentriques) (MWNT pour Multi-Walled Carbon Nanotubes) (Fig. 1.27b).

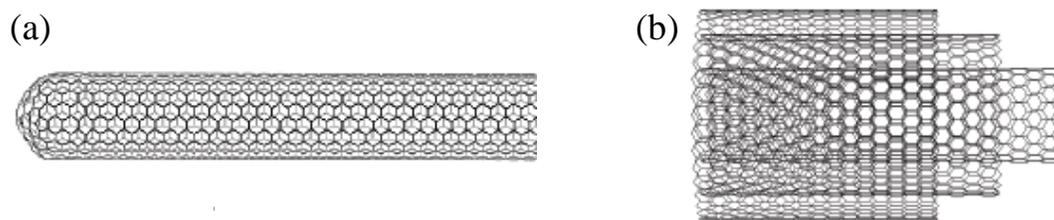


Fig. 1.27 : Structure de nanotubes de carbone monoparoi (SWNT) (a) et multiparoi (MWNT) (b) [91].

- On parle aussi de nanotubes de carbone duofeuillets (DWNT pour Double-Walled Carbon Nanotubes) aux propriétés à mi-chemin entre les deux types précédents.

Cependant, les qualités propres aux nanotubes de carbone n'ont de valeur qu'à condition d'être incorporés dans une matrice.

➤ Applications

L'incorporation de MWNT dans du PMMA entraîne un effet stabilisateur, car le début de la dégradation est retardé comme l'ont montré Jin et coll. [92] : un composite contenant 26% en masse de MWNT commence à se dégrader à 350°C, soit 30°C plus haut que le PMMA pur. Kashiwagi et coll. [93] ont montré la formation d'une structure en réseau à partir de 0,5% en masse de SWNT dans le PMMA par des mesures de viscoélasticité. La formation d'un réseau de nanotubes de carbone est reliée aux propriétés de retard au feu des nanocomposites. Pendant la combustion, pour être efficaces, les nanocomposites retardateurs de feu doivent présenter un résidu couvrant la surface complète de l'échantillon sans aucune ouverture pour supprimer la formation de bulles qui transporterait alors les produits de dégradation de l'intérieur de l'échantillon vers la phase gazeuse. A l'opposé, une faible concentration de nanotubes (moins de 0,2% en masse) ou une mauvaise dispersion conduisent à la formation d'îlots autour desquels sont libérés les produits de dégradation et le pHRR est deux fois plus élevé que dans le cas où une couche protectrice exempte d'ouverture se forme [94]. Enfin, Yang et coll. [95] ont montré que la conductivité thermique croît avec le taux de nanotubes de carbone et qu'on observe une augmentation de 120% de la conductivité thermique pour du polystyrène chargé à 5% en masse de CNT.

Troitskii et coll. [96] ont étudié la dégradation thermique du PMMA en présence de fullerènes de type C₆₀ par thermogravimétrie et ont attribué l'effet retardateur de ceux-ci à l'interaction entre les fullerènes et les macroradicaux générés au cours du processus de dégradation.

I.4.6.3 Les silsesquioxanes oligomériques polyhédriques (POSS)

Les nanocomposites composés de matériaux hybrides combinant des groupes organiques et inorganiques présentent souvent des propriétés synergiques (mécaniques, thermiques, optiques, électriques). Les silsesquioxanes (SSQ) ont une structure silicium-oxygène de formule (RSiO_{1,5})_n avec généralement n = 8, 10, 12, 14 ou 16 et dans laquelle R = H ou un substituant organique (alkyl, aryl et leurs dérivés). Les SSQ oligomériques sont obtenus par hydrolyse-condensation de

silanes trifonctionnels tels que RSiCl_3 ou $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$. Ils possèdent diverses structures géométriques (aléatoires, en échelle et en cage). La structure cage est plus connue sous le nom de silsesquioxane oligomérique polyhédrique (POSS). Les POSS sont une famille relativement nouvelle d'hybrides organiques-inorganiques. Le POSS le plus courant a pour formule $(\text{RSiO}_{1,5})_8$: il est composé de 8 atomes de silicium à chaque « coin » et de ponts oxygènes entre les atomes de silicium. Les POSS sont couramment utilisés comme adhésifs dentaires.

Les POSS peuvent être incorporés à une matrice polymère par mélangeage ou par réaction chimique [97]. Ils peuvent facilement être mélangés à un polymère si les atomes de silicium portent des groupes organiques améliorant la compatibilité avec le polymère (Fig. 1.28) [98].

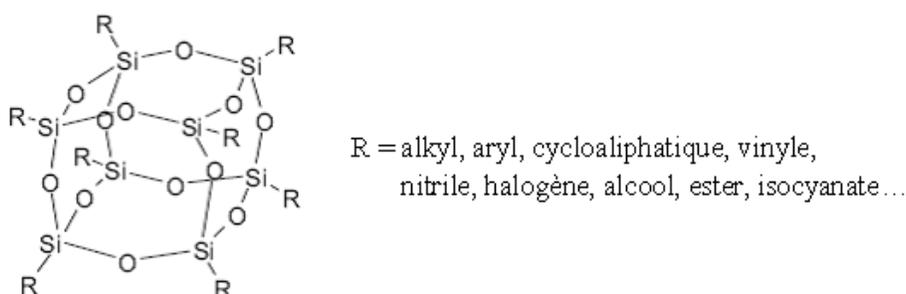


Fig. 1.28 : Structure générale d'un POSS.

L'incorporation de SSQ oligomériques polyhédriques octavinyl dans du PMMA [62, 99] a pour conséquence l'augmentation de la T_g et de la température de décomposition.

Fina et coll. [100, 101] ont montré que des POSS mélangés à du PP retardent la dégradation thermique du composite. Ce phénomène a été expliqué par l'accumulation des POSS à la surface de l'échantillon, en agissant comme une barrière physique. Des POSS (POSS octaisobutyl et aminoéthylaminopropyl heptaisobutyl) ont également été greffés par extrusion réactive dans le polypropylène comportant des fonctions anhydride maléique (PPgMA) [102], améliorant la stabilité thermique en milieu oxydant du polymère.

L'incorporation de 10% en masse de méthacryl-POSS dans le PUR entraîne une diminution de 80% du pHRR par rapport au polymère seul, mais le TTI du composite (60s) est deux fois plus court que le PUR. La chute du pHRR est due à la barrière thermique qui se forme lors de la combustion, par l'intermédiaire d'un mécanisme d'intumescence donnant lieu à un char composé

d'un réseau de silicium dans une structure polyaromatique. Il n'y a pas d'amélioration significative de l'IOL [103].

Qin et coll. ont montré que 10% de méthacryl-POSS dans le PMMA augmente la température de transition vitreuse de 58°C. Ils ont attribué cette augmentation à une restriction de la mobilité des chaînes polymères et à la formation de structures en forme d'étoiles (POSS au cœur) propices à l'augmentation de la T_g et qui se forme lors de la polymérisation du MAM en présence des charges [104].

I.4.7 Les systèmes intumescents

Les systèmes intumescents ont initialement été développés pour protéger du feu les textiles, le bois et les peintures et sont employés depuis les années 1940 [30]. Leur utilisation s'est entretemps étendue aux polymères. Lorsqu'un matériau est soumis à un flux de chaleur (au cours de sa dégradation thermique), il développe en surface un bouclier carboné expansé. Le revêtement carboné a pour rôle de diminuer les transferts de chaleur et de masse [87, 105]. Il agit comme une barrière physique en limitant le transfert de comburant (oxygène) vers le matériau et le dégagement de gaz combustibles du polymère vers la flamme. La couche généralement alvéolaire lui permet d'agir comme un isolant thermique protégeant ainsi le polymère (Fig. 1.29).

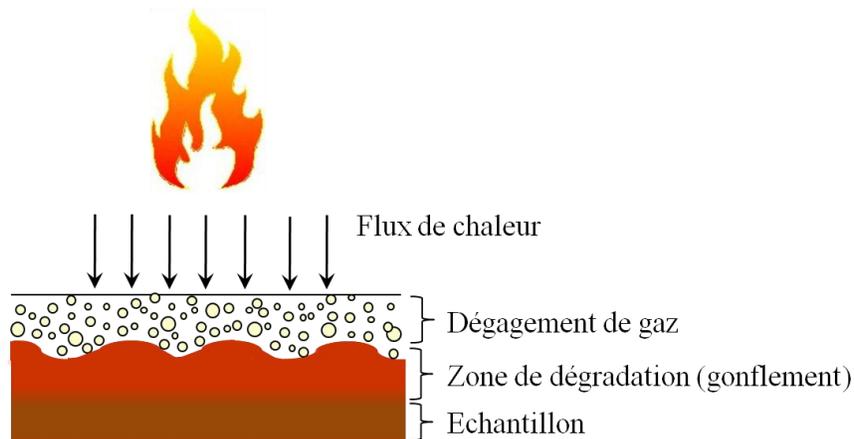


Fig. 1.29 : Représentation schématique du processus d'intumescence [87].

Pour que ce revêtement soit efficace, il doit se développer suffisamment tôt lors du processus de dégradation, c'est-à-dire à une température pour laquelle la vitesse de décomposition du

polymère n'est pas trop importante. Ce type de protection comprend dans sa formulation la plus courante les composés suivants [87] :

- ✚ *une source d'acide inorganique non volatile* libre ou formée au cours de la combustion entre 100-250°C qui amorce le début de la première série de réactions (par exemple la déshydratation du composé hydrocarboné). Cet acide (acide sulfurique, phosphorique, borique...) peut être généré à partir de précurseurs d'acide, de dérivés organiques ou non (les phosphates d'urée, de mélamine, d'acide d'ammonium, les polyphosphates d'ammonium, les borates d'ammonium...);
- ✚ *une source d'un composé polyhydroxylé riche en carbone* comme le pentaérythritol, les sucres (arabinose, maltose...), les polyholosides macromoléculaires (cellulose, amidon) capable de se déshydrater par estérification sous l'action de l'acide et de conduire à un composé organique réticulé ;
- ✚ *un agent générateur de gaz* facilitant l'expansion (agent gonflant) : ce gaz doit se dégager quand la viscosité de la masse carbonée est telle qu'elle favorise la formation de petites bulles. Les produits utilisés pour générer les gaz d'expansion sont généralement des amines (la mélamine, la guanidine, l'urée (libération de NH₃, CO₂, H₂O dans les trois cas)), des paraffines chlorées (libération de HCl) ou du caoutchouc chloré (HCl) ;
- ✚ *un liant* : le polymère, les produits de dégradation ou un liant spécifique doivent recouvrir d'une peau la mousse au moment de l'expansion qui empêche au gaz de s'échapper. Cette peau ne doit pas durcir trop vite mais rester thermoplastique un certain temps pour avoir un effet optimal. Ce rôle peut être joué par les caoutchoucs chlorés qui se ramollissent quand la température s'élève et agissent simultanément comme agent gonflant par libération d'acide chlorhydrique.

Les formulations intumescents contiennent en général un composé appartenant à chacune de ces classes ; cependant, certains composés peuvent remplir plusieurs fonctions. Le polyphosphate d'ammonium, par exemple, peut à la fois jouer le rôle de source acide et d'agent gonflant. Par ailleurs, l'association de tous les composés ne conduit pas nécessairement au phénomène

d'intumescence. Il est en effet indispensable que les processus chimiques et/ou physiques conduisant à la formation du char se déroulent dans un ordre approprié au fur et à mesure que la température augmente [11].

Camino et coll. [106] ont étudié le mécanisme d'intumescence du polypropylène en présence d'un système polyphosphate d'ammonium/pentaérythritol et pentaérythritol diphosphate. Leurs résultats ont été interprétés en termes de désamination de l'APP et de formation d'acide polyphosphorique. Ils ont montré que les premières étapes de la réaction entre le polyphosphate d'ammonium et le composé hydroxylé (pentaérythritol) libèrent de l'eau vers 210°C (Fig. 1.30).

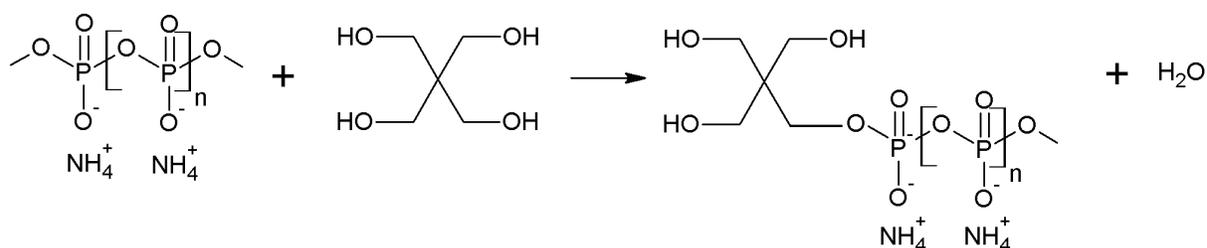


Fig. 1.30 : Mécanisme de réaction entre le polyphosphate d'ammonium et le composé hydroxylé (pentaérythritol).

La condensation se poursuit ensuite pour donner des structures cycliques (esters polyphosphates cycliques) présentés à la Fig. 1.31, avec libération d'eau et d'ammoniac.

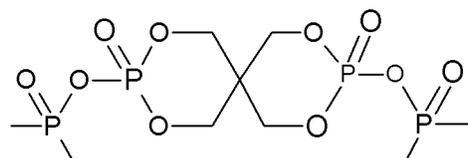


Fig. 1.31 : Esters polyphosphates cycliques.

L'agent gonflant se décompose en libérant HCl ou CO₂. Le liant restant forme à la surface une peau empêchant le gaz de s'échapper. La viscosité de l'échantillon augmente suite à des réactions secondaires de Diels-Alder donnant lieu à une réticulation. Des réactions de cyclisation conduisent à une carbonisation et la mousse se solidifie pour donner le char. La couche ainsi formée présente un gonflement maximal, elle peut être de 50 à 100 fois plus épaisse que la

couche originale et elle protège le substrat d'une décomposition ultérieure sous l'action de la chaleur.

A titre d'exemple, l'addition de l'APP dans le PA-6 à des taux de 40 et 50%, permet d'augmenter la valeur de l'IOL de 23% à respectivement 41% et 50% par la formation d'un revêtement intumescent qui augmente avec la quantité d'APP [27].

Le Tableau 1.3 résume les principales classes de retardateurs de flammes employés et les modes d'action qui leur sont associés.

Tableau 1.3 : Principaux retardateurs de flammes et leurs modes d'action associés.

Retardateurs de flammes	Sous-classes	Modes d'action
Halogénés	/	- Inhibition des réactions radicalaires en phase gaz.
Inorganiques	MDH, ATH	- Réaction de décomposition endothermique (libération d'eau) ; - Dilution des gaz combustibles ; - Formation d'une couche d'oxydes métalliques (effet barrière).
	Argiles	- Effet barrière (char) ; - Limitation des mouvements de chaînes du polymère.
	Oxydes métalliques	- Restriction de la mobilité des chaînes polymères et augmentation de la viscosité ; - Formation au cours de la combustion d'une couche barrière éventuellement charbonnée à la surface de l'échantillon ; - Inhibition des réactions radicalaires en phase gazeuse ; - Modification du mécanisme de dégradation.
	LDH	- Formation d'une couche d'oxyde réfractaire à la surface du matériau (effet barrière) ; - Libération d'eau (réaction endothermique) ; - Effet de dilution dans la phase gaz.
	HNT	- Barrière thermiquement isolante à base d'oxyde ; - Piégeage des radicaux par Fe_2O_3 ; - Piégeage des produits de dégradation dans les lumens.
Azotés	/	- Libération d'un gaz inerte (NH_3) qui dilue les gaz combustibles ; - Favorise la formation d'un char (effet catalytique).
Phosphorés	/	- Formation d'un char par réaction de cyclisation entre l'acide polyphosphorique et le polymère ; - Libération de NH_3 et H_2O , qui diluent les gaz combustibles et les radicaux dans la phase gazeuse.
Borés	/	- Réactions endothermiques (libération d'eau) ; - Formation d'un char.
Nanotubes de carbone	/	- Formation d'une structure en réseau (effet barrière).
POSS	/	- Effet barrière suite à l'accumulation des POSS à la surface de l'échantillon.

I.5 Conclusion du Chapitre 1

Dans ce chapitre dédié à l'étude bibliographique, nous avons présenté les différentes familles de retardateurs de flammes employés pour améliorer la résistance au feu des polymères. Dans certains cas il peut être avantageux de combiner deux ou trois d'entre eux pour associer leurs effets et obtenir des synergies. L'intumescence est le résultat de la combinaison de composés à base de phosphore et d'azote et résulte en un gonflement du matériau au cours de la combustion. Cette couche protège le matériau vis-à-vis des flammes, de la chaleur et constitue également une barrière physique en empêchant la libération des gaz de dégradation qui alimentent la combustion. L'association de retardateurs de flammes à base de phosphore et d'azote sera employée dans le cadre de notre étude pour améliorer la résistance au feu du PMMA. Ces RF seront combinés à des nanoparticules d'oxydes métalliques qui sont reconnus pour leur capacité à améliorer la stabilité thermique.

Références :

1. T. Kashiwagi, A. Inaba, J.E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama et E. Masuda, *Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates)*. *Macromolecules*, 1986. **19**(8): p. 2160-2168.
2. J.H. Koo, *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*, New York : Mc Graw-Hill, 2006, p. 1-10.
3. W.R. Zeng, S.F. Li et W.K. Chow, *Review on chemical reactions of burning poly(methyl methacrylate) PMMA*. *Journal of Fire Sciences*, 2002. **20**: p. 401-433.
4. L.E. Manring, *Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate)*. *Macromolecules*, 1988. **21**(2): p. 528–530.
5. L.E. Manring, *Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer*. *Macromolecules*, 1989. **22**(6): p. 2673-2677.
6. L.E. Manring, *Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 4. Random side-group scission*. *Macromolecules*, 1991. **24**(11): p. 3304–3309.
7. L.E. Manring, D.Y. Sogah et G.M. Cohen, *Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages*. *Macromolecules*, 1989. **22**(12): p. 4652–4654.
8. B.J. Holland et J.N. Hay, *The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy*. *Polymer*, 2001. **42**(11): p. 4825-4835.
9. F. Bennet, T.M. Lovestead, P.J. Barker, T.P. Davis, M.H. Stenzel et C. Barner-Kowollik, *Degradation of poly(methyl methacrylate) model compounds at constant elevated temperature studied via high resolution electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS)*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007. **28**(16): p. 1593-1600.
10. AEAI, *Geschäftsbericht - Rapport de gestion*, 2007. p. 1-47.
11. S. Bourbigot, R. Delobel et S. Duquesne, *Comportement au feu des composites*. *Techniques de l'Ingénieur*. **AM5**: p. 330 - 1-10.
12. EFRA. *Flame retardants - Frequently asked questions*. 2007 [cité le 21 avril 2011]; Disponible sur : www.flameretardants-online.com/images/userdata/pdf/168_DE.pdf.

13. W.R. Zeng, S.F. Li et W.K. Chow, *Preliminary studies on burning behavior of polymethylmethacrylate (PMMA)*. Journal of Fire Sciences, 2002. **20**: p. 297-317.
14. R.L. Forman, H.M. Mackinnon et P.D. Ritchie, *Studies in pyrolysis, Part XXV, Acrylic, methacrylic and crotonic acid, and some derivatives: novel decarboxylation of ab-unsaturated carboxylic acids*. Journal of the Chemical Society C, 1968: p. 2013–2016.
15. *Fire safety*. [cité le 21 avril 2011]; Disponible sur : www.cefic-efra.com.
16. M. Sumita, H. Tsukihi, K. Miyasaka et K. Ishikawa, *Dynamic mechanical properties of polypropylene composites filled with ultrafine particles*. Journal of Applied Polymer Science, 1984. **29**(5): p. 1523-1530.
17. B.J. Ash, D.F. Rogers, C.J. Wiegand, L.S. Schadler, R.W. Siegel, B.C. Benicewicz et T. Apple, *Mechanical properties of Al₂O₃/polymethylmethacrylate nanocomposites*. Polymer Composites, 2002. **23**(6): p. 1014-1025.
18. G. Cao, *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*, I.C. Press. 2005, p. 1-11.
19. *Nanoparticles*. [cité le 1 septembre 2011]; Disponible sur : www.pharmainfo.net/nanoparticles.
20. H.I. Zeliger, *Chapter 34*, in *Human toxicity of chemical mixtures*, 2nd Edition, Elsevier, **2011**.
21. M. Le Bras, C.A. Wilkie, S. Bourbigot, S. Duquesne et C. Jama, *Fire retardancy of polymers – New application of mineral fillers*, RSC Advancing the Chemical Sciences. 2005, Préface.
22. BSEF. *Fire Safety Benefits*. [cité le 21 avril 2011]; Disponible sur : www.bsef.com/fire-safety-benefits.
23. The Freedomia Group, I., *Annual growth of 4.7% forecast for flame retardants*. Additives for Polymers 2008. **2008**(3): p. 10-11.
24. 2005, SRI Consulting.
25. M. Biron, *Halogen Free Fire Retardant Polypropylene -HFFR PP Synergistic Effects between Mineral Additives and Metal Hydroxides*. 2008 [cité le 21 avril 2011]; Disponible sur : www.specialchem4polymers.com/resources/articles/article.aspx?id=3390.
26. J.H. Troitzsch, *Overview of flame retardants*, Chimica Oggi/Chemistry Today, 1995. **16**: p. 1-19.

27. D. Price, G. Anthony et P. Carty, *Fire retardant materials*, A.R. Horrocks et D. Price - Editeurs, Woodhead Publishing Limited. 2007, p. 25.
28. S.V. Levchik, *Introduction to flame retardancy and polymer flammability*, in *Flame retardant polymer nanocomposites*, A. B. Morgan et C. A. Wilkie - Editeurs, John Wiley & Sons, Inc. : Hoboken, NJ, USA. 2007, p. 1-22.
29. R. Herbiet, Paper 10: *New metal hydroxides with improved performance for flame retardancy in plastics*. The 6th International Plastics Additives and Modifiers Conference, Addcon World 2000. 25-26 octobre 2000. Suisse, Conference Proceedings.
30. J. Green, *An overview of the fire retardant chemicals industry, past-present-future*. Fire and Materials, 1995. **19**: p. 197-204.
31. *Orientations sur les ignifugeants utilisables en remplacement du pentabromodiphényléther (pentaBDE)* in *Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants*, 13-17 octobre 2008, Comité d'étude des polluants organiques persistants: Genève. p. 1-23.
31. A. Gentilhomme, M. Cochez, M. Ferriol, N. Oget et J. Mieloszynski, *Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules. III: Cone calorimeter experiments and investigation of residues*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **88**(1): p. 92-97.
32. R.N. Rethon et P.R. Hornsby, *Flame retardant effects of magnesium hydroxide*. Polymer Degradation and Stability, 1996. **54**(2-3): p. 383-385.
33. A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi et O. Kamigaito, *Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid*. ACS Polymer Preprints, 1987. **28**: p. 447-448.
34. A. Okada, A. Fukushima, M. Kawasumi, S. Inagaki, A. Usuki, S. Sugiyama, T. Kurauchi et O. Kamigaito, *Composite material and process for manufacturing same*, US patent 4739007: Kabushiki Kaisha Toyota Chou Kenkyusho. 1988.
35. K. Chrissafis et D. Bikiaris, *Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers*, Thermochemica Acta, 2011. **523**: p. 1-14.
36. P.F. Luckham et S. Rossi, *The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*. Advances in Colloid and Interface Science, 1999. **82**(13): p. 43-92.
37. M.B. Coltelli, S. Coiai, S. Bronco et E. Passaglia, *Chapter 13: Nanocomposites Based on Phyllosilicates: From Petrochemicals to Renewable Thermoplastic Matrices*, in *Advanced*

- Nanomaterials*, K.E. Geckeler et H. Nishide - Editeurs, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA : Weinheim. 2010, p. 403-409.
38. S. Caillère, S. Hénin et M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Tomes 1 et 2, Masson. 1982, p.184-189.
 39. C.E. Marshall, *Layer lattices and base-exchange clays*. Zeitschrift für Kristallographie, 1935. **91**: p. 433–449.
 40. S. Su et C.A. Wilkie, *Exfoliated poly(methyl methacrylate) and polystyrene nanocomposites occur when the clay cation contains a vinyl monomer*. Journal of Polymer Science, 2003. **41**(8): p. 1124-1135.
 41. D.R. Paul et L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: nanocomposites*. Polymer, 2008. **49**(15): p. 3187-3204.
 42. R.R. Tiwari et U. Natarajan, *Thermal and mechanical properties of melt processed intercalated poly(methyl methacrylate)-organoclay nanocomposites over a wide range of filler loading*. Polymer International, 2008. **57**(5): p. 738-743.
 43. S. Kumar, J.P. Jog et U. Natarajan, *Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites via melt intercalation: the effect of organoclay on the structure and thermal properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **89**(5): p. 1186-1194.
 44. A. Tabtiang, S. Lumlong et R.A. Venables, *Influence of preparation method upon the structure and relaxation characteristics of poly(methyl methacrylate) clay composites*. European Polymer Journal, 2000. **36**(12): p. 2559-2568.
 45. A. Blumstein, *Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer*. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1965. **3**(7): p. 2665-2672.
 46. P. Sahoo et R. Samal, *Fire retardancy and biodegradability of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(9): p. 1700-1707.
 47. J.M. Yeh, S.J. Liou, C.Y. Cheng et Y.W. Chang, *Anticorrosively enhanced PMMA-clay nanocomposite materials with quaternary alkylphosphonium salt as an intercalating agent*. Chemical Materials, 2002. **14**(1): p. 154-161.
 48. A. Aruchamy, K.A. Blackmore, B.J.J. Zelinski, D.R. Uhlmann et C. Booth, in Materials Research Society Symposium Proceedings. 1992.

49. Y. Hu, *Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. **84**(3): p. 545-553.
50. A.B. Morgan, J.M. Antonucci, M.R. Vanlandingham, R.H. Harris Jr. et T. Kashiwagi, *Thermal and flammability properties of a silica-PMMA nanocomposite*. *Polymeric Materials Science & Engineering (ACS)*, 2000. **83**(57): p. 57-58.
51. S. Liufu, H. Xiao et Y. Li, *Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. **87**(1): p. 103-110.
52. I.C. McNeill et S.M.T. Sadeghi, *Thermal stability and degradation mechanisms of poly(acrylic acid) and its salts: Part 3 - Magnesium and calcium salts*. *Polymer Degradation and Stability*, 1990. **30**(3): p. 267-282
53. A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, D. Ruch et J.M. Lopez-Cuesta, *The catalytic role of oxide in the thermooxidative degradation of poly(methyl methacrylate)-TiO₂ nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. **93**(6): p. 1131-1137.
54. A. Laachachi, D. Ruch, F. Addiego, M. Ferriol, M. Cochez et J.M. Lopez-Cuesta, *Effect of ZnO and organo-modified montmorillonite on thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(4): p. 670-678.
55. A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, J.M. Lopez-Cuesta et E. Leroy, *Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)*. *Materials Letters*, 2005. **59**(1): p. 36-39.
56. A. Laachachi, M. Cochez, E. Leroy, P. Gaudon, M. Ferriol et J.M. Lopez-Cuesta, *Effect of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006. **17**(4): p. 327-334.
57. A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, E. Leroy, J.M. Lopez-Cuesta et N. Oget, *Influence of Sb₂O₃ particles as filler on the thermal stability and flammability properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. **85**(1): p. 641-646.
58. A. Laachachi, E. Leroy, M. Cochez, M. Ferriol et J.M. Lopez-Cuesta, *Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. **89**(2): p. 344-352.
59. A. de Roy, C. Forano et J.P. Besse, *Layered double hydroxides: synthesis and post-synthesis modification*, in *Layered double hydroxides: present and future*, V. Rives - Editeur Nova Science Publishers: Huntington, N.Y. 2001, p. 1-40.

60. G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, M. Lazzaro et M. Zammarano, *Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer*. *Polymer Degradation and Stability*, 2001. **74**(3): p. 457-464
61. M. Zammarano, M. Franceschi, F. Mantovani, A. Minigher, M. Celotto et S. Meriani, *Flame resistance of layered-double-hydroxides/epoxy nanocomposites*. 9th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials. 17-19 septembre 2003. Villeneuve d'Ascq, USTL Publishers : France.
62. C. Zhao, Y. Liu, D. Wang et Y. Wang, *Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. **93**(7): p. 1323-1331.
63. H. Hsueh, *Preparation and properties of LDHs/epoxy nanocomposites*. *Polymer*, 2003. **44**(18): p. 5275-5283.
64. H.B. Hsueh et C.Y. Chen, *Preparation and properties of LDHs polyimide nanocomposites*. *Polymer*, 2003. **44**(4): p. 1151-1161.
65. G.A. Wang, C.C. Wang et C.Y. Chen, *Preparation and characterization of layered double hydroxides – PMMA nanocomposites by solution polymerization*. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2005. **15**(2): p. 239-251.
66. C. Manzi-Nshuti, D. Wang, J.M. Hossenlopp et C.A. Wilkie, *The role of the trivalent metal in an LDH: Synthesis, characterization and fire properties of thermally stable PMMA/LDH systems*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(4): p. 705-711.
67. L. Wang, X. Xie, S. Su, J. Feng et C.A. Wilkie, *A comparison of the fire retardancy of poly(methyl methacrylate) using montmorillonite, layered double hydroxide and kaolinite*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95**(4): p. 572-578.
68. C. Nyambo, D. Chen, S. Su et C.A. Wilkie, *Does organic modification of layered double hydroxides improve the fire performance of PMMA?* *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(8): p. 1298-1306.
69. M. Du, B. Guo, Y. Lei, M. Liu et D. Jia, *Carboxylated butadiene–styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Interfacial interaction and performance*. *Polymer*, 2008. **49**(22): p. 4871-4876.
70. *Halloysite Nanotubes*. [cité le 21 avril 2011]; Disponible sur : www.naturalnano.com/index.php?option=com_content&task=view&id=17&Itemid=45.

71. R.C. Daly, C.A. Fleischer, A.L. Wagner et M. Duffy, *Nanotechnology 2008: Chapter 2: Nano Materials & Composites Halloysite Nanotubes in Polymers*, in *Materials, Fabrication, Particles, and Characterization*. NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show. 2008.
72. D. Marney, L. Russell, D. Wu, T. Nguyen, D. Cramm, N. Rigopoulos, N. Wright et M. Greaves, *The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6*. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. **93**(10): p. 1971-1978.
73. M. Du M., B. Guo et D. Jia, *Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene)*. *European Polymer Journal*, 2006. **42**(6): p. 1362-1369.
74. T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad et J. Douglas, *Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene) carbon nanotube composites*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2002. **23**(13): p. 761-765.
75. J. Zhu, F.M. Uhl, A.B. Morgan et C.A. Wilkie, *Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability*. *Chemistry of Materials*, 2001. **13**(12): p. 4649-4654.
76. S. George, K.T. Varughese et S. Thomas, *Thermal and crystallisation behavior of isotactic polypropylene nitrile rubber blends*. *Polymer*, 2000. **41**(14): p. 5485-5503.
77. Y. Ye, H. Chen, J. Wu et L. Ye, *High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes*. *Polymer*, 2007. **48**(21): p. 6426-6433.
78. J. Troitzsch, *Plastics flammability handbook: principles, regulations, testing, and approval*, Hanser Verlag. 2004, p. 133-136.
79. D. Leikach, *An assessment of the use of flame retardant plastics for museum applications*, ProQuest. 2007.
80. D. Price, K. Pyrah, T.R. Hull, G.J. Milnes, J.R. Ebdon, B.J. Hunt et P. Joseph, *Flame retardance of poly(methyl methacrylate) modified with phosphorus-containing compounds*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **77**(2): p. 227-233.
81. D. Price, K. Pyrah, T.R. Hull, G.J. Milnes, W.D. Wooley, J.R. Ebdon, B.J. Hunt et C.S. Konkel, *Ignition temperatures and pyrolysis of a flame-retardant methyl methacrylate copolymer containing diethyl(methacryloyloxymethyl)-phosphonate units*. *Polymer International*, 2000. **49**(10): p. 1164-1168.
82. A. Gentilhomme, M. Cochez, M. Ferriol, N. Oget et J. Mieloszynski, *Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules-II:*

- initial flame retardance and mechanistic studies*. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. **82**(2): p. 347-355.
83. G. Monaco, S. Falconi, W.A. Crichton et M. Mezouar, *Nature of the first-order phase transition in fluid phosphorus at high temperature and pressure*, *Physical Review Letters*, 2003. **90**(25).
84. G. Camino, N. Grassie et I.C. McNeill, *Influence of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation poly(methyl methacrylate)*. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry edition*, 1978. **16**(1): p. 95-106.
85. G. Camino, L. Costa et L. Trossarelli, *Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part V-Mechanism of formation of gaseous products in the thermal degradation of ammonium polyphosphate*. *Polymer Degradation and Stability*, 1985. **12**(3): p. 203-211.
86. L. Costa et G. Camino, *Thermal behaviour of melamine*, *Journal of Thermal Analysis*, 1988. **34**(2): p. 423-429.
87. C. Manzi-Nshuti, J. Hossenlopp et C. Wilkie, *Fire retardancy of melamine and zinc aluminum layered double hydroxide in poly(methyl methacrylate)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. **93**(10): p. 1855-1863.
88. I. de Aguirre et M.A. Van de Wiel, *Introduction à la chimie générale, Tome 2 : Chimie Minérale*, De Boeck. 1995, p. 232-235.
89. T.R. Hull, R.E. Quinn, I.G. Areri et D.A. Purser, *Combustion toxicity of fire retarded EVA*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **77**(2): p. 235-242.
90. M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen et J.M. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotube*. *Nature*, 1996. **381**(6584): p. 678-680.
91. A.V. Krashennnikov et F. Banhart, *Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams*, *Nature Materials*, 2007. **6**: 723-733.
92. Z. Jin, K.P. Pramoda, G. Xu et S.H. Goh, *Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube poly(methyl methacrylate) composites*. *Chemical Physics Letters*, 2001. **337**(1-3): p. 43-47.
93. T. Kashiwagi, M. Mu, K. Winey, B. Cipriano, S.R. Raghavan, S. Pack, M. Rafailovich, Y. Yang, E. Grulke et J. Shields, *Relation between the viscoelastic and flammability properties of polymer nanocomposites*. *Polymer*, 2008. **49**(20): p. 4358-4368.

94. T. Kashiwagi, F. Du, K.I. Winey, K.M. Groth, J.R. Shields, S.P. Bellayer, H. Kim et J.F. Douglas, *Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration*. *Polymer*, 2005. **46**(2): p. 471-481.
95. Y. Yang, M.C. Gupta, J.N. Zalameda et W.P. Winfree, *Dispersion behaviour, thermal and electrical conductivities of carbon nanotube-polystyrene nanocomposites*. *Micro and Nano Letters*, 2008. **3**(2): p. 5-40.
96. B.B. Troitskii, L.S Troitskaya, A.S. Yakhnov, M.A. Lopatin et M.A. Novikova, *Retardation of thermal degradation of PMMA and PVC by C₆₀*. *European Polymer Journal*, 1997. **33**(10-12): p. 1587-1590.
97. N. Amir, A. Levina et M.S. Silverstein, *Nanocomposites through copolymerization of a polyhedral oligomeric silsesquioxane and methyl methacrylate*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007. **45**(18): p. 4264-4275.
98. D.R. Paul et L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: nanocomposites*. *Polymer*, 2008. **49**: p. 3187–3204.
99. H. Xu, B. Yang, J. Wang, S. Guang et C. Li, *Preparation, T_g improvement, and thermal stability enhancement mechanism of soluble poly(methyl methacrylate) nanocomposites by incorporating octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007. **45**(22): p. 5308-5317.
100. A. Fina, D. Tabuani et G. Camino, *Polypropylene-polysilsesquioxane blends*. *European Polymer Journal*, 2010. **46**(1): p. 14-23.
101. A. Fina, D. Tabuani, A. Frache et G. Camino, *Polypropylene–polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites*. *Polymer*, 2005. **46**(19): p. 7855-7866.
102. A. Fina, D. Tabuani, T. Peijs et G. Camino, *POSS grafting on PPgMA by one-step reactive blending*. *Polymer*, 2009. **50**(1): p. 218-226.
103. S. Bourbigot, T. Turf, S. Bellayer et S. Duquesne, *Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(8): p. 1230-1237.
104. Y. Qin, Y. Bi, H. Ren, F. Zhu, M. Luo et L. Zhang, *Poly(methyl methacrylate) Methacryl-POSS Nanocomposites with excellent thermal properties*. *Chinese Journal of Chemistry*, 2010. **28**(12): p. 2527-2532.

105. A. Laachachi, M. Cochez, E. Leroy, M. Ferriol et J.M. Lopez-Cuesta, *Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate): Interactions between metal oxides nanoparticles and phosphinates*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(1): p. 61-69.
106. G. Camino, L. Costa et L. Trossarelli, *Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part I-Thermal degradation of ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixture*. Polymer Degradation and Stability, 1984. **6**(4): p. 243-252.

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales

II.1 Matériaux

II.1.1 Polymère : PMMA

II.1.2 Oxydes métalliques

II.1.3 Retardateurs de flammes

II.2 Techniques expérimentales

II.2.1 Mise en œuvre des (nano)composites

II.2.2 Techniques de caractérisation

II.2.3 Plans d'expériences

II.3 Conclusion du Chapitre 2

Références

Le chapitre « Matériaux et techniques expérimentales » a pour objectif de présenter les matériaux employés dans notre étude, les techniques de mise en œuvre pour obtenir les nanocomposites associés et les techniques de caractérisation de ces formulations. Nous présentons, tout d'abord, les spécifications de la matrice étudiée (poly(méthacrylate de méthyle) ou PMMA) et des charges associées (nanoparticules et particules submicroniques d'oxydes métalliques, retardateurs de flammes phosphorés et azotés). Puis, nous exposons les méthodes et les appareils de mise en œuvre pour réaliser les formulations des mélanges PMMA-oxydes métalliques et des systèmes ternaires PMMA-(APP/MPP/oxydes métalliques) par voie fondue. Le mélange des matériaux par voie fondue a été privilégié par rapport à la voie solvant en raison de sa plus grande utilisation dans l'industrie (pas d'utilisation de solvant, mélange de plus grandes quantités, mise en œuvre plus rapide...). Enfin, les techniques de caractérisations utilisées pour analyser ces formulations sont décrites. Elles sont principalement axées sur les analyses thermiques et de résistance au feu.

II.1 Matériaux

II.1.1 Polymère : PMMA

La matrice polymère employée est le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) produit par Unigel Plásticos. La formule générale du PMMA est présentée dans la Fig. 2.1.

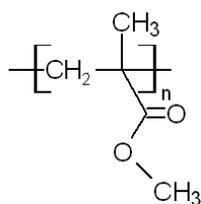


Fig. 2.1 : Structure chimique du PMMA.

Le PMMA utilisé (Acrigel[®] DH LE) a une masse molaire moyenne en poids (\bar{M}_w) égale à 78 000 g.mol⁻¹, qui a été mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) encore appelée chromatographie par perméation de gel (GPC) et une masse volumique de 1,18 g.cm⁻³.

Il se dégrade en une seule étape d'après des analyses thermogravimétriques (ATG) effectuées sous air et sous atmosphère inerte. Les courbes d'analyses thermogravimétriques (ATG) sont présentées dans la figure 2.2.

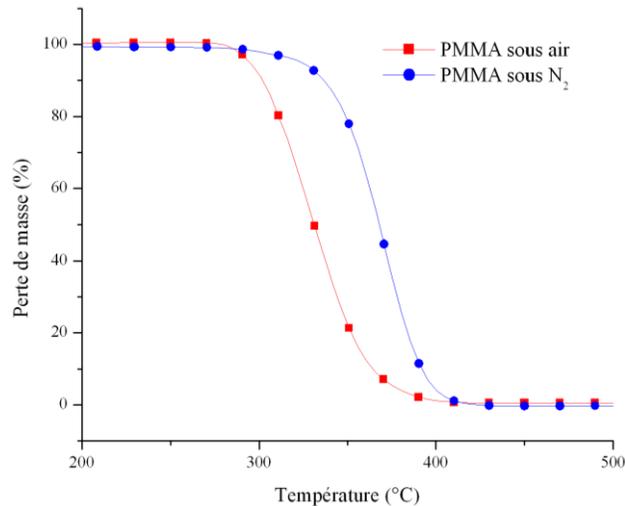


Fig. 2.2 : Courbes ATG du PMMA sous air et sous azote avec une vitesse de montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Cette étape de dégradation correspond à la scission aléatoire de la chaîne polymère, ce qui prouve qu'il a été polymérisé soit par voie anionique, soit par voie radicalaire contrôlée. La température de perte de masse à 50% ($T_{50\%}$) du PMMA est décalée de 40°C vers les hautes températures sous atmosphère inerte par rapport au PMMA dégradé sous air.

II.1.2 Oxydes métalliques

Trois types de charges ont été utilisés : le dioxyde de titane (TiO_2), l'alumine (Al_2O_3) et la bœhmite (AlOOH).

II.1.2.1 Dioxyde de titane (TiO_2)

Le dioxyde de titane nanométrique (Aeroxide[®] TiO_2 P25) a été fourni par Evonik-Degussa GmbH. Ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Spécifications de l'Aeroxide[®] TiO₂ P25.

Spécifications	Aeroxide [®] TiO ₂ P25
Taille moyenne de particules (nm)	21
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	50 ± 15
TiO ₂ (%)	≥ 99,5
Al ₂ O ₃ (%)	≤ 0,3
SiO ₂ (%)	≤ 0,2
Fe ₂ O ₃ (%)	≤ 0,01
HCl (%)	≤ 0,3

II.1.2.2 Alumine (Al₂O₃)

Les nanoparticules d'alumine (Aeroxide[®] Alu C) ont été fournies par Evonik-Degussa GmbH. Ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Spécifications de l'Aeroxide[®] Alu C.

Spécifications	Aeroxide [®] Alu C
Taille moyenne de particules (nm)	13
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	100 ± 15
TiO ₂ (%)	≤ 0,1
Al ₂ O ₃ (%)	≥ 99,6
SiO ₂ (%)	≤ 0,1
Fe ₂ O ₃ (%)	≤ 0,2
HCl (%)	≤ 0,5

II.1.2.3 Bœhmite (AlOOH)

Deux types de bœhmite ont été employés pour une question de disponibilité :

- ✚ La bœhmite (Actilox[®] 400SM de Nabaltec) a été employée pour les tests mécaniques, les mesures de conductivité thermique et l'étude des systèmes ternaires (propriétés thermiques et de comportement au feu). Ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Spécifications d'AlOOH (Actilox[®] 400SM).

Spécifications	Actilox [®] 400SM
D ₁₀ (μm)	0,2
D ₅₀ (μm)	0,35
D ₉₀ (μm)	0,5
Surface spécifique par BET (m ² .g ⁻¹)	40
AlOOH (%)	98,7

Des analyses de microscopie par transmission (MET) ont montrées que la bœhmite a la forme de bâtonnets de 100-150 μm de long (Fig. 2.3).

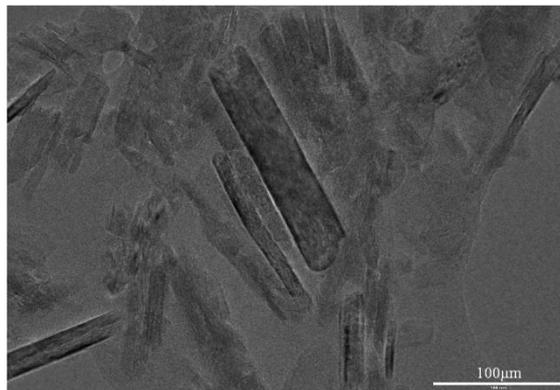


Fig. 2.3 : Cliché MET de la bœhmite dispersée dans le PMMA (à 5% en masse).

Ces particules de bœhmite de taille submicronique ont été employées, car elles correspondent aux plus petites particules disponibles commercialement au début de ma thèse.

- ✚ Pour les tests de comportement au feu du système PMMA-AlOOH, une bœhmite ayant une taille de particules similaire a été utilisée, il s'agit d'Apyral AOH 180 de Nabaltec. Ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Spécifications d'AlOOH (Apyral[®] AOH 180).

Spécifications	Apyral [®] AOH 180
D ₁₀ (μm)	0,3
D ₅₀ (μm)	0,6
D ₉₀ (μm)	1
Surface spécifique par BET (m ² .g ⁻¹)	17
AlOOH (%)	99,7

II.1.3 Retardateurs de flammes

II.1.3.1 Polyphosphate d'ammonium (APP)

Le polyphosphate d'ammonium (nom commercial : Exolit AP 422) a été fourni par Clariant, il contient 31-32% en masse de phosphore et 14-15% en masse d'azote. La taille moyenne de ses particules est de 15 μm. Sa formule chimique est présentée à la figure 2.4.

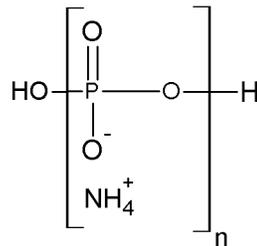


Fig. 2.4 : Structure chimique du polyphosphate d'ammonium ($n > 1000$).

II.1.3.2 Polyphosphate de mélamine (MPP)

Le polyphosphate de mélamine (nom commercial : Melapur 200) a été fourni par Ciba, il contient 42-44% en masse d'azote et 12-14% en masse de phosphore. La taille moyenne des particules (D_{50}) est de 5 μm . Sa structure chimique est présentée dans la figure 2.5.

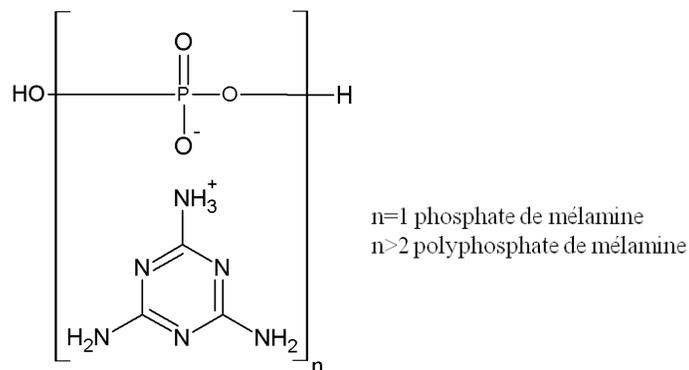


Fig. 2.5 : Structure chimique du polyphosphate de mélamine.

La figure 2.6 regroupe les courbes DTG (dérivées des courbes thermogravimétriques) de l'AP422 et du Mélapur 200 purs qui seront par la suite respectivement appelés APP et MPP.

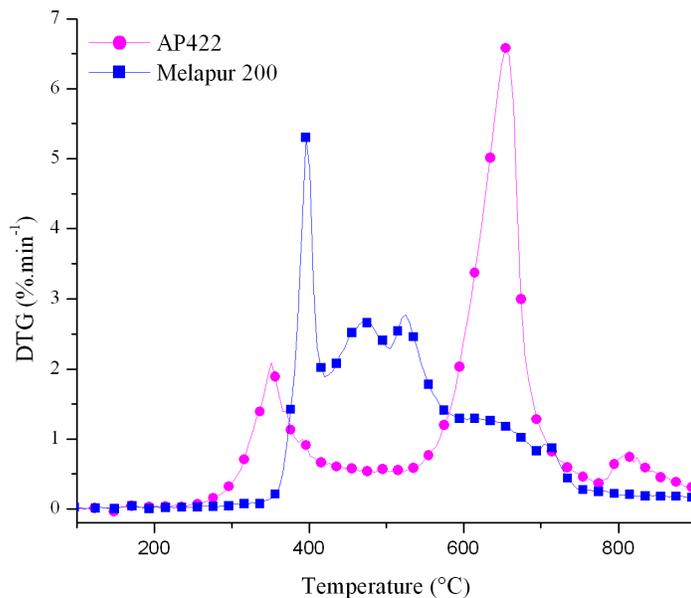


Fig. 2.6 : Courbes DTG sous air des produits AP422 et Melapur 200 à une vitesse de montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Sous air, l'APP comporte trois étapes de dégradation : vers 345°C, 655°C et 800°C. La dégradation du MPP débute à des températures plus élevées et se termine plus tôt, mais ce produit présente au moins quatre étapes de dégradation thermique.

II.2 Techniques expérimentales

II.2.1 Mise en œuvre des (nano)composites

Avant mise en œuvre, tous les produits ont été séchés dans une étuve à 80°C pendant au moins 4 heures pour éliminer l'eau.

II.2.1.1 Mini-extrudeuse

Le PMMA et les (nano)particules ont été mélangés par voie fondue dans une mini-extrudeuse à bi-vis corotatives DSM Xplore de 15 cm³ à 230°C et 200 tours.min⁻¹ pendant 4 minutes sous atmosphère inerte (Fig. 2.7).



Fig. 2.7 : Mini-extrudeuse à bi-vis corotatives DSM Xplore de 15 cm³.

Les charges ont été ajoutées au PMMA à 2, 5, 10 et 15% en masse (et 20% dans certains cas) par rapport au polymère.

II.2.1.2 Mélangeur interne

Les formulations destinées au test de comportement au feu ont été préparées dans un mélangeur interne Haake Rheomix 3000 OS (chambre de 300 cm³) de Thermo Scientific à 225°C et 50 tours.min⁻¹. Le mélangeur interne est présenté à la figure 2.8.

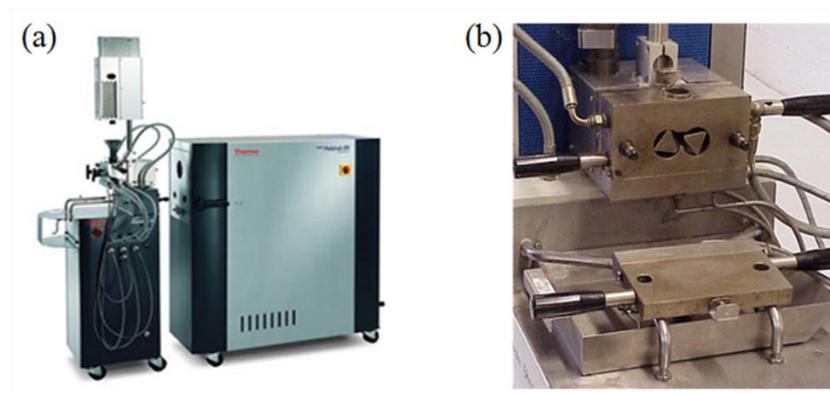


Fig. 2.8 : Vue générale du mélangeur interne de Thermo Scientific (a) et zoom sur la chambre de 300 cm³ (b).

Chaque formulation a été mélangée pendant une dizaine de minutes : environ 3 minutes de malaxage du PMMA jusqu'à la chute de la viscosité, puis ajout des charges et mélange du composite pendant 7 minutes.

II.2.1.3 Presse

Les mélanges ont ensuite été broyés et pressés à 240°C et sous quelques bars dans des moules en laiton correspondant aux dimensions des échantillons souhaités, en utilisant une presse Carver à refroidissement hydraulique (Fig. 2.9).



Fig. 2.9 : Presse Carver à refroidissement hydraulique.

II.2.2 Techniques de caractérisation

II.2.2.1 Microscopie

II.2.2.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons monocinétiques balaye la surface de l'échantillon à analyser et l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des particules et des rayonnements qui permettent d'obtenir différentes informations sur l'échantillon telles que la topographie et la composition chimique. Dans un MEB, on s'intéresse principalement aux électrons secondaires, aux électrons rétrodiffusés et aux rayons X (Fig. 2.10) [1].

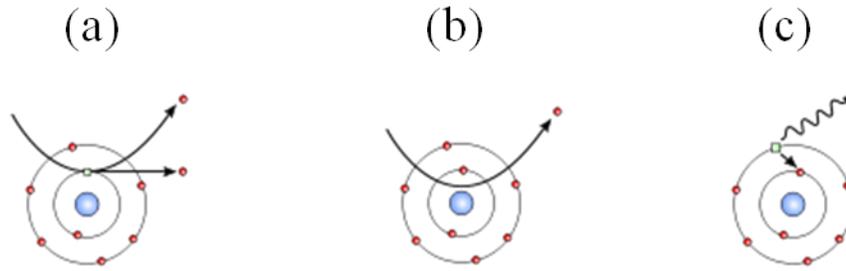
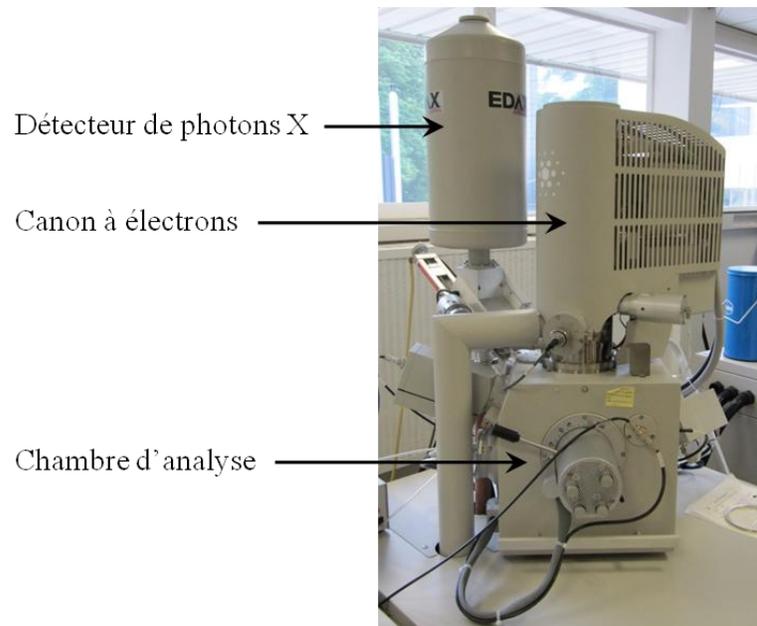


Fig. 2.10 : Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c) [2, 3].

- ✚ Lors d'un choc entre un électron primaire du faisceau et un atome de l'échantillon, l'électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome (choc inélastique), provoquant une ionisation par éjection de ce dernier. L'électron éjecté est appelé « électron secondaire » (Secondary Electron) et donne une information topographique de l'échantillon (Fig. 2.10a).
- ✚ Les « électrons rétrodiffusés » (Back Scattered Electron) sont des électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec les atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Ils donnent ainsi une information qualitative sur la nature chimique des éléments présents dans un échantillon : plus le numéro atomique de l'électron d'un atome est élevé, plus il apparaîtra clair et brillant sur l'image finale (Fig. 2.10b).
- ✚ Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut également être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire en émettant un photon X : un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron éjecté avec émission d'un photon X caractéristique de la transition (Fig. 2.10c).

La vérification du degré de dispersion des (nano)particules d'oxydes métalliques dans le PMMA et l'analyse de la morphologie et de la composition chimique des résidus ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage environnemental (ESEM) QUANTA FEG 200 de la société

FEI (Fig. 2.11). La vapeur d'eau est le gaz utilisé dans la chambre d'analyse à une pression de 150 Pa. La distance de travail est d'environ 10 mm et la tension d'accélération est de 15kV.



*Fig. 2.11 : Microscope électronique à balayage environnemental (ESEM)
QUANTA FEG 200 de la société FEI.*

Le microscope électronique à balayage environnemental a par ailleurs été couplé à un spectromètre à analyse dispersive (EDS) EDAX GENESIS XM 4i pour réaliser une analyse élémentaire des échantillons. La tension d'accélération est de 6kV et l'angle d'émergence est de 36°.

II.2.2.1.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

La dispersion des nanoparticules dans le PMMA a été observée par microscopie électronique en transmission (MET) (Hitachi H800 MT à 200 kV et LEO 922 Omega à 160 kV). Le schéma du MET est présenté à la figure 2.12.

Les échantillons ayant 70-100 nm d'épaisseur ont été préparés à 25°C avec un cryo-ultramicrotome (LEICA EM FC6).

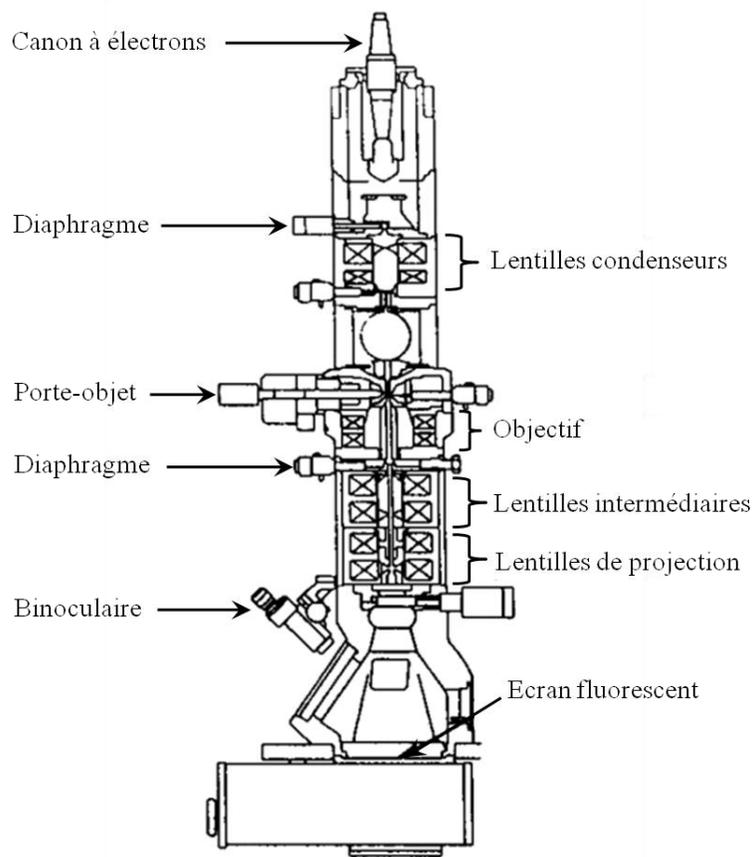


Fig. 2.12 : Schéma du microscope électronique en transmission [3, 4].

II.2.2.2 Analyse physique des formulations

II.2.2.2.1 Densimétrie

La masse volumique du PMMA et des nanocomposites, qui lui sont associés, a été mesurée avec un densimètre Wallace High Precision X21B. Ces valeurs ont été comparées aux valeurs théoriques en utilisant l'équation (2.1) :

$$\frac{1}{\rho_M} = \frac{W_p}{\rho_p} + \frac{W_c}{\rho_c} \quad (2.1)$$

où W est la fraction massique et ρ la masse volumique (les indices p et c se réfèrent au polymère et à la charge).

II.2.2.2 Analyse mécanique en mode dynamique (DMA)

Les propriétés mécaniques du PMMA et des nanocomposites ont été étudiées par analyse mécanique en mode dynamique (DMA 242C de Netzsch).

Les échantillons destinés au test DMA ont été pressés, coupés et polis pour atteindre les dimensions voulues ; la géométrie et les dimensions des échantillons sont représentées dans la figure 2.13.

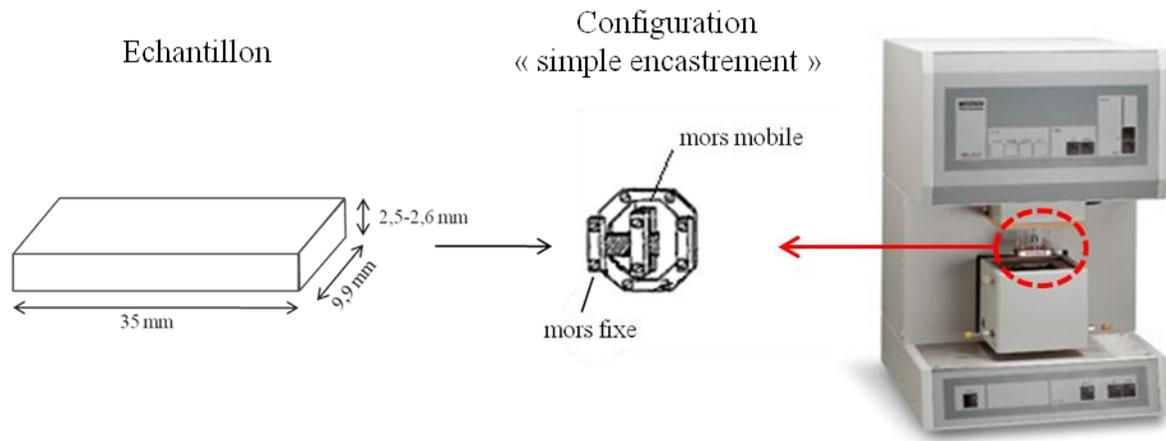


Fig. 2.13 : Dimensions des échantillons de DMA destinés à l'analyse mécanique en mode dynamique (DMA 242C de Netzsch) avec la configuration « simple encastrement ».

Les extrémités de l'éprouvette sont serrées entre des mors (une extrémité fixe et l'autre mobile). Les mesures ont été répétées trois à quatre fois pour confirmer la reproductibilité des résultats.

Les modules de conservation et de perte d'énergie (respectivement E' et E'') ont été mesurés en fonction de la température (-50°C à $+160^{\circ}\text{C}$) avec une vitesse de montée en température de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les mesures ont été effectuées en mode flexion simple encastrement (ou « single cantilever ») à une fréquence de 1Hz. Le module de conservation d'énergie ou module de Young correspond à l'énergie emmagasinée, tandis que le module de perte d'énergie correspond à l'énergie dissipée. Le facteur d'amortissement ($\tan \delta$) est déduit de ces deux modules en appliquant l'équation (2.2) :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.2)$$

Tan δ et E' sont représentés en fonction de la température dans la figure 2.14.

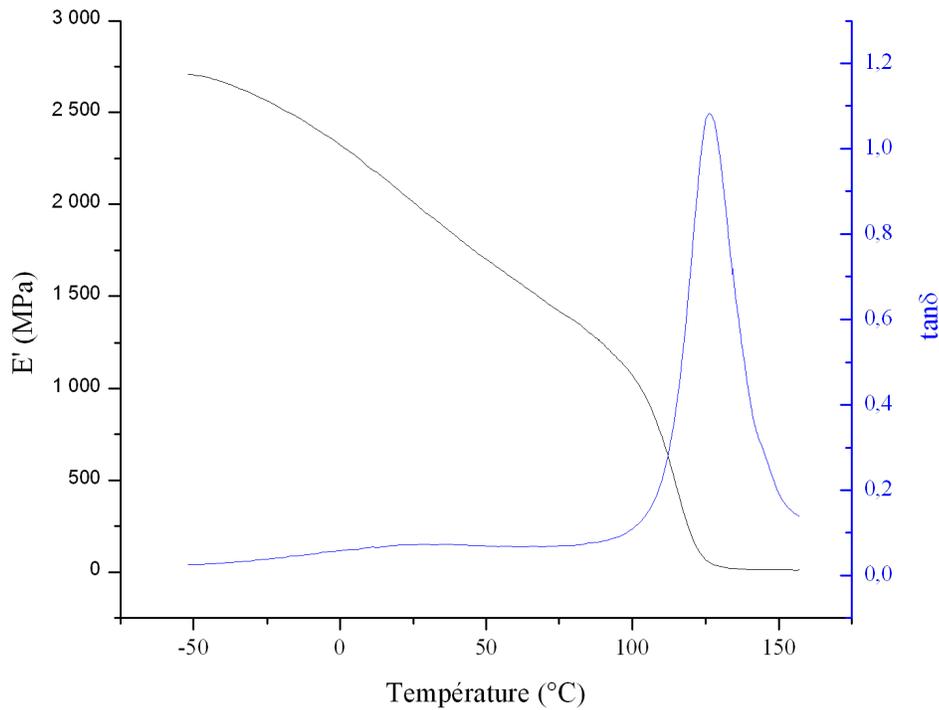


Fig. 2.14 : E' et $\tan \delta$ en fonction de la température

La température de transition vitreuse (T_g) est relevée au maximum de $\tan \delta$ et au point d'inflexion de E' .

II.2.2.3 Analyse des propriétés thermiques

II.2.2.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée avec un appareil Netzsch STA 409 PC dans des creusets en aluminium (150 μ L) contenant 15-20 mg de produit à analyser (Fig. 2.15). Les tests ont été réalisés à une vitesse de chauffage de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sous air et sous atmosphère inerte (azote) avec un flux de 100 $\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$.



Fig. 2.15 : Appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG) (STA 409 PC de Netzsch).

II.2.2.3.2 Analyse enthalpique différentielle (AED)

L'analyse enthalpique différentielle (AED), plus connue sous la dénomination : calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui permet de déterminer les changements d'état physique tels que les températures de fusion et de cristallisation dans le cas des polymères semi-cristallins et la température de transition vitreuse (Fig. 2.16).

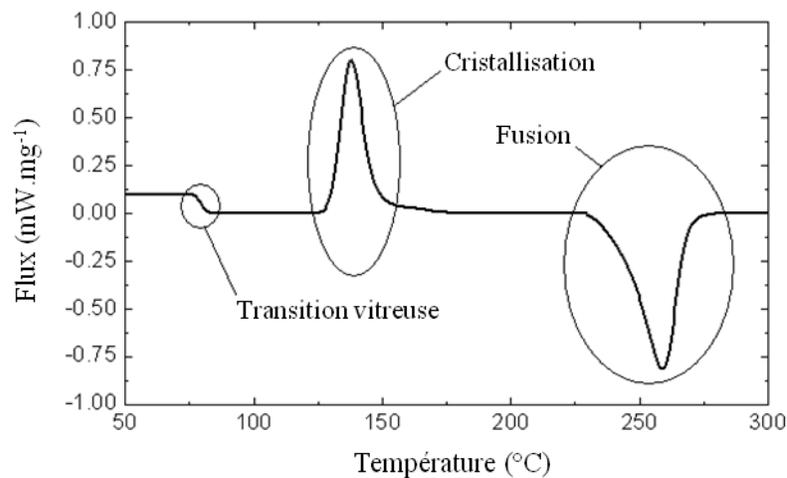


Fig. 2.16 : Changements d'état physique détectés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les analyses DSC ont été réalisées à l'aide d'un 204 F1 Phoenix[®] de Netzsch sous atmosphère inerte entre 25°C et 180°C à une vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹ (Fig. 2.17).



Fig. 2.17 : Calorimètre différentiel à balayage (DSC) 204 F1 Phoenix[®] de Netzsch.

Les échantillons de masse comprise entre 20 et 25 mg ont été placés dans des creusets en aluminium fermés. Le cycle de chauffage a été répété deux fois pour éliminer les phénomènes parasites dus à l'étape de mise en forme.

La capacité calorifique (C_p) des échantillons a également été mesurée au cours du deuxième cycle de chauffage. Ce paramètre a ensuite été utilisé lors du calcul de la conductivité thermique (partie II.2.2.3.3).

II.2.2.3.3 Analyse par laser flash (LFA)

La diffusivité thermique (notée α) du PMMA et des nanocomposites correspondants a été mesurée avec un appareil d'analyses par laser flash (LFA) (Netzsch LFA 457 Microflash[™]) sous atmosphère inerte (flux d'argon : 100 mL.min⁻¹) de la température ambiante à 170°C (Fig. 2.18).



Fig. 2.18 : Appareil d'analyses par laser flash (LFA 457 Microflash™ de Netzsch).

Cette technique a été initiée par Parker et coll. [5] en 1961. Le schéma de l'appareil est présenté dans la figure 2.19.

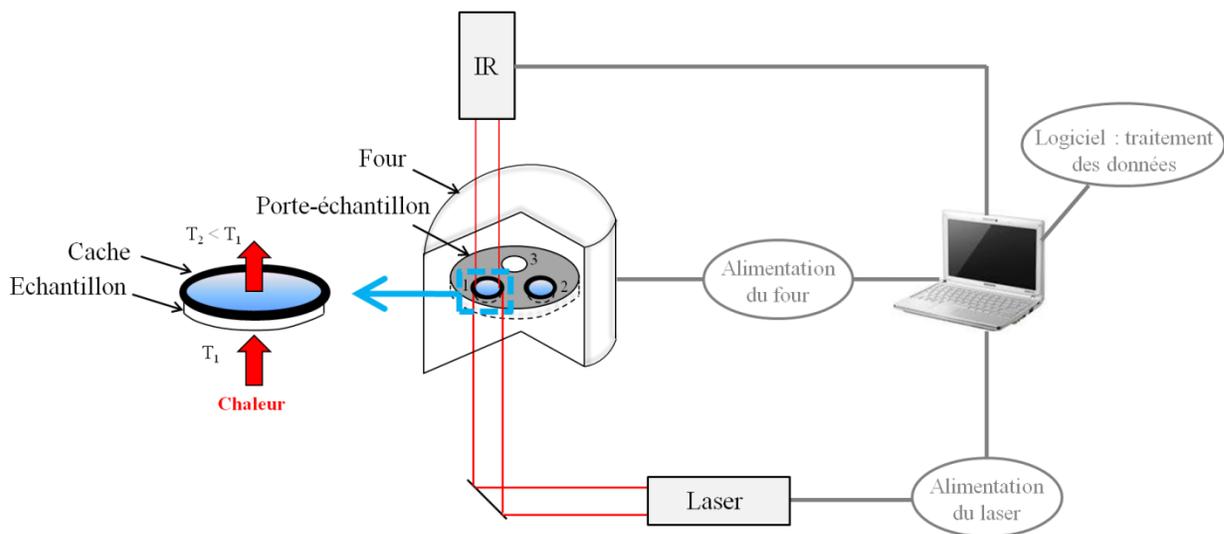


Fig. 2.19 : Schéma explicatif de l'appareil d'Analyse par Laser Flash (LFA 457 Microflash™ de Netzsch) [6].

L'appareil d'Analyse par Laser Flash est constitué :

- d'un laser néodymium-verre possédant une énergie maximale d'impulsion de 15J et une durée d'impulsion de 0,33 ms, placé dans la partie inférieure de l'appareil ;
- d'un four contrôlant le chauffage des échantillons ;
- d'un détecteur infrarouge Mercure-Cadmium-Tellurure couplé à un détecteur InSb localisé dans la partie supérieure de l'appareil.

Les échantillons se présentent sous la forme de disques plats de 12,7 mm de diamètre et 1,1 mm d'épaisseur. Avant mesure, les échantillons sont recouverts sur les deux faces de graphite pour éviter la pénétration de la lumière laser à travers le matériau et pour améliorer le rapport signal sur bruit du signal du détecteur infrarouge, étant donné que le PMMA est transparent. Le graphite est également employé pour sa diffusivité thermique élevée. L'échantillon est placé dans un porte-échantillon qui se trouve à l'intérieur du four chauffé à une température prédéterminée. La face inférieure de l'échantillon est chauffée par une brève impulsion laser (0,5 ms). La chaleur se propage à travers l'échantillon et engendre une augmentation de température de la face supérieure. Cette augmentation de température est mesurée en fonction du temps en employant un détecteur infrarouge. La diffusivité thermique est déduite en utilisant le temps à mi-hauteur ($t_{1/2}$) correspondant au temps pris par la température de la face supérieure pour atteindre 50% de sa valeur maximale. La diffusivité thermique est finalement calculée avec l'équation (2.3) :

$$\alpha = \frac{1.38 \cdot L^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}} \quad (2.3)$$

où L correspond à l'épaisseur de l'échantillon.

Pour chaque formulation, trois mesures ont été réalisées en LFA pour chaque température afin de recueillir des données cohérentes. Des modèles de régression mathématiques (modèle Taylor-Clark, Cowan par exemple) intégrés au logiciel permettent de prendre en compte les pertes de chaleur radiales et faciales, les effets de temps d'impulsion finis et le transfert interne de chaleur par rayonnement [6, 7].

L'Analyse par Laser Flash est une méthode directe de mesure de la diffusivité thermique et une méthode indirecte de la mesure de la conductivité thermique. Elle présente de nombreux avantages parmi lesquels :

- l'indépendance du flux de chaleur et du gradient de température dans l'équation de la diffusivité thermique ;
- une acquisition rapide des données ;
- une correction des pertes de chaleur ;
- une faible quantité de matériau requise pour réaliser les mesures.

La conductivité thermique (λ) est ensuite déterminée selon l'équation (2.4) :

$$\lambda(T) = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (2.4)$$

α : diffusivité thermique,

C_p : capacité calorifique déterminée par DSC,

ρ : masse volumique mesurée à l'aide du densimètre.

Des mesures du coefficient de dilatation thermique du PMMA et des nanocomposites associés ont été effectuées, à l'aide d'un dilatomètre (DIL 402C de Netzsch) de 25 à 170°C avec une vitesse de montée en température de 2°C.min⁻¹, dans le but de vérifier s'il est raisonnable de négliger les variations de la masse volumique lors d'une montée en température.

II.2.2.4 Analyse du comportement au feu

II.2.2.4.1 Cône calorimètre

Les propriétés de retard au feu des nanocomposites à base de PMMA ont été étudiées à l'aide d'un cône calorimètre (Fire Testing Technology) présenté dans la figure 2.20.

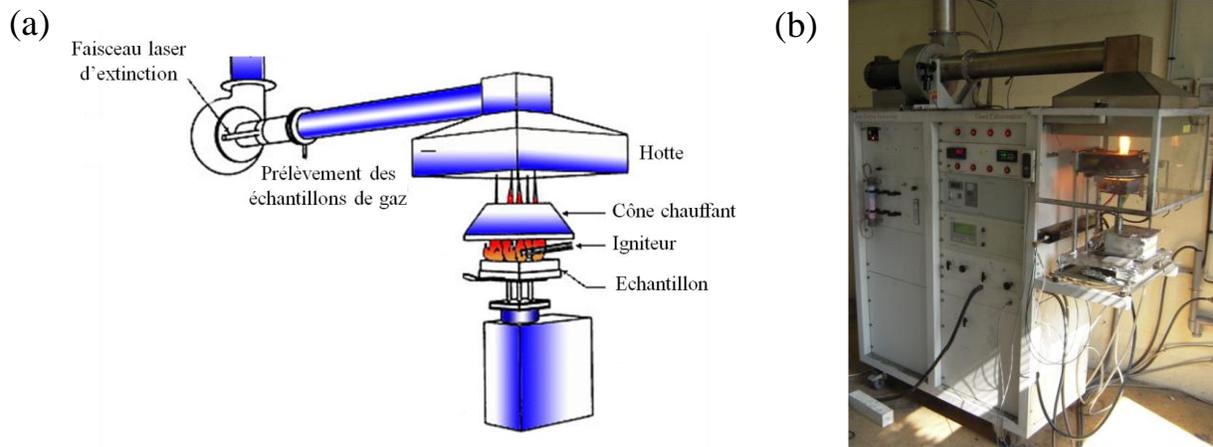


Fig. 2.20 : Vue schématique (a) et vue réelle du cône calorimètre de Fire Testing Technology (b).

Le cône calorimètre est l'instrument le plus important à l'échelle laboratoire dans le domaine des tests au feu, car il mesure d'importantes propriétés caractéristiques d'un feu réel. Des plaques de dimensions $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$ sont exposées à un flux de chaleur pouvant aller jusqu'à 100 kW.m^{-2} fourni par un cône chauffant, la combustion est alors initiée par une étincelle et elle est maintenue par l'action du cône chauffant. L'évolution de la masse de l'échantillon est suivie tout au long de la combustion au moyen d'une thermobalance, ce qui permet de déterminer la vitesse de perte de masse de l'échantillon (MLR pour Mass Loss Rate). Les gaz libérés sont collectés par une hotte puis aspirés dans un conduit dans lequel sont mesurés entre autres le débit gazeux et la concentration en oxygène. La méthode est basée sur l'observation empirique que la chaleur libérée est directement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée pendant la combustion. La plupart des matériaux organiques génèrent ainsi $13,1 \cdot 10^3 \text{ kJ}$ par kg d'oxygène consommé. La mesure de la concentration en oxygène dans le conduit d'évacuation et le débit gazeux permettent de calculer la vitesse de la consommation d'oxygène ainsi que le débit calorifique (HRR) [8]. L'intégration de la courbe exprimant l'évolution de HRR en fonction du temps donne la quantité de chaleur totale dégagée THR (Total Heat Release) exprimée en kJ.m^{-2} . Le maximum du débit calorifique ou pic de débit calorifique (pHRR) est considéré comme un paramètre représentatif d'un feu, car il permet de définir sa capacité de propagation [9]. D'autres paramètres sont mesurés au cours de la combustion tels que le temps d'ignition (TTI pour Time to ignition), le temps d'extinction (TOF pour Time of flame-out), les quantités de CO et de CO_2 dégagés, la vitesse de libération des fumées...

Selon R.E. Lyon et coll. [10], le paramètre HRR est difficile à quantifier dans le cône calorimètre, car les résultats dépendent entre autres du flux de chaleur externe, de l'épaisseur de l'échantillon, de l'orientation de l'échantillon. Au contraire, le HRR mesuré par microcalorimètre de combustion (PCFC) dépend uniquement du matériau testé, car cette technique s'appuie sur une pyrolyse contrôlée et une combustion complète des gaz libérés.

II.2.2.4.2 Microcalorimètre de combustion (PCFC)

La microcalorimétrie de combustion (PCFC pour pyrolysis - combustion flow calorimetry) a été développée par Lyon et Walters de l'Administration de l'Aviation Fédérale en collaboration avec la société Fire Testing Technology qui est à présent chargée de sa commercialisation (Fig. 2.21).



Fig. 2.21 : Microcalorimètre de combustion commercialisé par Fire Testing Technology.

La figure 2.22 est un schéma montrant comment les processus de combustion à flamme vive (au cône calorimètre) sont reproduits dans le microcalorimètre de combustion.

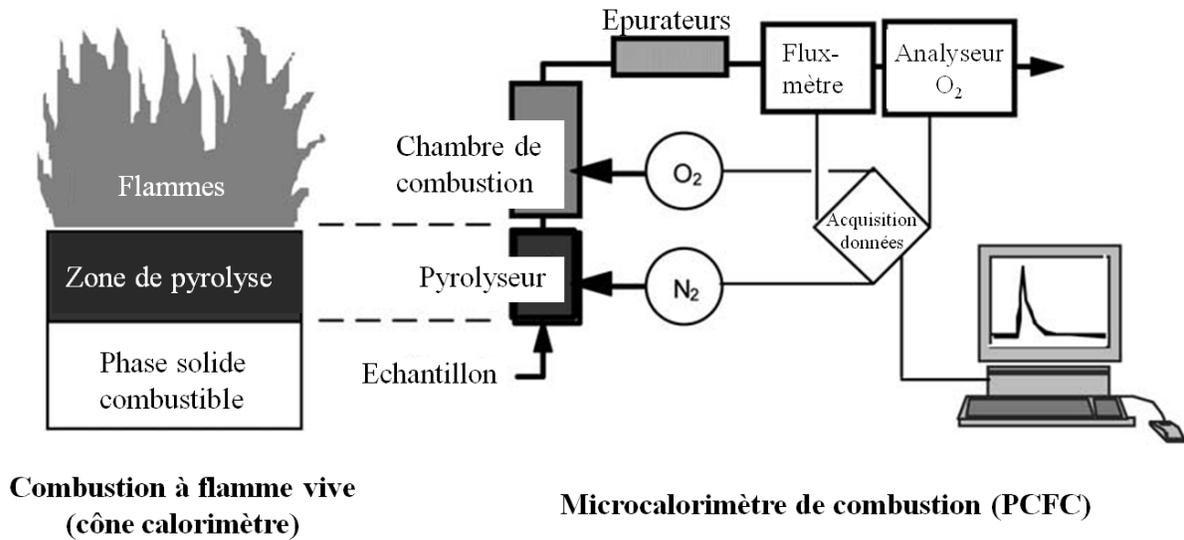


Fig. 2.22 : Schéma de principe du PCFC et comparaison avec le cône calorimètre [10].

Son principe se base sur le concept original de Susott et coll. [11-13] qui porte sur la séparation dans un feu des processus ayant lieu à l'état solide et à l'état gazeux, par le chauffage croissant de quelques milligrammes de produit sous atmosphère inerte. Dans le cadre de notre étude, l'échantillon (de l'ordre de 1-3 mg) est tout d'abord pyrolysé à 750°C avec une vitesse de montée en température de 1 °C.s⁻¹ sous un flux d'azote, qui entraîne les produits issus de la pyrolyse vers la chambre de combustion où ils sont oxydés à 900°C sous un mélange oxygène/azote à 20/80 dans un four tubulaire. L'oxydation complète est assurée par un excès d'oxygène. Les produits de combustion (tels que CO₂, H₂O et les gaz acides) sont séparés du flux de gaz principal dans les épurateurs. La concentration en oxygène et le flux des gaz de combustion sont ensuite employés pour déterminer la consommation en oxygène qui a lieu au cours du processus de combustion. Le HRR est ensuite déterminé à partir de ces mesures [10].

II.2.2.5 Analyse de la phase gazeuse

La phase gazeuse a été analysée par pyrolyse - chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse (Py-GC-MS). Des échantillons d'environ 1 mg sont pesés dans des tubes en quartz (1 mm de diamètre intérieur × 25 mm de longueur) et introduits dans la sonde à pyrolyse Pyroprobe 2000 de CDS Analytical. Ils sont ensuite pyrolysés à 400°C pendant 60s sous un flux d'hélium

(1,1 mL.min⁻¹). Les gaz libérés sont transportés par ce flux, avant d'être séparés par chromatographie en phase gazeuse (GC) (appareil HP AGILENT 6890) et analysés par un spectromètre de masse (HP AGILENT 5973). Le chromatographe est équipé d'une colonne capillaire Optima[®] Wax (polyéthylène glycol : 50m de long × 0,25 mm de diamètre × film de 0,25 μm d'épaisseur). La température du four est fixée à 35°C pendant 5 minutes, puis augmentée à 250°C avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹ avec un palier de 35 minutes.

Les ions les plus remarquables ($m/z = 17$ (ammoniac), $m/z = 18$ (eau), $m/z = 28$ (monoxyde de carbone), $m/z = 32$ (méthanol), $m/z = 44$ (dioxyde de carbone), $m/z = 86$ (acide méthacrylique ou MAA), $m/z = 88$ (propanoate de méthyle) et $m/z = 100$ (méthacrylate de méthyle ou MAM)) ont été extraits du courant ionique total (TIC) et le chromatogramme est ensuite normalisé par rapport à la masse initiale de l'échantillon. Après intégration, les aires des pics correspondant à ces ions sont calculées.

II.2.2.6 Autres techniques

II.2.2.6.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'équipement de diffraction des rayons X (DRX) utilisé est un PANalytical portant la référence X'Pert Pro MPD (Fig. 2.23a) équipé d'une anode de cuivre émettant la radiation k_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) avec une tension d'accélération de 45 kV et une intensité de 40 mA.

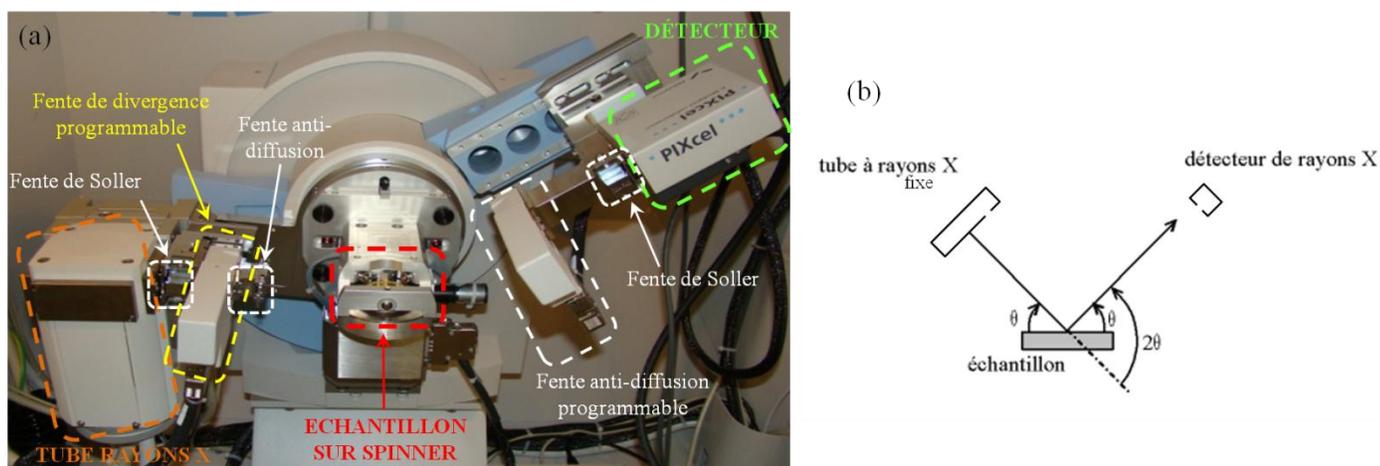


Fig. 2.23 : Diffractomètre de rayons X PANalytical Pro MPD (a) et configuration du diffractomètre en θ - 2θ (b).

Nous avons réalisé des tests de diffraction aux grands-angles (WAXD) avec la configuration du diffractomètre θ - 2θ (Fig. 2.23b).

En optiques primaires, un dispositif permettant de contrôler automatiquement la fente de divergence a été employé (« programmable divergente slit »). Ainsi, l'échantillon est irradié sur une longueur fixe de 6 mm. La largeur d'irradiation à la surface de l'échantillon a été fixée à environ 7 mm à l'aide d'un masque de 5 [14]. Une fente anti-diffusion de $0,5^\circ$ a été utilisée afin de limiter l'intensité diffusée par le fond continu. Enfin, une fente de Soller de 0,04 radians a été sélectionnée pour éviter une divergence axiale trop importante du faisceau et obtenir ainsi des pics fins et symétriques. Le porte-échantillon utilisé est un spinner qui permet d'imposer une rotation à l'échantillon afin de mettre le plus de cristaux possibles en position de diffraction (vitesse = 4 s.tour⁻¹). Quant aux optiques secondaires, nous avons sélectionné un détecteur PIXcel de PANalytical permettant une acquisition précise et rapide des données. Ce détecteur a été employé avec une fente anti-diffusion programmable (fixée à 6 mm), une fente de Soller de 0,04 radians et un filtre Nickel (élimination des radiations k_β du cuivre). Il est à noter que le détecteur a été configuré pour enregistrer le signal de diffraction avec toute sa longueur utile (255 canaux). L'acquisition a été programmée avec un pas angulaire de $0,026^\circ$ ($\times 255$ canaux soit une gamme angulaire de $6,63^\circ$) et un temps d'acquisition par pas de 150s. Les données ont été analysées à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus 2.2d de PANalytical équipé de la base de données ICDD PDF 4+ afin d'identifier les phases cristallines.

II.2.2.6.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. L'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (laser) conduit à une diffusion élastique (la fréquence ou la longueur d'onde de la lumière diffusée reste inchangée), appelée diffusion Rayleigh et à une diffusion inélastique avec échange d'énergie et modification de la fréquence appelée diffusion Raman (Fig. 2.24) [15]. L'effet Raman (un photon sur un million) représente une signature caractéristique de chaque liaison [16].

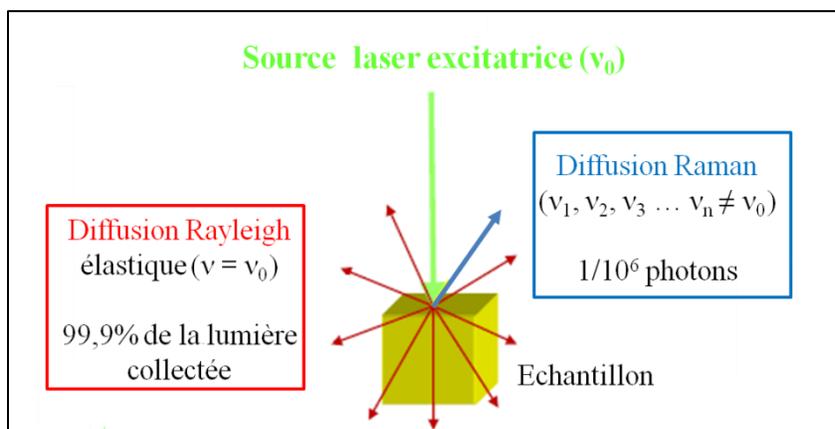


Fig. 2.24 : Présentation de l'effet Raman [17].

Les mesures de diffusion Raman ont été réalisées au laboratoire LMOPS à Metz sur un spectromètre Raman LabRam de la société Horiba Jobin-Yvon. Le schéma de principe est présenté dans la figure 2.25.

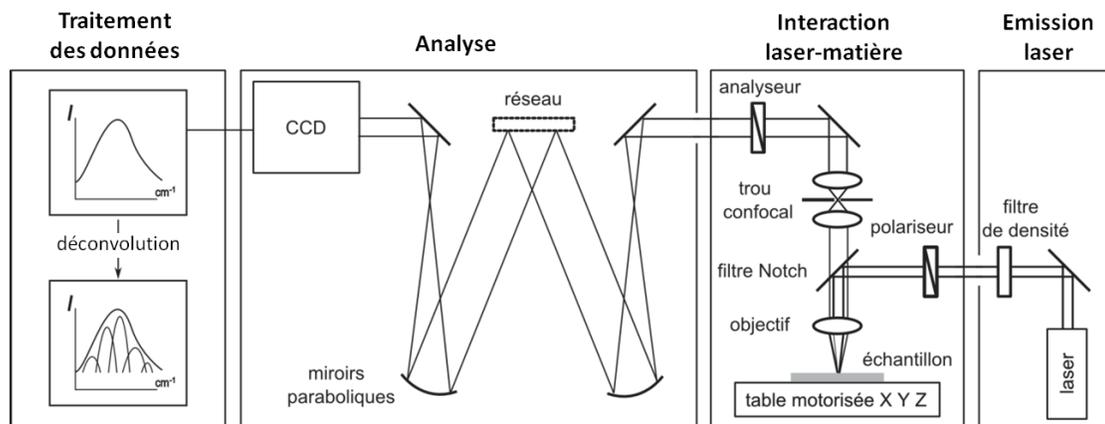


Fig. 2.25 : Schéma de principe du spectromètre Raman [18].

Les échantillons à analyser sont exposés à une radiation excitatrice monochromatique (laser argon de Spectra Physics) dont la longueur d'onde est égale à 514,5 nm. Cette longueur d'onde a été choisie pour s'affranchir au mieux de l'émission de fluorescence. La fluorescence est une forte émission lumineuse provenant de l'échantillon et qui interfère avec l'effet Raman. Au niveau spectral, le spectre Raman est de ce fait fréquemment accompagné d'un spectre de larges bandes qui se superpose au spectre Raman et devient gênant par l'accroissement du bruit qu'il génère au

niveau de la détection photoélectrique, ce qui rend difficile la mesure des raies Raman de faible intensité [19]. Un objectif $\times 50$ est employé pour faire converger le faisceau vers l'échantillon. Le filtre Notch sert ensuite à filtrer la raie excitatrice (raie de Rayleigh). Un trou confocal de $1000 \mu\text{m}$ est placé au point focal image de l'objectif qui a pour but de ne laisser passer dans la chambre d'analyse du spectromètre que la lumière diffusée provenant du point focal objet de l'objectif. La lumière qui entre dans la chambre d'analyse est dispersée par un réseau de diffraction de $1800 \text{ traits.mm}^{-1}$ avant d'être détectée par un capteur à couplage de charges (CCD) silicium. Le temps d'acquisition est de 10s et le spectre final est la moyenne des trois spectres. Les spectres obtenus ont été déterminés sur la gamme spectrale $100 \text{ à } 9000 \text{ cm}^{-1}$.

La figure 2.26 présente les principales informations pouvant être extraites d'un spectre Raman :

- les informations d'ordre chimique sur la nature des phases présentes. La position, la largeur et l'intensité des raies fournissent des informations quant à la structure et à la composition des molécules étudiées. De manière plus précise, ces informations permettent de déterminer entre autres la cristallinité et la tacticité des polymères, la conformation, les forces intra et intermoléculaires des molécules.
- les informations d'ordre physique sur l'état de contrainte mécanique, l'état électrique, les gradients thermiques...

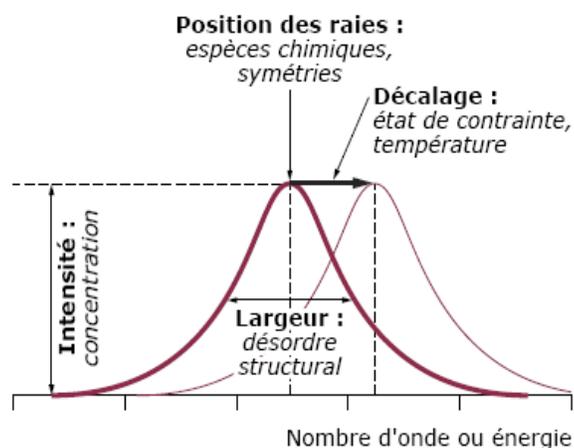


Fig. 2.26 : Informations obtenues à partir d'un spectre Raman [15].

Les spectres ainsi obtenus constituent une véritable empreinte digitale de la (ou des) molécule(s).

Lorsque l'on analyse un composé par spectroscopie Raman :

- les modes externes situés aux basses fréquences ($\nu < 400 \text{ cm}^{-1}$) sont dus aux mouvements collectifs à grande portée ;
- les modes internes de déformation et d'élongation caractéristiques sont des mouvements locaux à courte portée des liaisons chimiques (0,1 à 0,4 nm) ;
- à plus haute fréquence ($\nu > 3000 \text{ cm}^{-1}$) les modes d'interaction sont issus du rapprochement de groupements voisins (Fig. 2.27).

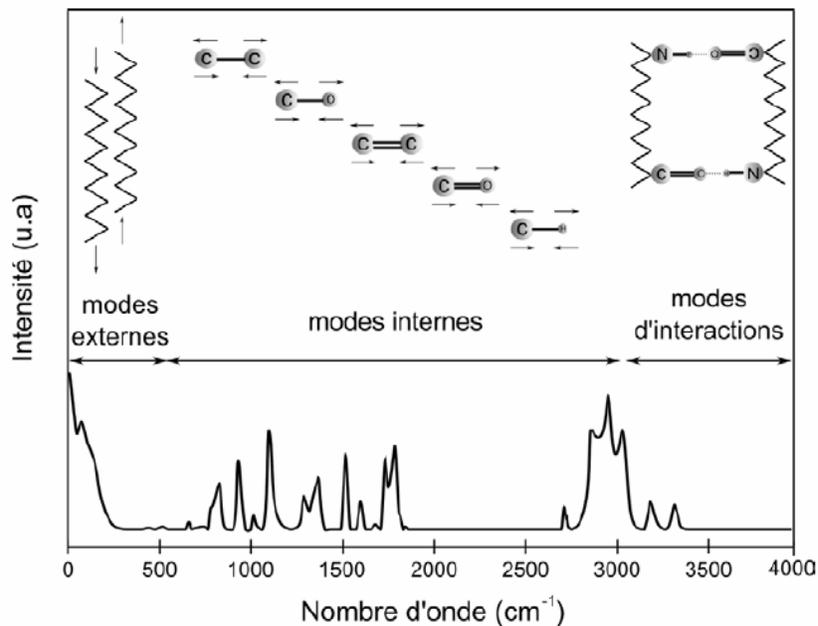


Fig. 2.27 : Décomposition du spectre de diffusion Raman des polymères [18].

II.2.3 Plans d'expériences

Les plans d'expérience (DoE pour Design of Experiments) servent à optimiser l'organisation des essais expérimentaux pour obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences et la meilleure précision possible [20]. Ainsi, il est nécessaire de tout d'abord mieux comprendre l'effet des additifs pris séparément et les interactions existant entre eux, pour être en mesure de prévoir les propriétés des composites en se basant sur les informations fournies par le plan d'expériences [21].

Nous avons utilisé comme plan d'expériences un plan de mélanges car trois constituants (appelés facteurs) constituent le mélange dans notre étude. Cette technique permet d'optimiser un mélange pour atteindre les caractéristiques désirées (appelées réponses). Le nombre total de points expérimentaux est le plus petit nombre d'expériences qui permettent l'obtention d'une expression mathématique appelée « surface de réponses ». Les surfaces de réponses peuvent être représentées par une formule de régression de telle sorte que la réponse mesurée et la réponse calculée soient statistiquement égales [22]. Le modèle de surfaces de réponses le plus couramment employé pour les mélanges est le modèle de Scheffé (1958). Le modèle de Scheffé linéaire et complet est $E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i$ et il sert de base pour obtenir des polynômes de degrés plus élevés.

Le polynôme de Scheffé a les caractéristiques suivantes [23] :

- il supprime le point d'intersection,
- il inclut les termes linéaires de « main-effect » (effet d'une variable indépendante à l'étude sur une variable dépendante à celle-ci [24]),
- il exclut les termes au carré (tel que $X_1 * X_1$),
- il inclut les termes croisés (tel que $X_1 * X_2$).

Le modèle mathématique du 3^{ème} degré, qui est particulier aux plans de mélanges, peut s'obtenir à partir d'un polynôme du 3^{ème} degré sur lequel on applique la contrainte fondamentale des mélanges ($0 \leq x_i \leq 1$ et $\sum_{x=1}^q x_i = 1$). Le modèle obtenu, appelé modèle cubique complet, est représenté par l'équation (2.5) [21, 25].

$$Y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b'_{12}x_1x_2(x_1-x_2) + b'_{13}x_1x_3(x_1-x_3) + b'_{23}x_2x_3(x_2-x_3) + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (2.5)$$

où x_i (avec $i = 1$ à 3) correspond aux proportions des différents constituants.

Il est plus courant d'utiliser le modèle réduit pour modéliser la réponse d'un mélange à trois constituants [25] (équation (2.6)).

$$Y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (2.6)$$

Les termes du type $b_i x_i$ expriment l'influence directe du $i^{\text{ème}}$ composant sur la réponse. Plus la valeur b_i est élevée, plus l'influence de ce composant sur la réponse est importante. Les termes du type $b_{ij} x_i x_j$ reflètent les interactions entre facteurs, c'est-à-dire la non-additivité de facteurs pour une réponse. Plus la valeur b_{ij} est grande, plus le degré de non-additivité des facteurs i et j sur la réponse est élevé : on parle alors de synergie [22].

Il existe plusieurs manières de disposer les points expérimentaux dans le domaine d'étude [20] :

- plan de mélanges en réseaux (« simplex lattice designs ») (Fig. 2.28a),
- plan de mélanges centrés (« simplex centroid designs ») (Fig. 2.28b),
- plan de mélanges centrés augmentés (« augmented simplex centroid designs ») (Fig. 2.28c).

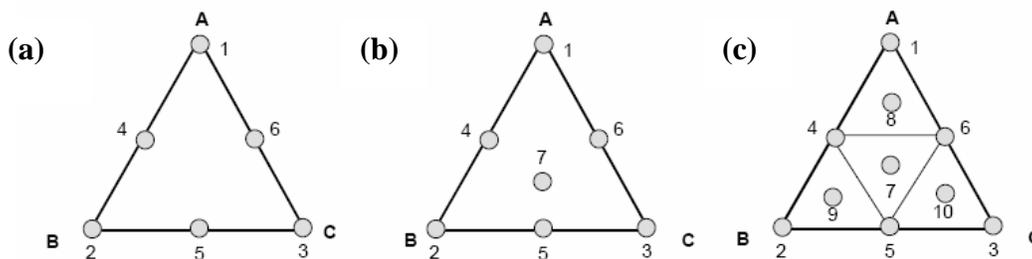


Fig. 2.28 : Plan de mélanges en réseaux (a), plan de mélanges centrés (b), plan de mélanges centrés augmentés (c).

Nous avons choisi un plan de mélanges centré pour étudier des formulations à base de trois composants. Le nombre N de mélanges à étudier pour des plans de mélanges centrés à q constituants est donné par la formule : $N = 2^q - 1$. Ainsi, dans le plan de mélanges centré à trois constituants, nous avons étudié sept mélanges [25].

II.3 Conclusion du Chapitre 2

A côté des techniques d'analyses thermiques et de retard au feu, d'autres méthodes de caractérisation ont été employées pour mieux mettre en lumière les mécanismes de dégradation des retardateurs de flammes dans le PMMA. Pour ce faire, les résidus obtenus après combustion ont été analysés ainsi que les gaz libérés au cours de la combustion. Pour expliquer les modes d'action des retardateurs de flammes employés dans le cadre de notre étude dans le PMMA, les résidus ont été étudiés par MEB-EDS, LFA, DRX et spectroscopie Raman et les gaz libérés lors de la combustion ont été analysés par Py-GC-MS. Les résultats seront présentés et discutés au Chapitre 4.

Références :

1. H. Paqueton et J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage : principe et équipement*. Techniques de l'Ingénieur. **P 865v2**: p. 1-16.
2. J.L Martin et A. George, *Traité des matériaux: Tome 3, Caractérisation expérimentale des matériaux : analyse par rayons X, électrons et neutrons*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 1998, p. 3-14.
3. J. Ghanbaja, *Microscopie Electronique en Transmission et à Balayage*, Cours de l'Ecole Doctorale EMMA, Faculté des Sciences de Nancy - Université, 2009.
4. *Microscopie électronique en transmission*. [cité le 11 mai 2001]; Disponible sur : www.chimie-analytique.wikibis.com/microscopie_electronique_en_transmission.php.
5. W.J. Parker, R.J Jenkins, C.P. Butler et G.L. Abbott, *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(9): p. 1679-1684.
6. S.A.J. Jahromi, M.M. AliPour et A. Beirami, *Failure analysis of 101-C ammonia plant heat exchanger*. Engineering Failure Analysis, 2003. **10**(4): p. 405-421.
7. T. Kashiwagi, *Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites*. Polymer, 2004. **45**(12): p. 4227-4239.
8. *Cone Calorimeters*. [cité le 14 avril 2011]; Disponible sur : www.instrument.com.cn/download.asp?url=%2FShow%2FLiterature%2FC14387.pdf.
9. V. Babrauskas et R.D. Peacock, *Heat release rate: The single most important variable in fire hazard*. Fire Safety Journal, 1992. **18**(3): p. 255-272.
10. R.E. Lyon et R.N. Walters, *Pyrolysis combustion flow calorimetry*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004. **71**(1): p. 27-46.
11. R.A. Susott, *Thermal behavior of conifer needle extractives*. Forest Sciences 1980. **26**(3): p. 147-160.
12. R.A.Susott, *Characterization of the thermal properties of forest fuels by combustible gas analysis*. Forest Sciences, 1982. **28**(2): p. 404-420.
13. R.A. Susott, F. Shafizadeh et T.W. Aanerud, *A quantitative thermal analysis technique for combustible gas detection*. Journal of Fire and Flammability 1979. **10**: p. 94-104.
14. *Manuel d'utilisation de l'appareil, 6^e édition*, 2008.

15. P. Colombari, *Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes*. Techniques de l'Ingénieur, 2002. **RE5**.
16. *Spectroscopie Raman*, Axe "Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne. p. 1-28.
17. P. Bourson, M. Cochez, M. Ferriol et J. Martin, *L'application de la spectrométrie Raman portable à l'identification des polymères*. 2^{ème} Workshop du groupe SCF « Dégradation et comportement au feu des matériaux organiques », Alès, France. 2010.
18. J. Martin, *Thèse : Etude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale*, 2009, Université Paul Verlaine de Metz. p. 191.
19. J. Barbillat, D. Bourgeard, G. Buntinx, M. Delhay, P. Dhamelincourt et F. Fillaux, *Spectrométrie Raman*. Techniques de l'Ingénieur. **P 2 865**: p. 1-31.
20. J. Goupy, *Modélisation par les plans d'expériences*. Techniques de l'Ingénieur. **R 275**: p. 1-23.
21. NIST. *Engineering statistics handbook*. [cité le 14 avril 2011]; Disponible sur : www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/eda.htm.
22. H. Dvir, *Optimization of a flame-retarded polypropylene composite*. Composites Science and Technology, 2003. **63**(13): p. 1865-1875.
23. *JMP Tutorial*, JMP.
24. *Main Effects and Interactions*. [cité le 10 mai 2011]; Disponible sur : http://psych.hanover.edu/classes/ResearchMethods/Readings/Main_effects_and_interactions.pdf.
25. Z.R. Lazic, *Mixture Design "Composition-Property"*, in *Design of Experiments in Chemical Engineering*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA : Weinheim. 2004, p. 502-506.

Chapitre 3

Action des nanoparticules d'oxydes métalliques sur le transfert de chaleur et relation avec le comportement au feu

III.1 Morphologie des nanocomposites PMMA-oxydes métalliques

III.2 Propriétés mécaniques

III.3 Propriétés thermiques

III.4 Comportement au feu

III.5 Relations entre les propriétés de retard au feu et les propriétés thermiques

III.5.1 Stabilité thermique

III.5.2 Comportement au feu

III.6 Conclusion du Chapitre 3

Références

Avant de combiner les oxydes métalliques aux retardateurs de flammes phosphorés et azotés, nous avons étudié les oxydes métalliques seuls dans la matrice polymère. Dans le but de mieux comprendre les modes d'action de ces oxydes (dioxyde de titane, alumine et boehmite) dans le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), nous avons comparé les propriétés de résistance au feu aux propriétés thermiques (diffusivité thermique) de ces nanocomposites. Le comportement au feu a été mesuré avec un cône calorimètre, la dégradation thermique par analyse thermogravimétrique (ATG) et la diffusivité thermique à l'aide d'un appareil d'Analyse Laser Flash (LFA). Nous exposons ainsi, dans ce chapitre, les résultats portant sur l'effet des particules nanométriques et submicroniques (TiO_2 , Al_2O_3 et AlOOH) sur le transfert de chaleur dans le polymère. Cette démarche originale nous a permis de mieux comprendre les modes d'action des (nano)particules d'oxydes métalliques dans le PMMA. La dispersion de ces oxydes métalliques et leur impact sur les propriétés mécaniques du polymère ont également été analysés.

III.1 Morphologie des nanocomposites PMMA-oxydes métalliques

La dispersion et la distribution des oxydes métalliques dans la matrice PMMA ont été observées par microscopie électronique en transmission (MET) : les nanoparticules sont régulièrement dispersées avec cependant une légère tendance à l'agrégation (Fig. 3.1), malgré le fait qu'aucun traitement de surface n'ait été appliqué.

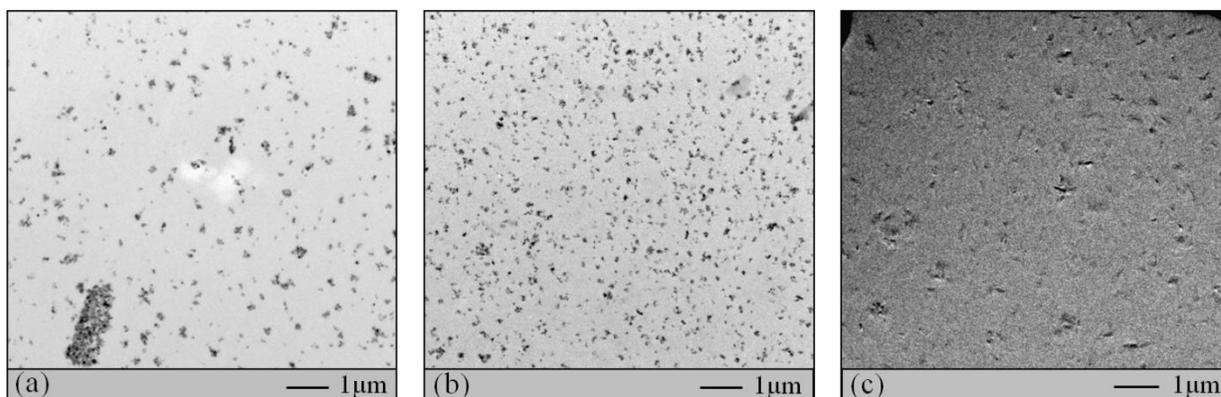


Fig. 3.1 : Clichés MET de PMMA-5%TiO₂ (a), PMMA-5%Al₂O₃ (b) [1] et PMMA-5%AlOOH (c).

Un traitement de surface des particules d'oxyde métallique judicieusement choisi peut en effet, d'après la littérature [2, 3], améliorer la dispersion de celles-ci dans la matrice polymère mais n'a pas été réalisé dans le cadre de notre étude considérant que la dispersion obtenue est acceptable.

III.2 Propriétés mécaniques

Les composés phosphorés sont des retardateurs de flammes efficaces [4], mais il est nécessaire d'ajouter de grandes quantités d'additifs pour obtenir des propriétés de résistance au feu intéressantes, ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques du matériau. De récents travaux ont montré l'intérêt des nanocomposites à base de nanoparticules d'oxydes métalliques [5, 6]. Celles-ci permettent en effet d'améliorer à la fois la stabilité thermique et les propriétés de retard au feu du PMMA. Nous avons donc décidé de substituer une partie des composés phosphorés par des oxydes métalliques ; mais avant de les combiner, nous allons tout d'abord vérifier que les oxydes n'altèrent pas de manière significative les propriétés mécaniques du PMMA. Le module élastique ou module de conservation d'énergie (E') a ainsi été mesuré.

La figure 3.2 montre l'effet des nanoparticules d'oxydes métalliques sur les propriétés mécaniques (E') obtenues par analyse mécanique en mode dynamique (DMA).

A température ambiante, le PMMA présente un module élastique élevé ($E'_{25^{\circ}\text{C}} = 2534 \pm 68$ MPa). L'addition de 2-5% de nanoparticules entraîne une légère diminution de E' (entre 14 et 20% selon la nature de l'oxyde métallique), suivie d'une augmentation lorsque davantage de charges sont ajoutées au polymère, jusqu'à retrouver une valeur de module proche de celle du PMMA pour 15% de charges. Globalement, l'addition d'oxydes métalliques nanométriques et submicroniques (TiO_2 , Al_2O_3 et AlOOH) a donc peu d'effet sur le module de Young du matériau.

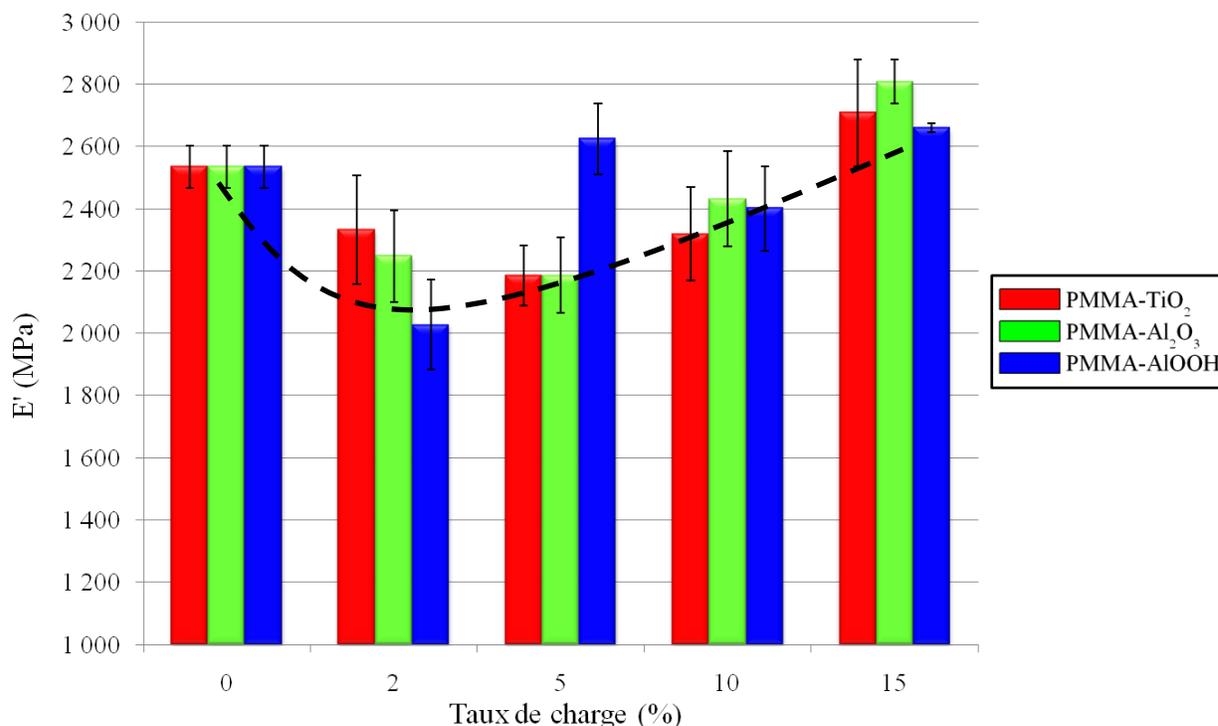


Fig. 3.2 : Module élastique (E') du PMMA et de ses nanocomposites en fonction du taux de charge à 25°C.

Le facteur d'amortissement ($\tan \delta$) a également été mesuré par DMA. Il s'agit du rapport du module de perte d'énergie E'' et du module de conservation d'énergie E' . $\tan \delta$ mesure l'amortissement des vibrations au cours de la déformation dynamique. La température à laquelle ce rapport atteint une valeur maximale correspond à la température de transition vitreuse (T_g). Les valeurs de T_g ont été rapportées pour chaque formulation et elles sont présentées dans la figure 3.3.

D'après la figure 3.3, la T_g augmente avec le taux de charge, excepté pour l'alumine. Pour chaque formulation, une augmentation maximale de 5% peut être observée par rapport au PMMA pur ($T_{g\text{PMMA}} = 118,6^\circ\text{C}$). Les valeurs de T_g obtenues par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont en moyenne légèrement plus faibles que celles déterminées par DMA (augmentation maximale de 2°C par rapport au polymère pur), tout en ayant des tendances similaires.

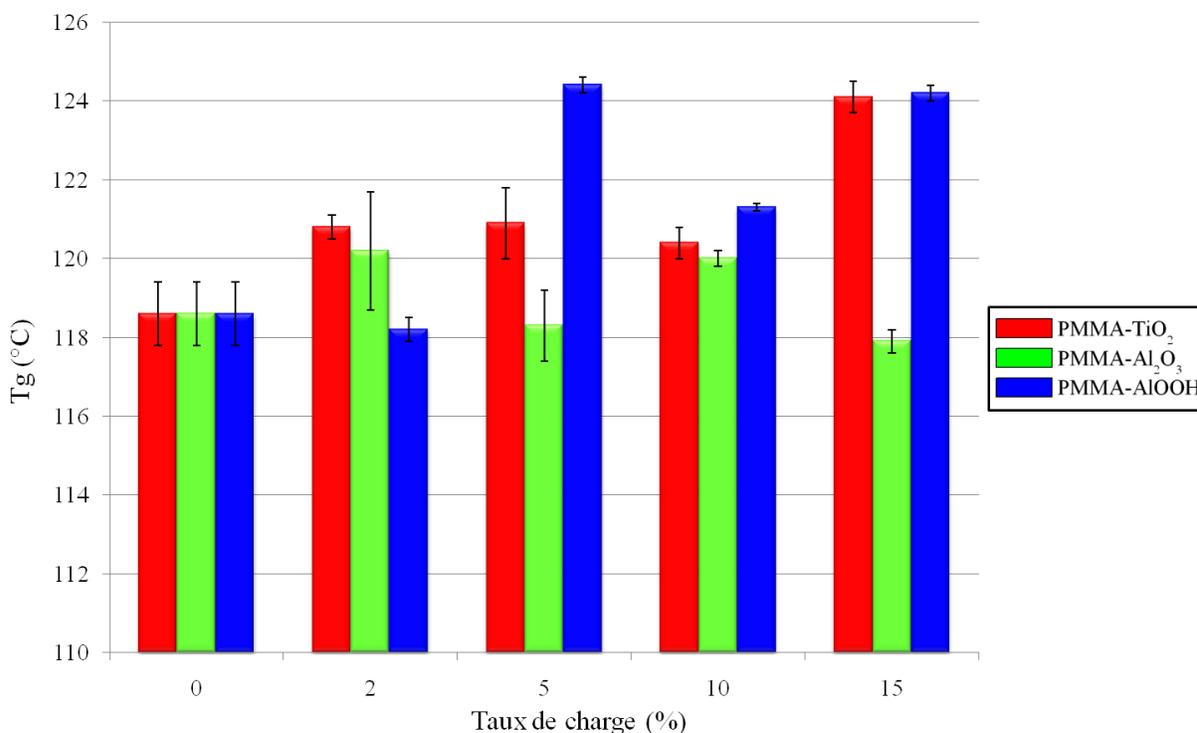


Fig. 3.3 : Température de transition vitreuse pour le PMMA et ses nanocomposites en fonction du taux de charge.

La taille, la forme, la quantité et la dispersion des particules jouent un rôle important sur le comportement mécanique des nanocomposites [7]. En effet, une bonne dispersion des charges permet une interaction avec un volume plus large de polymère. Il a par ailleurs été montré que l'interaction dépend de la surface spécifique des particules. L'interaction est d'autant plus importante que la surface spécifique est grande. Ainsi, des particules de taille nanométrique possédant une bonne dispersion interagissent avec un volume plus grand de polymère que des particules micrométriques. Les interactions charge-matrice peuvent également affecter de manière significative les propriétés du composite [8] : le module de conservation d'énergie croît généralement avec l'augmentation de la fraction volumique, dans le cas d'une bonne interaction. Une taille de particules décroissante conduit généralement à une augmentation du module d'élasticité. Jordan et coll. [8] ont répertorié les propriétés mécaniques (module élastique, contrainte à la rupture, déformation à la rupture) de différents composites à base de polymère. Pour chaque type de composite étudié, ils ont caractérisé le type d'interaction de l'interface charge-matrice

(bonne/mauvaise). Cependant, ils n'ont pas pu déduire de modèle universel reliant les propriétés mécaniques et la qualité de l'interface des nanocomposites à base polymère.

Ash et coll. [9] ont obtenu des résultats intéressants en réalisant des analyses DMA sur un système PMMA- Al_2O_3 . Leurs résultats ont montré une mauvaise interaction à l'interface entre le PMMA et les nanoparticules d'alumine, caractérisée par une chute de E' suivie d'une augmentation régulière au fur et à mesure que les nanocharges ont été ajoutées, mais au final 10% de charges n'ont pas permis de regagner la valeur du module élastique initial. Cette tendance est proche de celle obtenue dans le cadre de notre étude, mis à part que dans notre cas la diminution de E' n'a pas été aussi importante et le module élastique du système pur a été retrouvé pour 10-15% en masse de nanocharges. Ash et coll. ont attribué la diminution de E' à la diminution de T_g . La diminution de T_g est due à de faibles interactions polymère-particule, se traduisant par la formation de fissures visibles par microscopie. Dans notre système, aucune diminution de T_g et aucune fissure n'ont été observées ; au contraire, une augmentation de 6°C de T_g a été mesurée pour un taux de charge croissant, ce qui peut prouver la présence d'une zone de restriction de mouvement des chaînes polymères autour des particules [10].

La restriction de mobilité des chaînes polymères peut avoir deux causes [11] :

- (i) l'adsorption du polymère à la surface de l'oxyde (liaison chimique) ;
- (ii) l'encombrement stérique dû aux particules (raison physique).

La théorie des composites prévoit qu'une meilleure liaison entre la matrice et les charges conduit à une amélioration des propriétés mécaniques [12, 13]. Cependant, les tests mécaniques des nanocomposites ont montré des résultats plus mitigés, car de bonnes propriétés mécaniques peuvent uniquement être atteintes par un transfert de charge uniforme et efficace à travers une forte liaison à l'interface charge-polymère [14]. Il est plus intéressant d'avoir des liaisons uniformément présentes à l'interface à faible échelle (Fig. 3.4b) que des liaisons ponctuelles (Fig. 3.4a), car les zones de l'interface qui ne présentent pas de liaisons se comportent comme des fissures sous une pression appliquée. Ainsi, les liaisons schématisées dans la figure 3.4a sont plus propices à la formation de fissures. Néanmoins, au niveau moléculaire, une interface n'étant pas parfaitement continue, une interphase, dont l'épaisseur dépend des interactions entre la charge et les chaînes polymères, se forme inévitablement (Fig. 3.4).

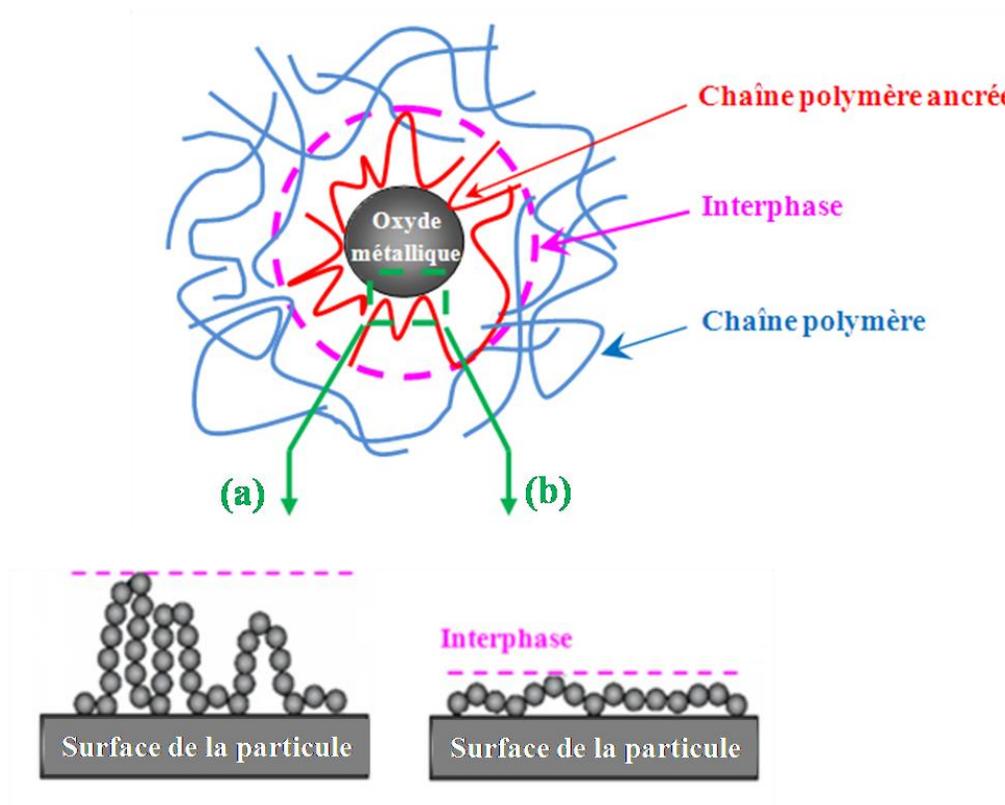
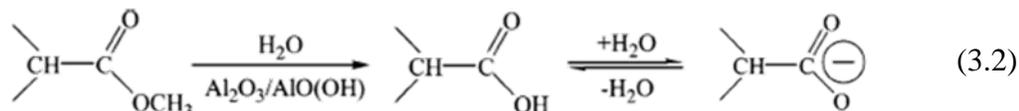


Fig. 3.4 : Nature de l'adsorption des chaînes de polymère à la surface de l'oxyde métallique : liaison faible (a), liaison forte (b) [15, 16].

Tannenbaum et coll. [15] ont proposé que le mécanisme de liaison entre le PMMA et la surface des nanoparticules d'alumine se déroule de la manière suivante : des groupes -OH se forment à la surface de l'alumine par la vapeur d'eau de l'atmosphère (réaction (3.1)).



L'hydrolyse des groupes ester du PMMA s'ensuit, conduisant soit à la formation de groupes -COOH, soit à la formation des bases conjuguées $-\text{COO}^-$ selon la réaction (3.2).



Les groupes $-\text{COO}^-$ réagissent avec Al(III) conduisant à la formation d'une liaison entre le PMMA et la surface des nanoparticules d'aluminium.

Une faible interaction des chaînes polymères avec la surface des oxydes métalliques conduit à la formation d'une interphase caractérisée par une large épaisseur et des chaînes polymères en forme de boucle, qui peut expliquer la faible densité de cette région (Fig. 3.4a). Cette interphase de faible densité affaiblit le matériau, car les nanoparticules ont un rapport surface/volume élevé. A l'opposé, de fortes interactions sont caractérisées par une interphase de faible épaisseur et de forte densité, car les boucles des chaînes sont de moindre amplitude (Fig. 3.4b) [7, 15, 16]. Les clichés MET (Fig. 3.5) pourraient montrer cette interphase correspondant à la couche blanche entourant les agrégats et les nanoparticules. Mais cette zone blanche pourrait également correspondre à une surbrillance lors de l'observation par MET, due aux particules elles-mêmes.

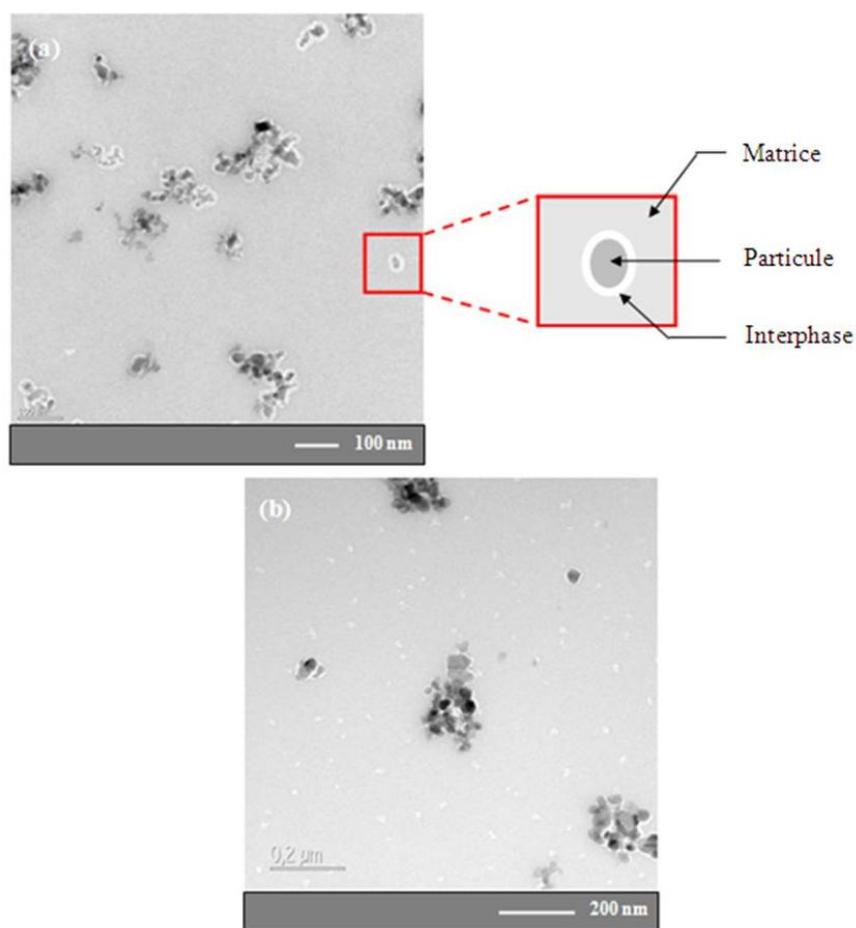
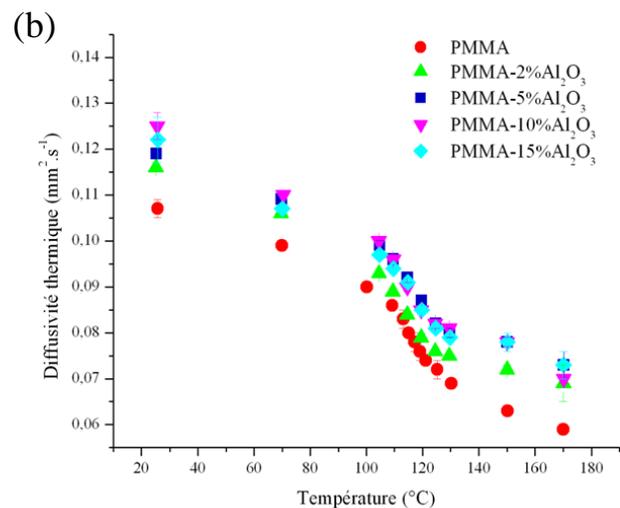
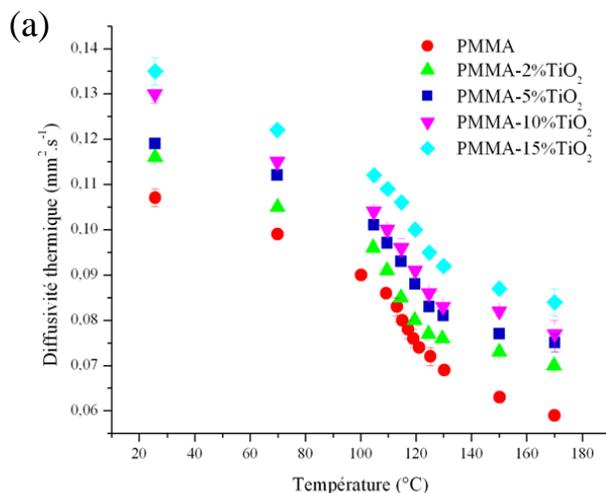


Fig. 3.5 : Clichés MET de PMMA-5% Al_2O_3 (a) et PMMA-5% TiO_2 (b) montrant une interphase entourant les agrégats et les particules.

Une augmentation de T_g est généralement accompagnée d'un renforcement du matériau et donc d'une augmentation de E' [9]. Or, une augmentation de T_g et une diminution du module élastique ont été mesurées dans notre étude ; l'existence d'une interphase telle que celle présentée dans la figure 3.4 peut donc en être déduite. L'augmentation de E' , observée vers 5-10% serait due à l'augmentation de T_g qui contrebalancerait l'action de l'interphase. En effet, l'interphase tend à réduire E' , tandis que l'augmentation de T_g tend plutôt à l'augmenter. Ainsi, à partir d'un certain taux de charge, l'effet de T_g serait prédominant, conduisant à une augmentation du module élastique.

III.3 Propriétés thermiques

La diffusivité thermique (α) est la capacité d'un matériau à transmettre la chaleur. Son étude permettra de mieux comprendre l'effet des oxydes métalliques de tailles nanométriques et submicroniques sur les propriétés de résistance au feu et la dégradation thermique du PMMA. La figure 3.6 présente la diffusivité thermique du PMMA contenant 0, 2, 5, 10 et 15% en masse de dioxyde de titane, d'alumine et de bœhmite, en fonction de la température. La diffusivité thermique a été mesurée entre 25°C et 170°C, car l'Analyse par Laser Flash ne permet pas d'effectuer des mesures au cours de la dégradation de l'échantillon ou lorsqu'il est à l'état fondu. A notre connaissance, aucun autre appareil ne peut actuellement réaliser des mesures dans de telles conditions.



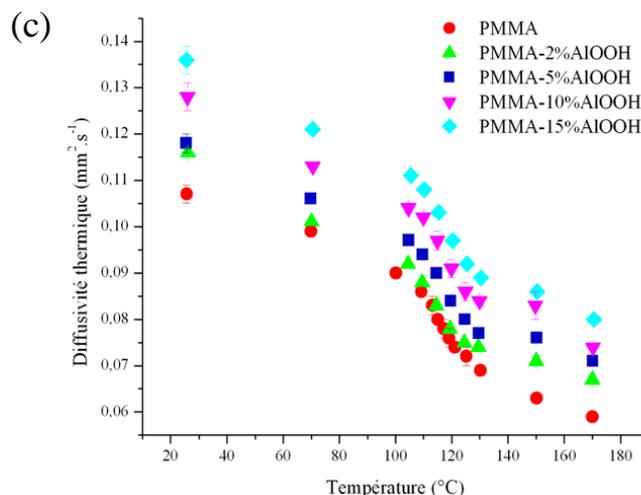


Fig. 3.6 : Diffusivité thermique de PMMA-TiO₂ (a), PMMA-Al₂O₃ (b) et PMMA-AIOOH (c) en fonction de la température (25°C à 170°C).

Quel que soit l'oxyde métallique (TiO₂, Al₂O₃ ou AIOOH), l'évolution de la diffusivité thermique du nanocomposite PMMA-oxyde est la même : elle décroît avec la température et la diminution s'accélère au niveau de la transition vitreuse (vers 116°C), faisant suite à l'augmentation de la capacité calorifique [17]. Dans la gamme de température étudiée, l'incorporation de nanoparticules d'oxydes métalliques entraîne une augmentation de la diffusivité thermique : à 25°C, l'ajout de 15% de TiO₂, Al₂O₃ et AIOOH au PMMA est à l'origine d'un gain de α égal respectivement à 26, 14 et 27% par rapport au PMMA. A 170°C, l'écart se creuse un peu plus représentant respectivement 42, 24 et 36%.

Selon la figure 3.7, le dioxyde de titane et la boëhmite ont une meilleure capacité à dissiper la chaleur que l'alumine. Ces différences de performances entre nanocharges ne sont observables qu'à partir de 10% en masse.

Dos Santos et coll. [18] ont également relevé une diminution de la diffusivité thermique lorsque la température croît dans le cas du PMMA. Mais ils n'ont pas observé de chute brutale au niveau de la transition vitreuse, car ils ont limité leurs mesures à trois températures.

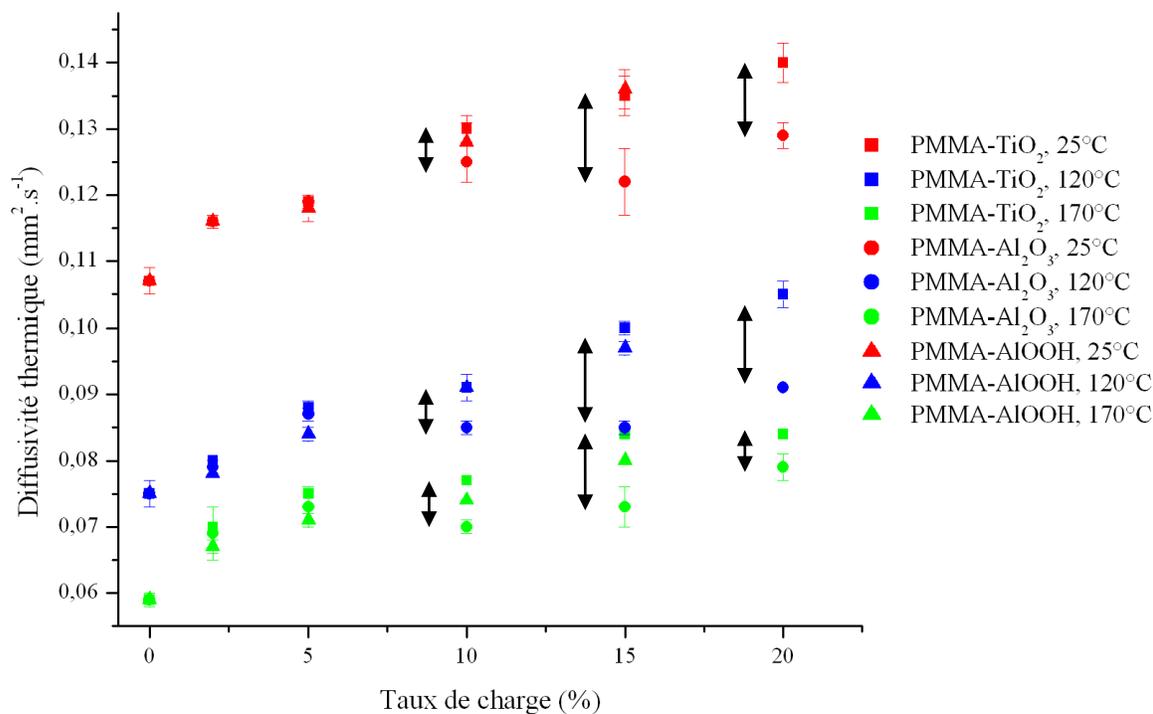


Fig. 3.7 : Diffusivité thermique en fonction du taux de charge à 25°C, 120°C et 170°C.

La conductivité thermique (λ) peut être déduite de la diffusivité thermique (α) en connaissant la capacité calorifique (C_p) et la masse volumique (ρ) de chaque matériau selon l'équation (3.3).

$$\lambda(T) = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (3.3)$$

La capacité calorifique a été mesurée par DSC. Son évolution en fonction de la température est présentée dans la figure 3.8.

La capacité calorifique est l'énergie qu'il faut apporter à un gramme de matériau pour augmenter sa température d'un degré. Il s'agit donc d'une grandeur permettant de quantifier la capacité d'un matériau à absorber ou à restituer de l'énergie thermique lors d'une variation de température. Ainsi, plus la valeur de C_p est faible, moins le matériau absorbe (restitue) de chaleur au cours d'un échauffement (refroidissement) [19].

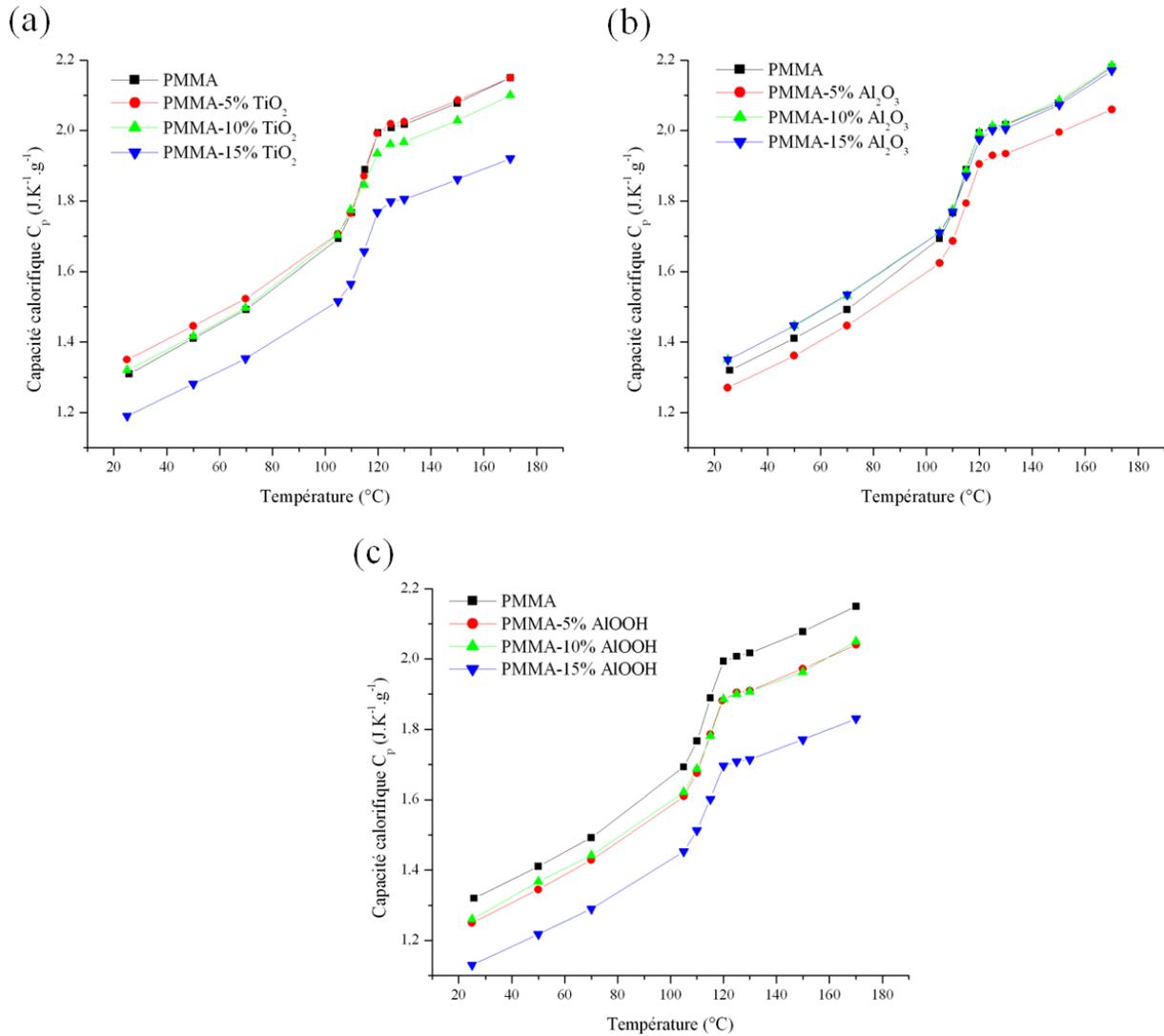


Fig. 3.8 : Capacité calorifique en fonction de la température des nanocomposites PMMA-TiO₂ (a), PMMA-Al₂O₃ (b) et PMMA-AIOOH (c).

La valeur de C_p croît avec la température, d'après la figure 3.8, avec une accélération au niveau de T_g . L'ajout de nanocharges au PMMA provoque une diminution de C_p plus ou moins régulière selon le type de nanocharge. La diminution la plus notable de C_p a été relevée pour PMMA-15%AIOOH (de l'ordre de 20-25% selon la température). La diminution la moins importante et la moins régulière est observable pour les nanocomposites PMMA-Al₂O₃.

Le calcul de la conductivité thermique nécessite la connaissance de la masse volumique du composite d'après la réaction (3.3). Nous avons ainsi mesuré la masse volumique à l'aide d'un

densimètre. Les valeurs des masses volumiques des nanocomposites mesurées par densimétrie sont très proches des valeurs théoriques calculées à l'aide de l'équation (3.4) [20].

$$\rho_c = \frac{1}{\frac{W_f}{\rho_f} + \frac{1 - W_f}{\rho_p}} \quad (3.4)$$

où W_f : fraction massique de la charge

ρ_c : masse volumique du composite

ρ_f : masse volumique de la charge

ρ_p : masse volumique du polymère

La concordance entre les masses volumiques expérimentales et théoriques est illustrée par la figure 3.9 pour les nanocomposites PMMA-TiO₂ (0, 2, 5, 10 et 15% en masse de TiO₂).

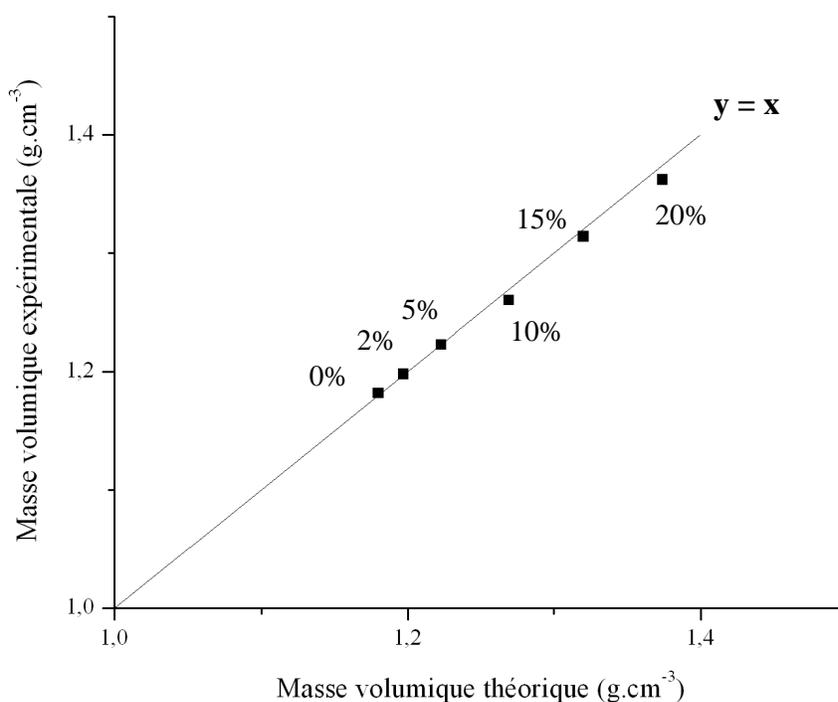


Fig. 3.9 : Masses volumiques expérimentales en fonction des masses volumiques théoriques pour PMMA-TiO₂.

Les masses volumiques des deux autres composites ont ainsi pu être déduites à l'aide de l'équation (3.4) à température ambiante. Les valeurs de la conductivité thermique déduites en utilisant l'équation (3.3) sont présentées dans la figure 3.10 pour les trois types de nanocomposites.

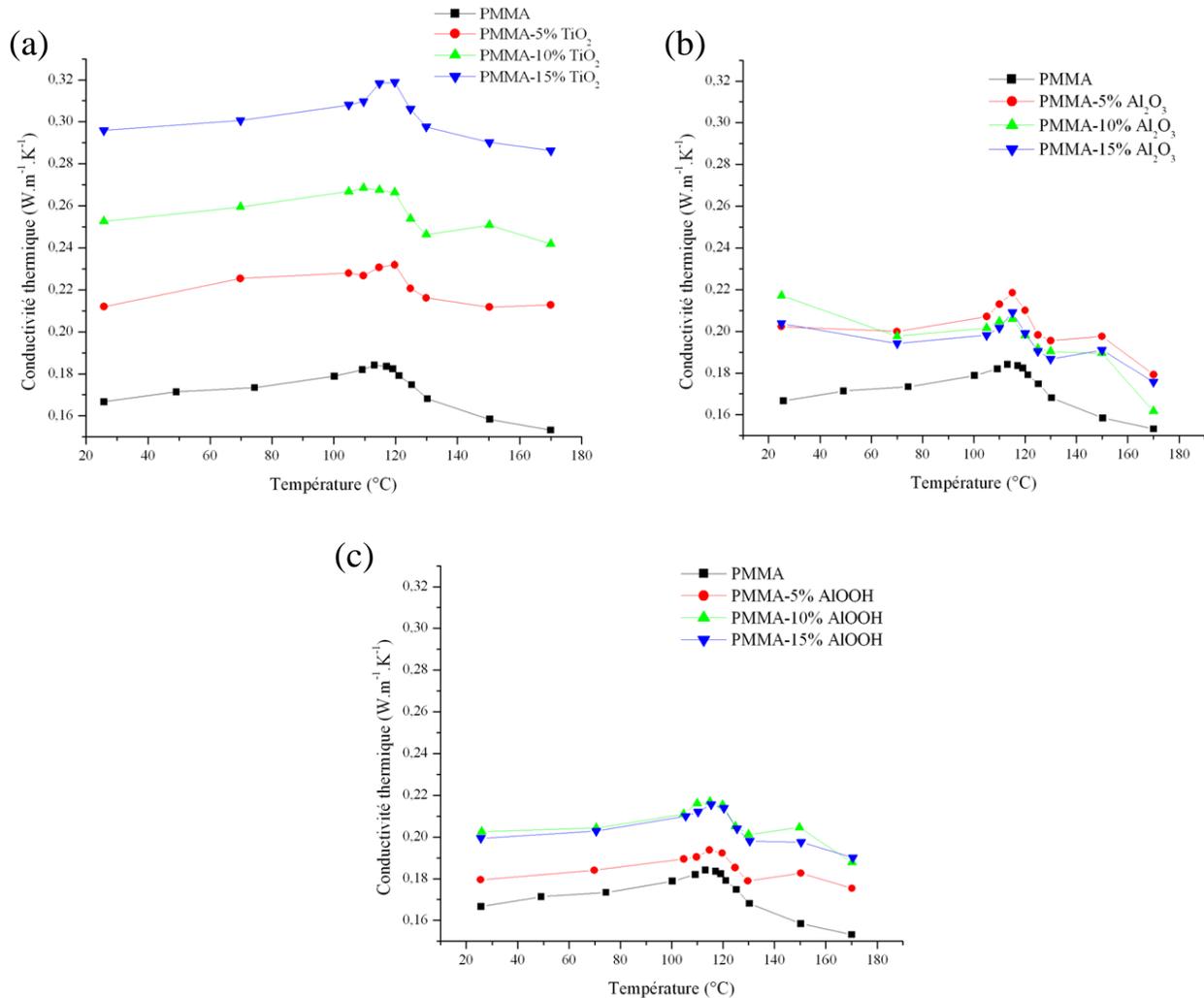


Fig. 3.10 : La conductivité thermique en fonction de la température des nanocomposites PMMA-TiO₂ (a), PMMA-Al₂O₃ (b) et PMMA-AlOOH (c).

La variation de la masse volumique des nanocomposites avec la température a été considérée comme étant négligeable suite à des mesures en dilatométrie. En effet, un coefficient de dilatation thermique égal à 1.10^{-3} K^{-1} a été obtenu pour le PMMA. Ainsi, une masse volumique constante a été utilisée pour en déduire λ . Néanmoins, les résultats de la conductivité thermique présentés dans la figure 3.10 ne peuvent pas être considérés comme étant absolus, mais ils permettent d'avoir une

bonne connaissance de l'allure de l'évolution de λ en fonction de la température dans cette approche originale.

La conductivité thermique augmente avec le taux de charge avec un léger pic autour de T_g , signifiant que tous les nanocomposites PMMA-TiO₂ sont moins isolants pour cette zone de température. Pour Al₂O₃ et AlOOH, on constate aussi une augmentation de λ avec le taux de charge mais beaucoup plus faible. Cela est à relier au faible écart existant entre les valeurs de diffusivité thermique quand le taux de charge augmente et à la distribution non régulière des courbes de C_p .

La conductivité thermique des matériaux multicouches est fonction de la forme et de la distribution de la taille des nanocharges, de la fraction volumique des phases, de leurs topologies et de la conductivité thermique intrinsèque [21]. Dans les polymères amorphes, Oskotsky et coll. [22] ont présenté le mode de transfert de chaleur comme ayant lieu par dissipation inélastique des phonons aux défauts. Bashirov et coll. [23] ont présenté quant à eux ce transfert de chaleur comme une augmentation du volume libre du polymère lors du passage de T_g . Droval et coll. [21] ont repris cette théorie en expliquant la diminution de la conductivité thermique du polystyrène chargé, au-delà de T_g , par une augmentation du volume libre du polymère et donc d'une augmentation de la distance intermoléculaire, conduisant à une réduction du transfert d'énergie. Le transfert de chaleur s'effectue dans le matériau par la participation de trois phénomènes : la conduction, la convection et le rayonnement. Leur contribution propre dépend de la nature du matériau [24]. Sous l'effet d'un gradient de température entre les deux faces de l'échantillon, l'énergie thermique se déplace de la région de plus haute température vers celle de température plus basse. Ce phénomène est connu sous le nom de transfert de chaleur par conduction et il est décrit par la loi de Fourier [25]. Dans un solide, la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre se transmet de proche en proche, sans qu'il y ait déplacement de particules. Au niveau macromoléculaire, un transfert de chaleur par conduction efficace nécessite, d'une part, un matériau avec une conductivité thermique élevée et, d'autre part, un bon contact thermique entre les deux surfaces à travers lesquelles le transfert de chaleur a lieu [26]. La forme et la taille des charges influencent également le transfert de chaleur d'après Progelhof et coll. [27] et Droval et coll. [21].

III.4 Comportement au feu

Le cône calorimètre est un appareil efficace pour étudier le comportement au feu des matériaux polymères [28]. Il permet de mesurer divers paramètres au cours d'une combustion tels que le temps d'ignition (TTI), le temps de combustion, le pic de débit calorique (pHRR), la chaleur totale dégagée (THR), la quantité de gaz libérée... Dans la suite de notre étude, nous allons nous intéresser plus particulièrement au TTI, au THR et au pHRR pour les nanocomposites à base de PMMA et contenant 0, 5, 10 et 15 % en masse de charges. Dans certains cas, les données obtenues pour les formulations contenant 20% de charges sont également présentées.

La figure 3.11 présente le temps d'ignition en fonction du taux de nanocharges pour les trois types d'oxydes métalliques étudiés, en tenant compte des écart-types obtenus au cône calorimètre qui conduisent à une précision de $\pm 5\%$.

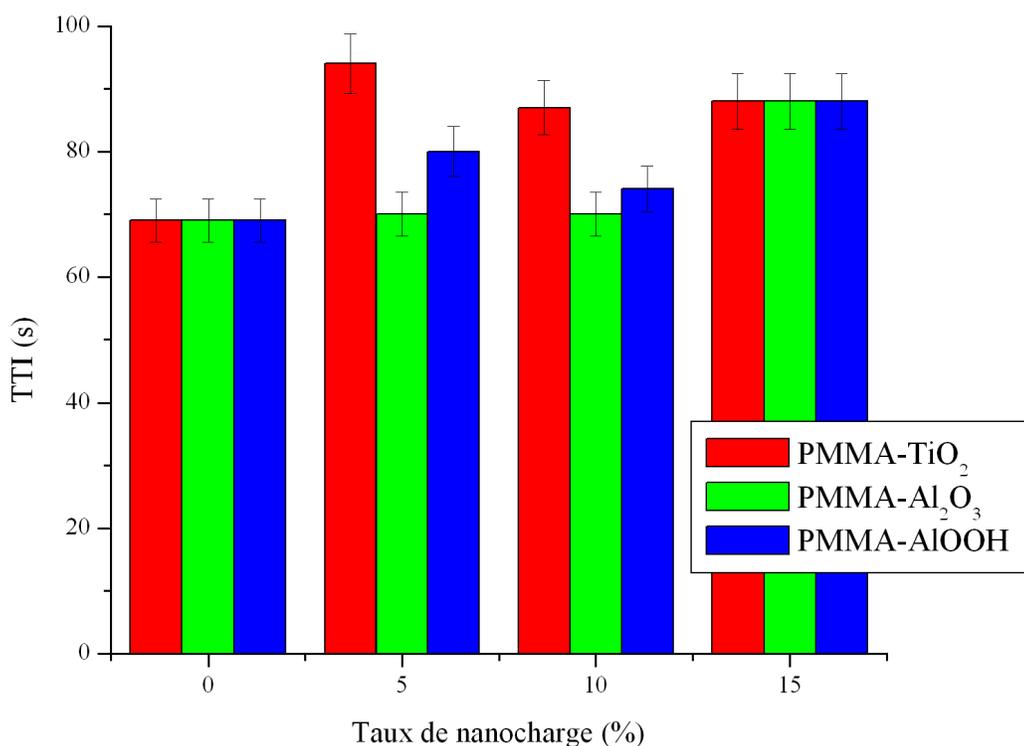


Fig. 3.11 : Temps d'ignition (TTI) en fonction du taux de particules nanométriques et submicroniques de TiO₂, Al₂O₃ et AlOOH dans le PMMA (flux de chaleur de 35 kW.m⁻²).

D'après la figure 3.11, l'incorporation de 15% de dioxyde de titane au PMMA entraîne une augmentation de TTI de 25% (augmentation de 22% pour la même quantité d' Al_2O_3 et AlOOH). Cette amélioration, observée en présence d'oxydes métalliques, est soit due à l'amélioration de la stabilité thermique comme cela a été vérifié par ATG, soit à l'augmentation de la diffusivité thermique [29]. En effet, Laachachi et coll. [5] ont attribué les différences observées en termes de temps d'ignition, dans le cas de TiO_2 et Fe_2O_3 incorporés au PMMA, à la diffusivité thermique propre à ces oxydes, car le fait d'ajouter de telles charges au polymère permet une meilleure dissipation de la chaleur et évite l'accumulation de la chaleur en surface. En effet, l'énergie absorbée est plus faible que l'énergie diffusée à travers le matériau et retarde de cette manière l'ignition du matériau [17, 30]. Néanmoins, dans le cas de TiO_2 et d' Al_2O_3 , α_{TiO_2} et $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ étant proches ($\alpha_{\text{TiO}_2} = 1,96.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,93.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [31-33]), ces auteurs [5] ont souligné l'influence d'un processus physico-chimique en plus de celle de la diffusivité thermique. En simulant la température de la surface d'un échantillon de polyuréthane et en mesurant la conductivité thermique de cet échantillon pur et chargé avec des nanotubes de carbone, Bourbigot et coll. [34] ont également souligné le fait que la conductivité thermique gouverne l'ignition des matériaux.

Le débit calorifique (HRR pour Heat Release Rate) correspond à la quantité de chaleur libérée par un matériau, par unité de surface, lorsque ce dernier est exposé à un flux de chaleur constant. Ce paramètre varie avec le temps d'exposition au cours duquel l'échantillon est progressivement brûlé. Selon Babrauskas et Peacock [28], bien que les causes premières de décès par incendie soient dues à l'exposition aux gaz toxiques, le débit calorifique est connu pour être l'un des paramètres les plus importants pour prédire la dangerosité d'un feu (température maximale atteinte et vitesse de propagation des flammes). La valeur maximale du HRR correspond au pic de débit calorifique (pHRR pour « peak of Heat Release Rate »). Ainsi, la connaissance de pHRR est d'une aide précieuse pour évaluer la dangerosité d'un feu [35, 36]. La figure 3.12 présente l'évolution du maximum de débit calorifique (pHRR) en fonction du taux de charge.

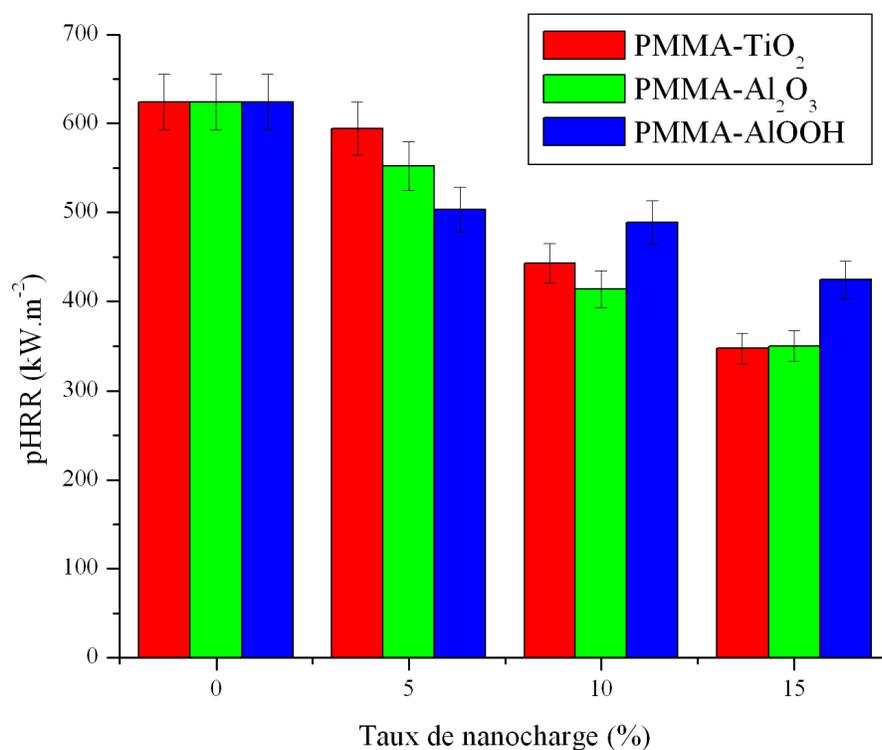


Fig. 3.12 : *pHRR* en fonction du taux de particules nanométriques et submicroniques de TiO₂, Al₂O₃ et AlOOH dans le PMMA (flux de chaleur de 35 kW.m⁻²).

L'addition de particules nanométriques et submicroniques au PMMA entraîne la diminution du *pHRR* : 15% de bœhmite est à l'origine d'une diminution de 32% du *pHRR* et pour les deux autres types de charges on constate une diminution plus importante, de l'ordre de 46%. Cette diminution est progressive avec l'augmentation du taux de nanocharge dans le PMMA. La figure 3.13 présente l'évolution de la chaleur totale dégagée (THR) en fonction du taux de charge.

L'incorporation de particules nanométriques et submicroniques d'oxydes métalliques dans le PMMA n'entraîne qu'une faible diminution de THR, hormis pour 15% d'alumine qui entraîne une réduction plus conséquente de THR (28%). A titre de comparaison, dans le cas des montmorillonites organo-modifiées (OMMT), il a été rapporté que leur addition ne diminuait pas le THR, mais plutôt le *pHRR* (dans certains cas jusqu'à plus de 50% par rapport au polymère pur) [6].

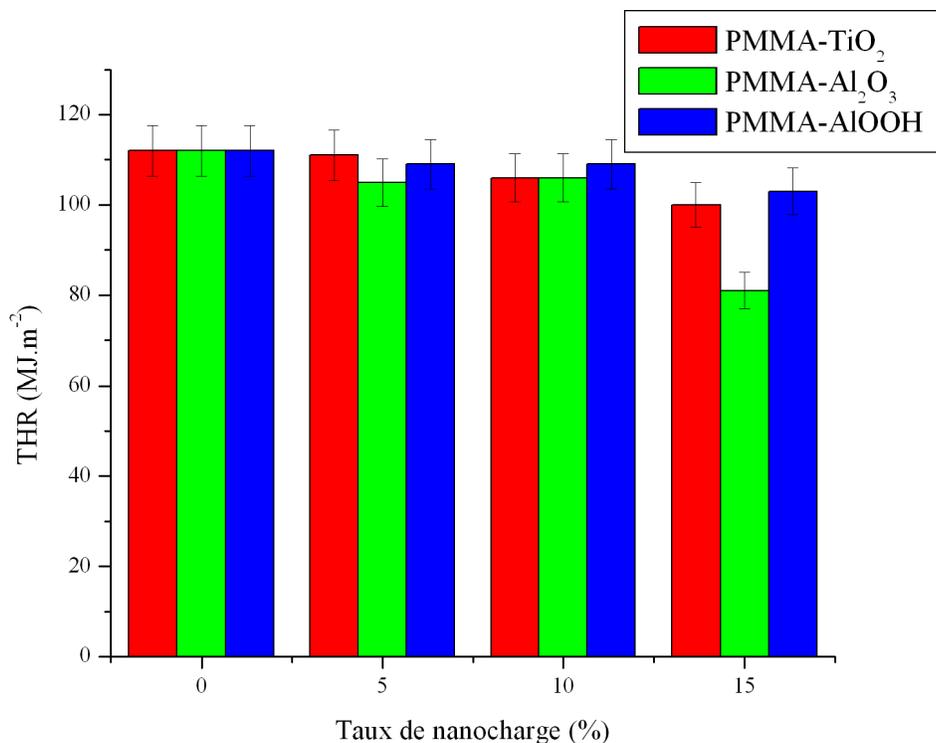


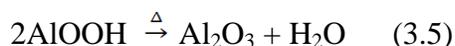
Fig. 3.13 : THR en fonction du taux de particules nanométriques et submicroniques de TiO_2 , Al_2O_3 et $AlOOH$ dans le PMMA (flux de chaleur de 35 kW.m^{-2}).

Ainsi, comme pHRR diminue et que THR évolue peu, il s'ensuit une augmentation du temps de combustion.

Au vu des données obtenues à l'aide du cône calorimètre, on peut en déduire que la présence d'oxydes métalliques conduit à une modification du mode de dégradation du poly(méthacrylate de méthyle). D'après la littérature, leur action peut avoir lieu à différents niveaux de la dégradation :

- ✚ Les oxydes métalliques peuvent agir en phase solide, par migration vers la surface de l'échantillon. Ils forment de ce fait, une barrière physique qui réduit d'une part la diffusion des gaz inflammables en dehors de l'échantillon et diminue d'autre part l'apport d'oxygène et de chaleur vers l'échantillon.
- ✚ Par ailleurs, les particules d'oxydes métalliques modifient le transfert de chaleur au sein du matériau de par leurs diffusivités thermiques intrinsèques [29], expliquant de cette manière l'augmentation de la stabilité thermique.

Dans le cas de la bœhmite, un phénomène supplémentaire intervient : sa décomposition endothermique en alumine d'après l'équation (3.5) :



Le caractère endothermique de cette réaction entraîne également un refroidissement de la matière. L'eau libérée dilue les radicaux et les gaz inflammables présents dans la phase gazeuse, ralentissant de cette manière la décomposition de l'échantillon [33].

III.5 Relations entre les propriétés de retard au feu et les propriétés thermiques

Nous avons, à partir de ces résultats, recherché les relations pouvant exister entre les propriétés de retard au feu et les propriétés thermiques. Cette étude a été réalisée dans le but d'expliquer, d'une manière originale, les raisons de l'amélioration de la stabilité thermique lors de l'ajout de particules nanométriques et submicroniques d'oxydes métalliques au PMMA. Une approche employant le concept de transfert de chaleur dans les matériaux (diffusivité thermique) a pour ce faire été employée.

III.5.1 Stabilité thermique

Les différences de performance entre les nanocharges en termes de diffusivité thermique n'étant observables qu'à partir de 10% en masse d'oxydes métalliques selon la figure 3.7, seules les courbes obtenues par ATG pour le PMMA, PMMA-15%Al₂O₃ et PMMA-15%TiO₂ ont été comparées à l'évolution de la diffusivité thermique (Fig. 3.14).

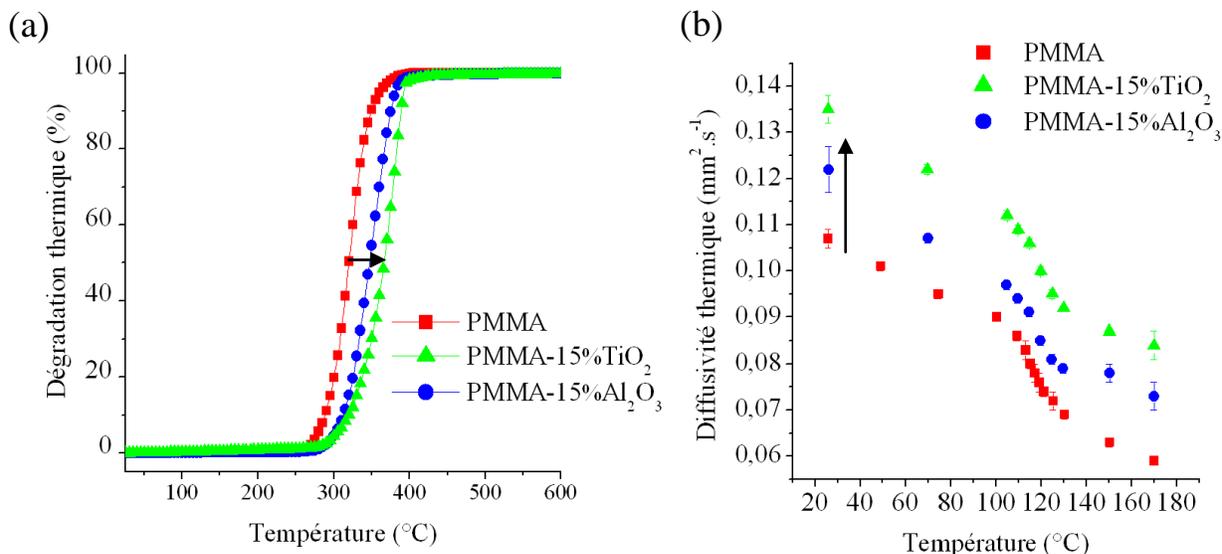


Fig. 3.14 : Dégradation thermique de PMMA, PMMA-15%TiO₂ et PMMA-15%Al₂O₃ sous air (vitesse de montée en température : 10°C.min⁻¹) (a) ; Diffusivité thermique de PMMA, PMMA-15%TiO₂ et PMMA-15%Al₂O₃ en fonction de la température (b) [1].

Le dioxyde de titane et l'alumine permettent une amélioration de la stabilité thermique du PMMA d'après les analyses thermogravimétriques. 15% de TiO₂ entraîne une augmentation de 25°C de la température à 50% de perte de masse par rapport à la même quantité d'alumine (Fig. 3.14a). L'amélioration de la stabilité thermique peut être expliquée par la diminution de la mobilité des chaînes polymères, par le piégeage des radicaux et par l'adsorption des charges sur le polymère par l'intermédiaire des groupes méthoxycarbone du PMMA et des fonctions hydroxyles présentes à la surface des oxydes métalliques [38]. La vitesse de décomposition thermique peut être influencée par : (i) des paramètres chimiques (masse molaire, réticulation...); (ii) des paramètres physiques (viscosité, compacité, vitesse de chauffage, gradient de température, diffusivité thermique...). La diffusivité thermique a effectivement une influence directe sur le gradient de température : plus elle est élevée, plus rapide est le transfert de chaleur, plus le gradient de température entre les deux surfaces de l'échantillon est faible et moins la chaleur s'accumule à la surface de l'échantillon, ce qui ralentit sa dégradation. Ainsi, la formulation contenant du dioxyde de titane dissipe mieux la chaleur (Fig. 3.14b), ce qui entraîne une augmentation de la stabilité thermique de ces composites (Fig. 3.14a). Ainsi, le matériau se dégradant moins vite est moins inflammable, ce qui résulte en

une augmentation du temps d'ignition de l'ordre de 25% pour PMMA-15%TiO₂ et de 22% pour la même quantité d'alumine et de boëhmite par rapport au PMMA pur.

III.5.2 Comportement au feu

Certaines propriétés du comportement au feu (TTI, THR et pHRR) ont également été comparées à la diffusivité thermique, pour mettre en évidence de possibles relations entre les propriétés de retard au feu et la diffusivité thermique et pour pouvoir expliquer, par l'intermédiaire du transfert de chaleur, pourquoi certaines formulations sont plus efficaces.

La figure 3.15 présente l'évolution de TTI en fonction de la diffusivité thermique relevée à 25°C.

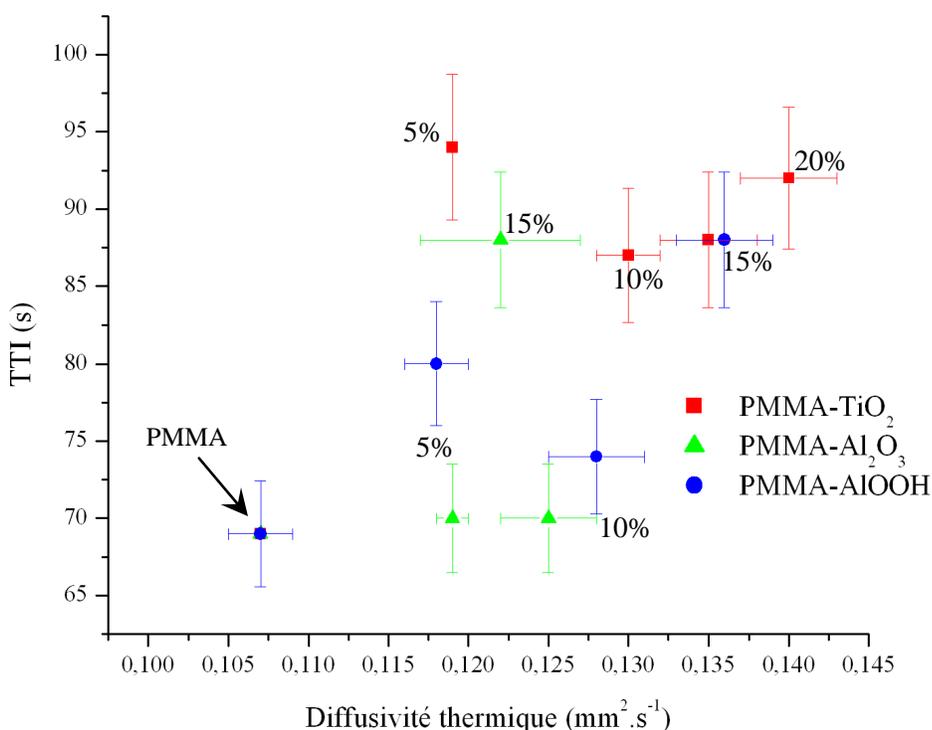


Fig. 3.15 : Temps d'ignition (TTI) en fonction de la diffusivité thermique relevée à 25°C pour le PMMA et les nanocomposites PMMA-TiO₂, PMMA-Al₂O₃ et PMMA-AlOOH.

Les formulations à base de dioxyde de titane (de 5% à 20% en masse) possèdent un TTI très proche tout en étant nettement supérieur à celui du PMMA. Le TTI augmente avec la diffusivité thermique.

La figure 3.15 montre une évolution similaire pour la bœhmite. Dans le cas de la formulation contenant 15% d'alumine, dont la diffusivité thermique est proche de celle de PMMA-5%Al₂O₃ et PMMA-10%Al₂O₃, on constate que l'augmentation de TTI est nettement plus importante que pour le PMMA chargé à 5% et 10% qui possèdent un TTI proche de celui du PMMA.

D'après la littérature, Kashiwagi et coll. [39] ont été les premiers à s'intéresser à l'interprétation des tendances observées au cône calorimètre à partir des propriétés thermiques, en confrontant ces deux types de données, dans le but de mieux comprendre les mécanismes de retard au feu des nanotubes de carbone multi-parois dans le polypropylène. Ils ont observé une amélioration de la stabilité thermique accompagnée d'une diminution du temps d'ignition. Ces résultats sont contraires à leurs attentes et à ce que nous avons observé. Dans notre cas, nous avons en effet constaté que l'amélioration de la stabilité thermique s'accompagne de l'augmentation de TTI et de la diffusivité thermique. Cinausero [17] s'est également intéressé à l'effet de la diffusivité thermique sur TTI : il a remarqué que l'augmentation de la diffusivité thermique, faisant suite à l'ajout de charges au polystyrène (PS) et au PMMA, permettait d'expliquer le retard à l'ignition des nanocomposites. En particulier, il a remarqué que l'incorporation de 15% d'alumine et de 15% de silice augmente la diffusivité thermique du PMMA et du PS. Cela lui a permis de montrer l'existence d'une dépendance entre ces deux paramètres, qu'il a interprétée de la manière suivante :

- ✚ Dans le cas du polymère seul, la diffusivité thermique est plus faible, ce qui signifie que lorsque le polymère est soumis à un flux radiatif extérieur (comme dans le cas du cône calorimètre), la chaleur met plus de temps à se propager et à traverser l'échantillon, car le gradient de température entre les faces de l'échantillon est élevé. Il s'ensuit une accumulation de la chaleur en surface, provoquant une dégradation plus rapide du matériau.
- ✚ Lorsque des charges sont ajoutées au polymère, la diffusivité thermique augmente, le transfert de chaleur est plus rapide et le gradient de température entre les deux faces de l'échantillon est plus faible. Cette meilleure dissipation de la chaleur retarde la dégradation de l'échantillon et le temps d'ignition.

Les figures 3.16 et 3.17 présentent l'évolution de THR et pHRR en fonction de la diffusivité thermique à 25°C.

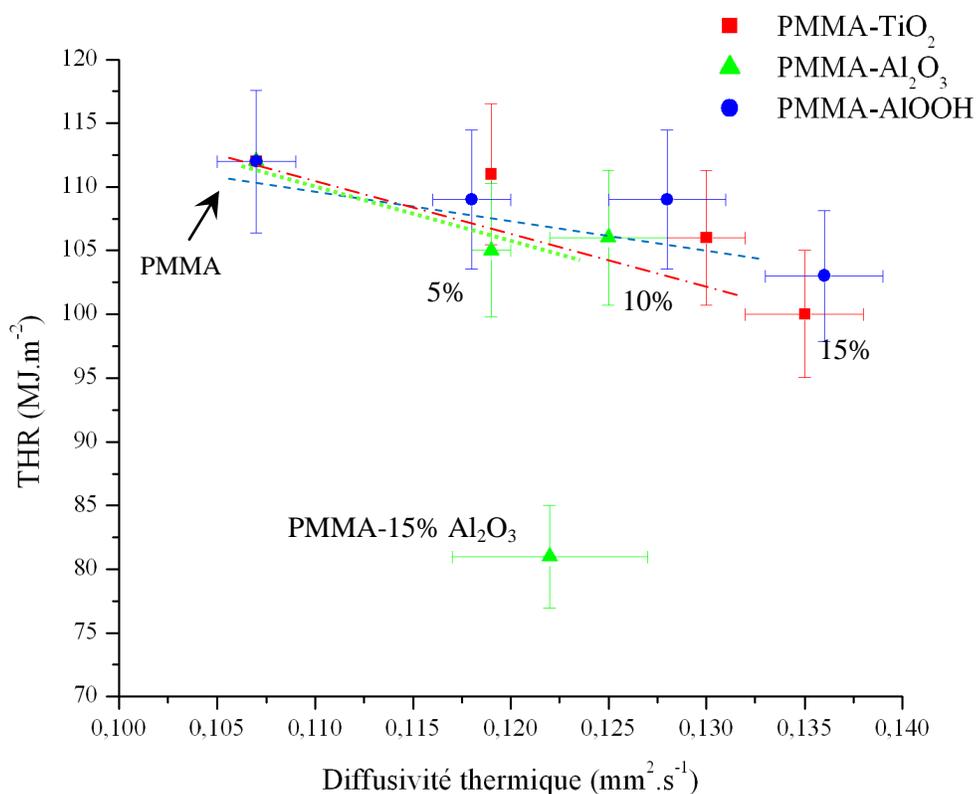


Fig. 3.16 : THR en fonction de la diffusivité thermique à 25°C pour le PMMA et ses nanocomposites associés (PMMA-TiO₂, Al₂O₃ et AlOOH) [1].

D'après la figure 3.16, la chaleur totale dégagée (THR) diminue de manière pratiquement linéaire lorsque la diffusivité thermique croît. De bons coefficients de corrélation linéaires ont été obtenus pour PMMA-TiO₂ et PMMA-AlOOH : respectivement 0,81 et 0,83, indiquant que THR est bien relié à la diffusivité thermique. Pour chaque taux de charge, les données thermiques et de résistance au feu sont assez proches pour les trois types d'oxydes métalliques en tenant compte de l'écart-type, mis à part pour le PMMA contenant 15% de nanoparticules d'alumine. Cette formulation présente en effet les plus faibles valeurs de THR et de diffusivité thermique par rapport aux autres nanocharges étudiées, ce qui signifie que d'autres phénomènes sont à considérer pour expliquer les données obtenues pour cette formulation. La diminution du THR serait par ailleurs attribuable à la réduction de matière polymère.

La même tendance est observée dans la figure 3.17 qui présente l'évolution de pHRR en fonction de la diffusivité thermique relevée à 25°C.

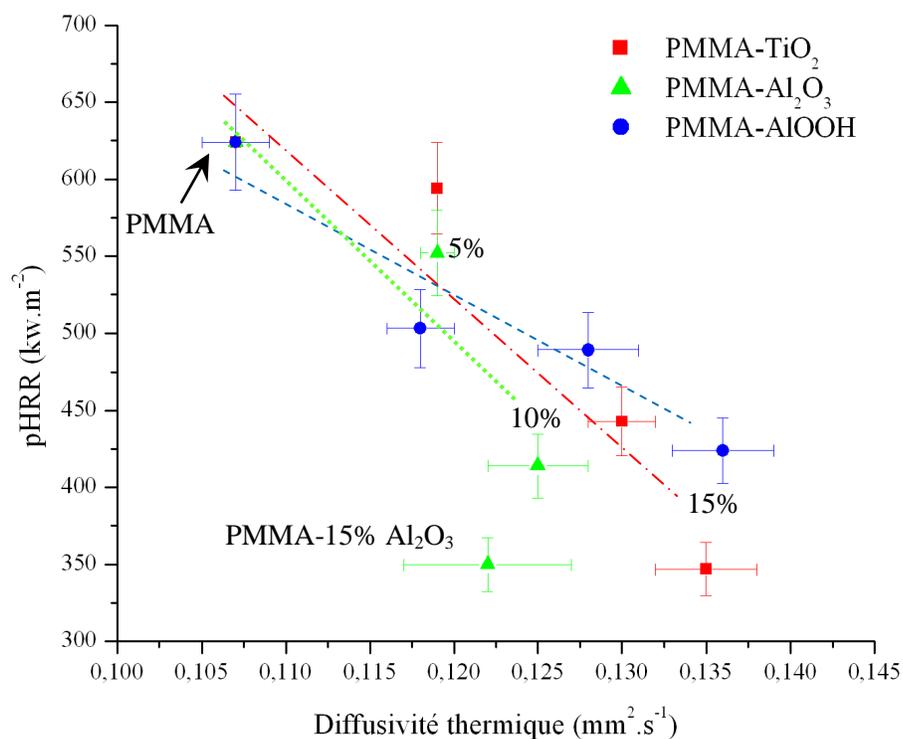


Fig. 3.17 : *pHRR* en fonction de la diffusivité thermique à 25°C pour le PMMA et ses nanocomposites associés (PMMA-TiO₂, Al₂O₃ et AlOOH) [1].

Pour les formulations ayant un taux de charge égal à 15%, la diffusivité thermique et le pHRR atteignent leurs plus basses valeurs, mis à part pour PMMA-15% Al₂O₃ qui possède une valeur de diffusivité thermique similaire à celle de PMMA-10% Al₂O₃, en tenant compte de l'écart-type, tandis que la valeur de pHRR est plus faible à 15% qu'à 10% d'alumine (Fig. 3.17).

Les tendances observées dans les figures 3.16 et 3.17 montrent ainsi que d'autres paramètres entrent en ligne de compte pour expliquer le comportement de cette formulation particulière (PMMA-15% Al₂O₃). L'observation des échantillons après passage au cône calorimètre (Fig. 3.18) permet de mettre en évidence la plus forte capacité de l'alumine à former une couche carbonnée pour un taux de charge de 15% en masse qui proviendrait d'une interaction chimique entre le polymère et l'oxyde métallique.



Fig. 3.18 : Clichés après les tests au cône calorimètre : PMMA-15% TiO_2 (a) [6],
PMMA-15% Al_2O_3 (b) [38] et PMMA-15% $AlOOH$ (c).

pHRR décroît de manière linéaire quel que soit les types de charge (Fig. 3.17). Le coefficient de corrélation linéaire pour PMMA- TiO_2 et $AlOOH$ (respectivement 0,89 et 0,92) indique que l'évolution de pHRR peut également être reliée à celle de la diffusivité thermique. Cette relation n'est pas aussi forte pour PMMA- Al_2O_3 en raison des résultats obtenus à 15%, ce qui confirme le fait que d'autres paramètres sont à prendre en compte pour expliquer le caractère particulier de cette formulation.

THR (Fig. 3.16) et pHRR décroissent linéairement avec α pour tous les nanocomposites à base des oxydes métalliques étudiés (à l'exception des taux élevés d'alumine). Dans le but d'éliminer l'influence de l'effet supplémentaire du charbonnement dans le cas de l'alumine, pHRR est présenté en fonction du débit calorifique moyen (AHRR) qui dépend de THR, dans la figure 3.19.

Le débit calorifique moyen correspond au rapport de la chaleur totale dégagée et du temps de combustion (équation (3.6)).

$$AHRR = \frac{THR}{\text{Temps de combustion}} \quad (3.6)$$

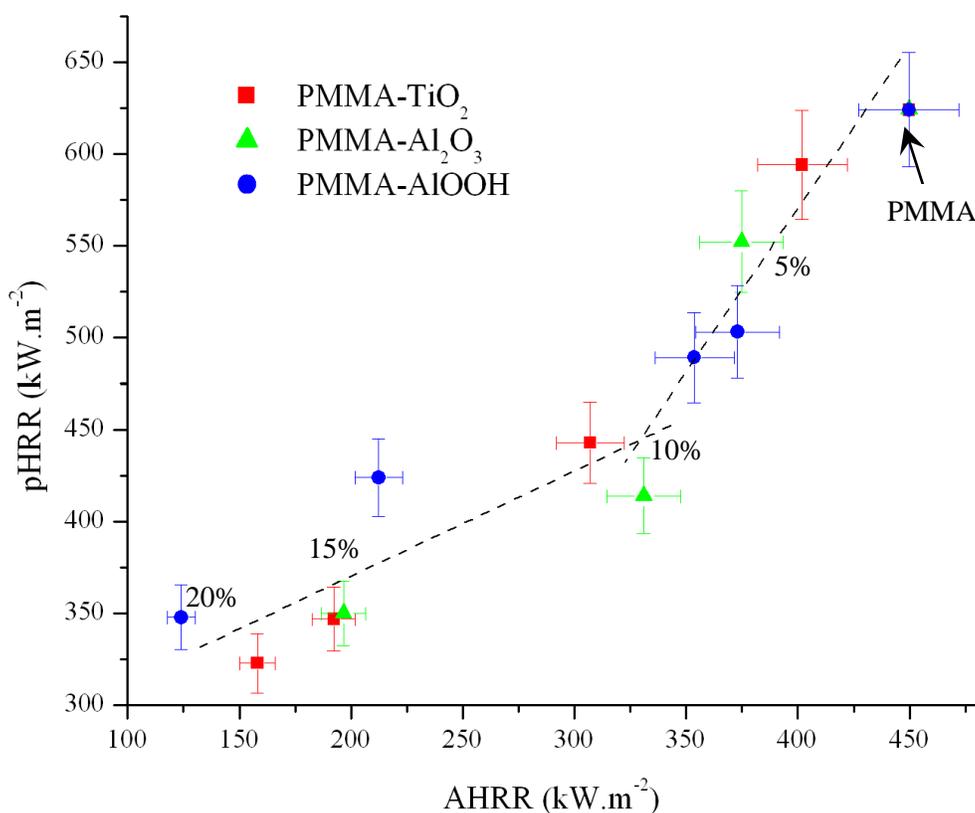


Fig. 3.19 : *pHRR* en fonction d'*AHRR* pour les nanocomposites *PMMA-TiO₂*, *PMMA-Al₂O₃* et *PMMA-AlOOH*.

Une relation bi-linéaire entre *pHRR* et *AHRR* est observée figure 3.19, caractéristique de l'apparition de l'effet barrière à partir de 10% en masse de charges pour tous les oxydes métalliques étudiés. En-dessous de 10% de nanocharges, *pHRR* et *AHRR* augmentent plus rapidement qu'au-delà de 10%. Cela signifie que la vitesse de libération des composés volatils inflammables est moins importante pour les composites contenant 15-20% de nanocharges. Ce comportement a également été observé par Mouritz et coll. [40] pour une large gamme de polymères et certains composites.

III.6 Conclusion du Chapitre 3

Les nanocomposites PMMA-TiO₂, PMMA-Al₂O₃ et PMMA-AlOOH montrent d'intéressantes propriétés de résistance au feu pour le taux le plus élevé de charges. Par ailleurs, l'incorporation de particules nanométriques et submicroniques d'oxydes métalliques provoque une augmentation de la diffusivité thermique. La comparaison de ces deux paramètres donne des informations intéressantes quant à la compréhension des modes d'action des oxydes métalliques. Des relations entre la dégradation thermique et la diffusivité thermique, d'une part, et entre les propriétés de retard au feu et la diffusivité thermique, d'autre part, ont été mises en évidence.

Il a également été montré que l'amélioration de la stabilité thermique et le retard à l'ignition ont pour origine une meilleure dissipation de la chaleur au sein du matériau qui retarde la dégradation. Les analyses par Laser Flash ont montré que le dioxyde de titane dissipe mieux la chaleur que l'alumine et que cette dissipation contribue à l'amélioration de la stabilité thermique du polymère en présence d'oxyde métallique. Cela a été observé malgré le fait que l'alumine ait une surface spécifique deux fois plus importante que le dioxyde de titane. Il a également été relevé que THR et pHRR diminuent linéairement quand la diffusivité thermique augmente et ce, pour les trois oxydes étudiés. Cela nous a permis de mettre en évidence l'effet barrière observable au-delà de 10% de nanocharges dans le PMMA.

Une perspective enrichissante de ce travail serait de pouvoir mesurer la diffusivité thermique des polymères dans leur état fondu, ce qui n'est, à notre connaissance, pas encore possible à l'heure actuelle avec la LFA. Cela permettrait une meilleure étude du transfert de chaleur lorsque ces matériaux sont soumis à un flux calorifique.

Références :

1. B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol, D. Ruch, M. Cochez et V. Toniazzo, *Tentative links between thermal diffusivity and fire-retardant properties in poly(methyl methacrylate)–metal oxide nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95**(7): p. 1183-1193.
2. M. Yang et Y. Dan, *Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)/titanium oxide composite particles*. *Colloid and Polymer Science*, 2005. **284**(3): p. 243-250.
3. R. Hong, J. Qian et J. Cao, *Synthesis and characterization of PMMA grafted ZnO nanoparticles*. *Powder Technology*, 2006. **163**(3): p. 160-168.
4. D. Price, K. Pyrah, T.R. Hull, G.J. Milnes, J.R. Ebdon, B.J. Hunt et P. Joseph, *Flame retardance of poly(methyl methacrylate) modified with phosphorus-containing compounds*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **77**(2): p. 227-233.
5. A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, J.M. Lopez-Cuesta et E. Leroy, *Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)*. *Materials Letters*, 2005. **59**(1): p. 36-39.
6. A. Laachachi, E. Leroy, M. Cochez, M. Ferriol et J.M. Lopez-Cuesta, *Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. **89**(2): p. 344-352.
7. A.V. Shenoy, *Rheology of filled polymer systems*, in *Rheology of filled polymer systems*, A.V. Shenoy - Editeur, Kluwer Academic Publishers : Dordrecht, Boston, London. 1999, p. 16-20.
8. J. Jordan, K. Jacob, R. Tannenbaum, M. Sharaf et I. Jasiuk, *Experimental trends in polymer nanocomposites - a review*. *Materials Science and Engineering A*, 2005. **393**(1-2): p. 1-11.
9. B.J. Ash, D.F. Rogers, C.J. Wiegand, L.S. Schadler, R.W. Siegel, B.C. Benicewicz et T. Apple, *Mechanical properties of Al₂O₃/polymethylmethacrylate nanocomposites*. *Polymer Composites*, 2002. **23**(6): p. 1014-1025.
10. A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, E. Leroy, J.M. Lopez-Cuesta et N. Oget, *Influence of Sb₂O₃ particles as filler on the thermal stability and flammability properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. **85**(1): p. 641-646.

11. S. Zulfiqar et K. Masud, *Thermal degradation of blends of allyl methacrylate–methyl methacrylate copolymers with aluminum isopropoxide*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **78**(2): p. 305-313.
12. C.M. Chan, J. Wu, J.X. Li et Y.K. Cheung, *Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites*. *Polymer*, 2002. **43**(10): p. 2981-2992.
13. D. Gersappe, *Molecular mechanisms of failure in polymer nanocomposites*. *Physical Review Letters*, 2002. **89**(5): p. 058301/1-058301/4.
14. T. Ramanathan, S. Stankovich, D.A. Dikin, H. Liu, H. Shen, S.T. Nguyen et L.C. Brinson, *Graphitic nanofillers in PMMA nanocomposites - An investigation of particle size and dispersion and their influence on nanocomposite properties*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007. **45**(15): p. 2097-2112.
15. D. Ciprari, K. Jacob et R. Tannenbaum, *Characterization of polymer nanocomposite interphase and its impact on mechanical properties*. *Macromolecules*, 2006. **39**(19): p. 6565-6573.
16. R. Tannenbaum, M. Zubris, K. David, D. Ciprari, K. Jacob, I. Jasiuk et N. Dan, *FTIR characterization of the reactive interface of cobalt oxide nanoparticles embedded in polymeric matrices*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(5): p. 2227–2232.
17. N. Cinausero, *Thèse : Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS*, 2008, Montpellier II. p. 126-129.
18. W.N. Dos Santos, P. Mummery et A. Wallwork, *Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique*. *Polymer Testing*, 2005. **24**(5): p. 628-634.
19. *Heat capacity - Heat capacity and calorimetry, heat capacity and the law of conservation of energy - Significance of the high heat capacity of water*. [cité le 18 avril 2011]; Disponible sur : <http://science.jrank.org/pages/3265/Heat-Capacity.html>.
20. R.M. German et S.J. Park, *Mathematical relations in particulate materials processing: ceramics, powder metals, cermets, carbides, hard materials, and minerals*, John Wiley & Sons, Inc.. 2008.
21. G. Droval, *Thèse : Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs électrique et thermique*, 2006, Université de Bretagne Sud. p. 1-186.
22. V.S. Oskotsky et I.A. Smirnov, *The defects in crystals and heat conduction*, Nauka : Leningrad. 1972.
23. A.B. Bashirov et T.D. Shermergor, *Polymer Mechanics*, 1975. **11**(3): p. 474-476.

24. P. Klein, *Thèse : Mise au point d'un nouveau procédé de préparation de mousses de polystyrène. Contribution à l'étude des mécanismes de transfert de chaleur par rayonnement dans les isolants poreux*, 1984, Université de Haute-Alsace. p. 117-147.
25. W.H. Mac Adams, *Transmission de la chaleur*, édition Dunod : Paris. 2001, p. 236-245.
26. D.D.L. Chung, *Materials for thermal conduction*. Applied Thermal Engineering, 2001. **21**(16): p. 1593-1605.
27. R.C. Progelhof, J.L. Throne et R.R. Ruetsch, *Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems: A review*. Polymer Engineering & Science, 1976. **16**(9): p. 615–625.
28. V. Babrauskas et R.D. Peacock, *Heat release rate: The single most important variable in fire hazard*. Fire Safety Journal, 1992. **18**(3): p. 255-272.
29. A. Laachachi, M. Cochez, E. Leroy, P. Gaudon, M. Ferriol et J.M. Lopez-Cuesta, *Effect of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA*. Polymers for Advanced Technologies, 2006. **17**(4): p. 327-334.
30. M. Lewin, *Flame retarding polymer nanocomposites: Synergism, cooperation, antagonism*. Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(3): p. 256-269.
31. M. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition*. Journal of Physical and Chemical Reference Data - Monographs & Supplements, **Monograph No. 9**, 1998.
32. J.F. Shackelford et W. Alexander, *Materials Science and Engineering Handbook*, J.F. Shackelford et W. Alexander - Editeurs, CRC Press LLC : Boca Raton, London, New York, Washington D.C.. 2001.
33. S.A.J. Jahromi, M.M. AliPour et A. Beirami, *Failure analysis of 101-C ammonia plant heat exchanger*. Engineering Failure Analysis, 2003. **10**(4): p. 405-421.
34. S. Bourbigot, F. Samyn, T. Turf et S. Duquesne, *Nanomorphology and reaction to fire of polyurethane and polyamide nanocomposites containing flame retardants*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(3): p. 320-326.
35. J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris Jr., E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton et S.H. Phillips, *Flammability properties of polymer - layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(7): p. 1866–1873.
36. J.W. Gilman, *Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites*. Applied Clay Science, 1999. **15**(1-2): p. 31-49.

38. A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, J.M. Lopez-Cuesta et D. Ruch, *A comparison of the role of bœhmite (AlOOH) and alumina (Al₂O₃) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(9): p. 1373-1378.
39. T. Kashiwagi, F. Du, K.I. Winey, K.M. Groth, J.R. Shields, S.P. Bellayer, H. Kim et J.F. Douglas, *Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration*. *Polymer*, 2005. **46**(2): p. 471-481.
40. A. Mouritz, Z. Mathys et A. Gibson, *Heat release of polymer composites in fire*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006. **37**(7): p. 1040-1054.

Chapitre 4

Combinaison des oxydes métalliques avec des retardateurs de flammes phosphorés et azotés

IV.1 Etude du système ternaire APP/MPP/oxyde métallique dans le PMMA

IV.1.1 Morphologie des systèmes ternaires dans le PMMA

IV.1.2 Etudes des propriétés thermiques

IV.1.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

IV.1.2.2 Diffusivité thermique

IV.1.3 Etude du comportement au feu

IV.1.3.1 Cône calorimètre

IV.1.3.2 Microcalorimètre de combustion (PCFC)

IV.1.4 Optimisation du système ternaire

IV.2 Compréhension des modes d'action des composants du système ternaire

IV.2.1 Analyse des résidus (phase condensée)

IV.2.1.1 Morphologie des résidus

IV.2.1.2 Structure chimique des résidus

IV.2.2 Analyse de la phase gazeuse

IV.2.3 Bilan des modes d'action

IV.3 Conclusion du Chapitre 4

Références

Les nanoparticules d'oxydes métalliques sont connues pour améliorer la stabilité thermique des polymères [1, 2]. Elles permettent également d'améliorer la résistance au feu [3, 4]. Ces constatations ont conduit Laachachi et coll. [5] à combiner des nanoparticules d'alumine et le retardateur de flammes Exolit AP752 de Clariant au poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), pour bénéficier à la fois de l'amélioration de la stabilité thermique conférée par l'oxyde métallique et du comportement intumescent des polyphosphates d'ammonium et de mélamine (APP et MPP) contenus dans l'Exolit AP752. L'association de ces trois composants a conduit à un effet de synergie sur la résistance au feu.

Nous avons ainsi substitué une partie des oxydes métalliques, étudiés dans le Chapitre 3, par deux retardateurs de flammes (RF) phosphorés et azotés, l'APP et le MPP. Dans ce chapitre, trois oxydes métalliques de tailles nanométriques et submicroniques (le dioxyde de titane, l'alumine et la bœhmite) sont comparés dans le système ternaire (APP/MPP/oxyde métallique) à matrice PMMA, d'un point de vue de la stabilité thermique et du comportement au feu. La proportion des trois composants de ce système a été optimisée à l'aide d'un plan d'expériences pour déterminer la ou les formulations présentant les meilleures propriétés de résistance au feu. Enfin, l'analyse des résidus obtenus et des gaz émis au cours de la pyrolyse des échantillons a permis de proposer des mécanismes intervenant lors de la dégradation de ces systèmes ternaires.

IV.1 Etude du système ternaire APP/MPP/oxyde métallique dans le PMMA

Le Tableau 4.1 présente les formulations étudiées. La matrice employée est le PMMA et les additifs sont le polyphosphate d'ammonium (APP), le polyphosphate de mélamine (MPP) et trois oxydes, pour former au final trois systèmes ternaires. Les oxydes métalliques étudiés sont le dioxyde de titane (TiO_2), l'alumine (Al_2O_3) et la bœhmite (AlOOH). Le taux de charge total est de 15% en masse par rapport au polymère.

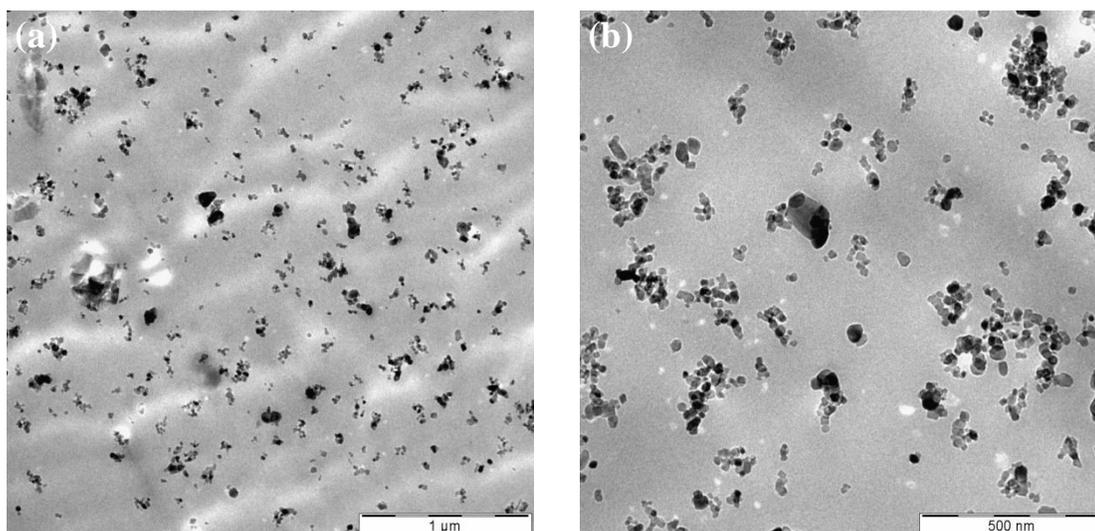
Tableau 4.1 : Formulations de base des systèmes ternaires.

Formulation	APP	MPP	oxyde
PMMA	0	0	0
PMMA-15% APP	1	0	0
PMMA-15% MPP	0	1	0
PMMA-15% oxyde	0	0	1
PMMA-7,5% APP/7,5% MPP	1/2	1/2	0
PMMA-7,5% APP/7,5% oxyde	1/2	0	1/2
PMMA-7,5% MPP/7,5% oxyde	0	1/2	1/2
PMMA-5% APP/5%MPP/5% oxyde	1/3	1/3	1/3

Les propriétés thermiques et de résistance au feu ont été mesurées sur ces formulations.

IV.1.1 Morphologie des systèmes ternaires dans le PMMA

La dispersion et la distribution des oxydes métalliques et des composés phosphorés dans la matrice PMMA ont été observées par microscopie électronique en transmission (MET). Les clichés MET sont présentés aux figures 4.1, 4.2 et 4.3 pour les trois systèmes à $\times 5000$, $\times 10000$, $\times 16000$ et $\times 25000$.



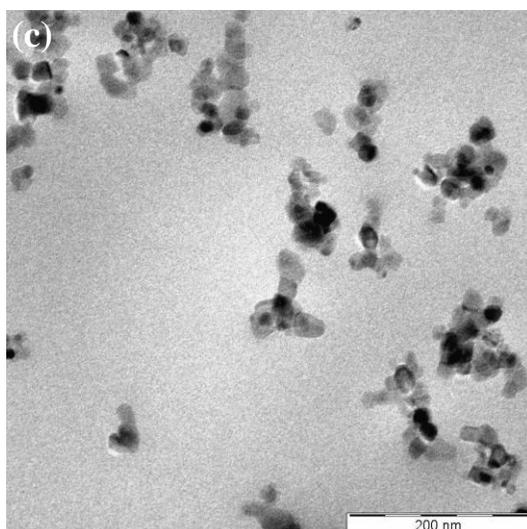


Fig. 4.1 : Clichés MET de PMMA-5%APP/5%MPP/5%TiO₂ à $\times 5000$ (a), $\times 10000$ (b) et $\times 25000$ (c).

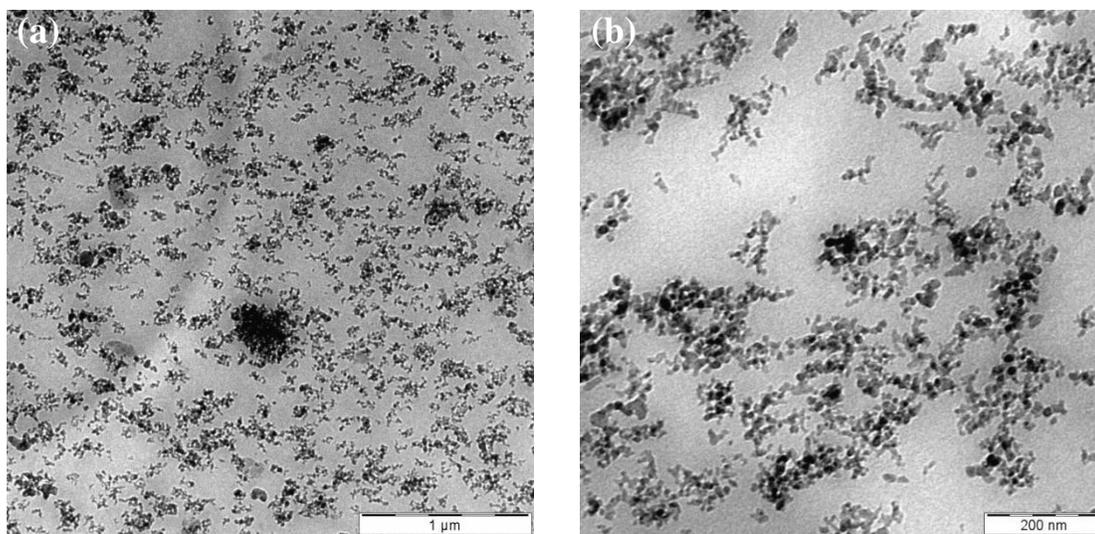


Fig. 4.2 : Clichés MET de PMMA-5%APP/5%MPP/5%Al₂O₃ à $\times 5000$ (a) et $\times 16000$ (b).

Dans les figures 4.1 et 4.2, il est difficile de différencier les oxydes métalliques des composés phosphorés. Néanmoins, il est possible d'en déduire que la présence des retardateurs de flammes phosphorés n'influence pas de manière négative la dispersion des nanoparticules d'oxydes métalliques : pour ces deux systèmes ternaires, la dispersion et la distribution des additifs sont bonnes.

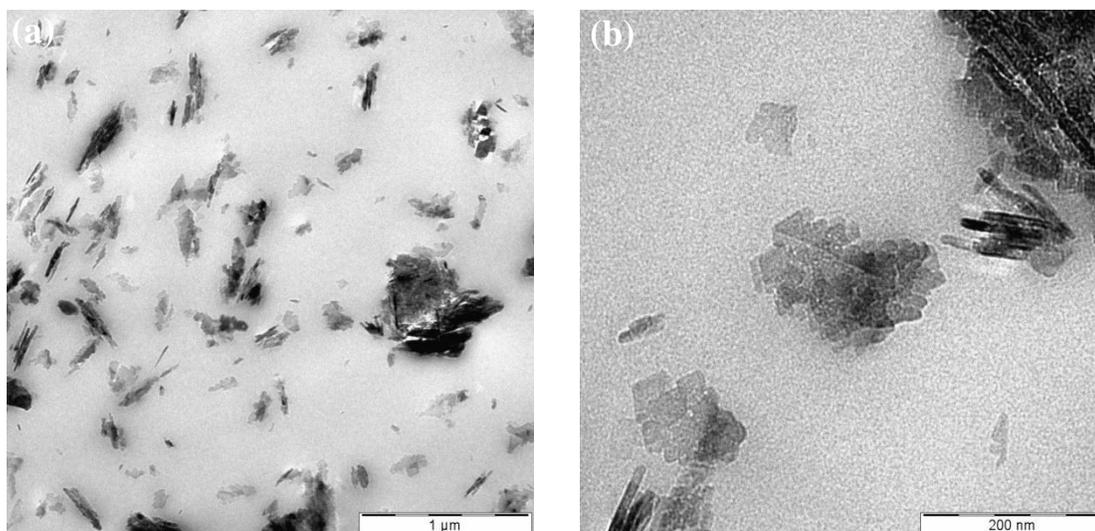


Fig. 4.3 : Clichés MET de PMMA-5%APP/5%MPP/5%AlOOH à $\times 5000$ (a) et $\times 16000$ (b).

La boémite est distinguable de l'APP et du MPP (Fig. 4.3), car elle possède une structure en forme de bâtonnets. Dans ce cas également, la dispersion et la distribution sont relativement bonnes.

IV.1.2 Etudes des propriétés thermiques

IV.1.2.1 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur les trois systèmes ternaires de la température ambiante à 900°C, avec une vitesse de montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous air et sous atmosphère inerte (N_2). Les courbes obtenues sont présentées dans la figure 4.4.

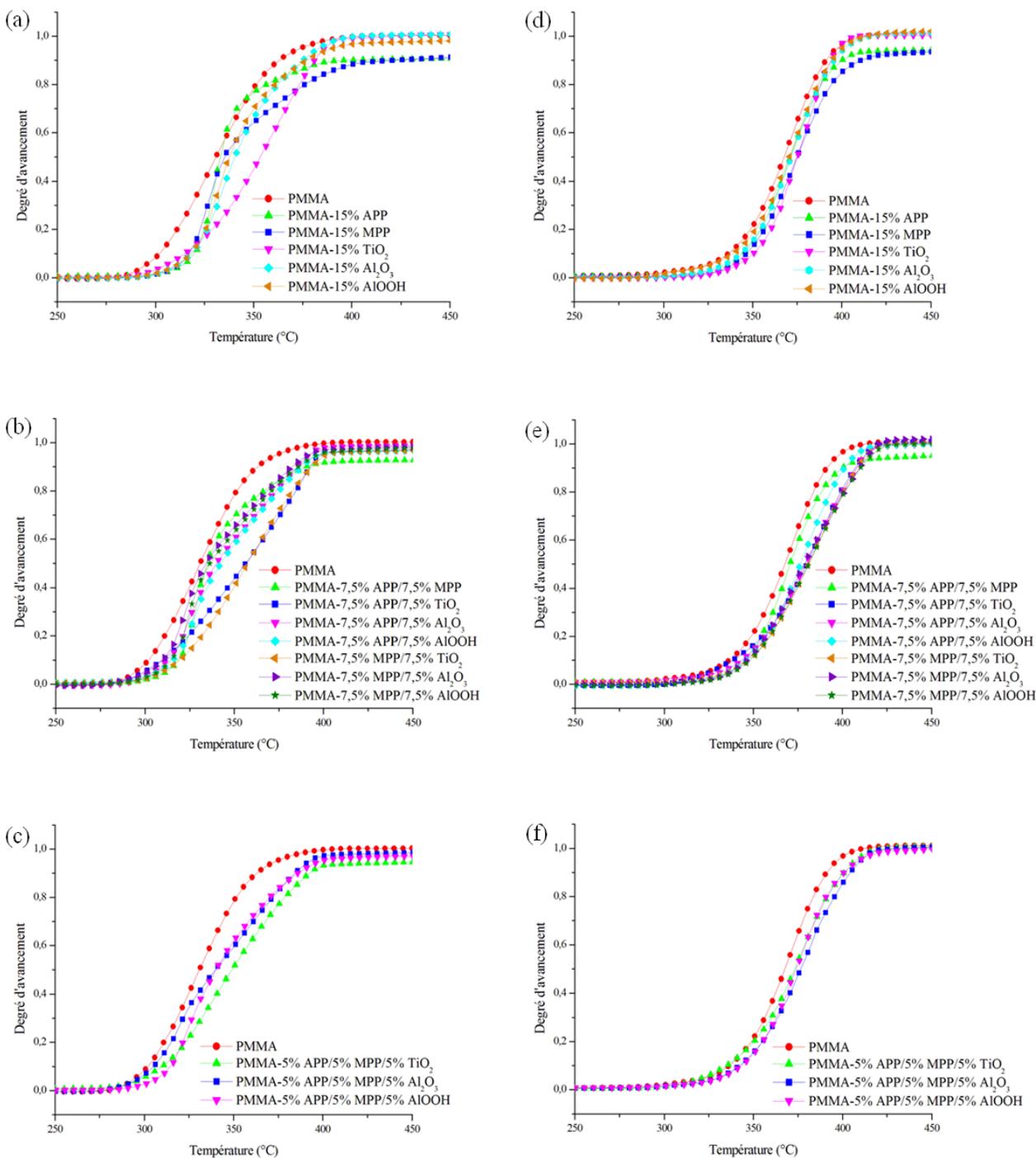


Fig. 4.4 : Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) du PMMA et des systèmes PMMA-APP/MPP/TiO₂, PMMA-APP/MPP/Al₂O₃ et PMMA-APP/MPP/AlOOH sous air (a-c) et sous azote (d-f).

Le Tableau 4.2 présente les températures de début de dégradation ($T_{0,1}$: température à un degré d'avancement de 0,1) et les températures à un degré d'avancement de 0,5 ($T_{0,5}$) du PMMA, de PMMA-APP/MPP/TiO₂, PMMA-APP/MPP/Al₂O₃ et PMMA-APP/MPP/AlOOH.

Tableau 4.2 : Températures à des degrés d'avancement de 0,1 et 0,5 ($T_{0,1}$ et $T_{0,5}$) pour les systèmes PMMA-APP/MPP/TiO₂, PMMA-APP/MPP/Al₂O₃ et PMMA-APP/MPP/AlOOH sous air et sous azote (vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹).

	Sous air		Sous azote	
	$T_{0,1}$ (°C)	$T_{0,5}$ (°C)	$T_{0,1}$ (°C)	$T_{0,5}$ (°C)
PMMA	302	331	337	368
PMMA-15% APP	320	333	346	371
PMMA-15% MPP	317	335	345	375
PMMA-15% TiO ₂	315	356	351	375
PMMA-15% Al ₂ O ₃	318	341	343	371
PMMA-15% AlOOH	318	338	339	371
PMMA-7,5% APP/7,5% MPP	318	335	345	371
PMMA-7,5% APP/7,5% TiO ₂	310	358	339	380
PMMA-7,5% APP/7,5% Al ₂ O ₃	313	340	343	380
PMMA-7,5% APP/7,5% AlOOH	315	342	346	377
PMMA-7,5% MPP/7,5% TiO ₂	319	357	348	381
PMMA-7,5% MPP/7,5% Al ₂ O ₃	310	335	346	379
PMMA-7,5% MPP/7,5% AlOOH	314	336	348	381
PMMA-5% APP/5% MPP/5% TiO ₂	310	349	335	373
PMMA-5% APP/5% MPP/5% Al ₂ O ₃	305	340	342	377
PMMA-5% APP/5% MPP/5% AlOOH	315	340	343	374

D'après la figure 4.4, toutes les courbes sont décalées vers des températures plus élevées par rapport au PMMA, quelle que soit la nature de l'atmosphère sous laquelle sont réalisés les tests.

Lorsqu'elles sont incorporées à hauteur de 15% en masse dans le PMMA, les particules d'oxydes métalliques retardent le début de la dégradation ($T_{0,1}$) jusqu'à 16°C sous air et jusqu'à 14°C sous

stabilité thermique sous air et sous azote (Fig. 4.4b, e), car le polyphosphate de mélamine tout comme le polyphosphate d'ammonium se décomposent pour donner de l'acide phosphorique. Mais la couche carbonée (appelée char) qui se développe alors, suite à la réaction entre l'acide polyphosphorique et le polymère, protège le matériau de la chaleur, des flammes et de l'oxygène et empêche le dégagement de gaz contenant des radicaux.

Au contraire, la substitution d'une partie de l'APP ou du MPP par un oxyde métallique a conduit à une augmentation de la stabilité thermique. En effet, une augmentation allant jusqu'à 26°C a été mesurée pour les formulations contenant des oxydes métalliques (Tableau 4.2). Ainsi, la substitution d'une partie des polyphosphates par du dioxyde de titane permet une amélioration de ce paramètre de respectivement 27°C et 26°C pour PMMA-7,5%APP/7,5%TiO₂ et pour PMMA-7,5%MPP/7,5%TiO₂ sous air, par rapport au PMMA. Sous atmosphère inerte, ces deux formulations présentent aussi les T_{0,5} les plus élevées avec une augmentation respective de 12°C et 13°C.

Les nanoparticules d'oxydes métalliques diminuent la mobilité des chaînes polymères, ce qui contribue à une augmentation de la viscosité des nanocomposites. L'augmentation de la viscosité retarde la libération des gaz de dégradation. Les oxydes métalliques renforcent de ce fait l'effet barrière protectrice du matériau. D'après le Tableau 4.2, l'alumine et la bœhmite seules ou associées à l'APP et/ou au MPP participent également à l'augmentation de T_{0,5} sous les deux types d'atmosphères. En outre, la formulation PMMA-5%APP/5%MPP/5%Al₂O₃ a montré l'existence d'un effet catalytique au début de sa dégradation en présence d'oxygène.

IV.1.2.2 Diffusivité thermique

La dégradation thermique étant reliée à la diffusivité thermique (voir Chapitre 3) pour le PMMA contenant des oxydes métalliques nanométriques et submicroniques, cela nous a également conduits à mesurer la diffusivité thermique pour les trois systèmes ternaires étudiés. La figure 4.5 présente les résultats obtenus.

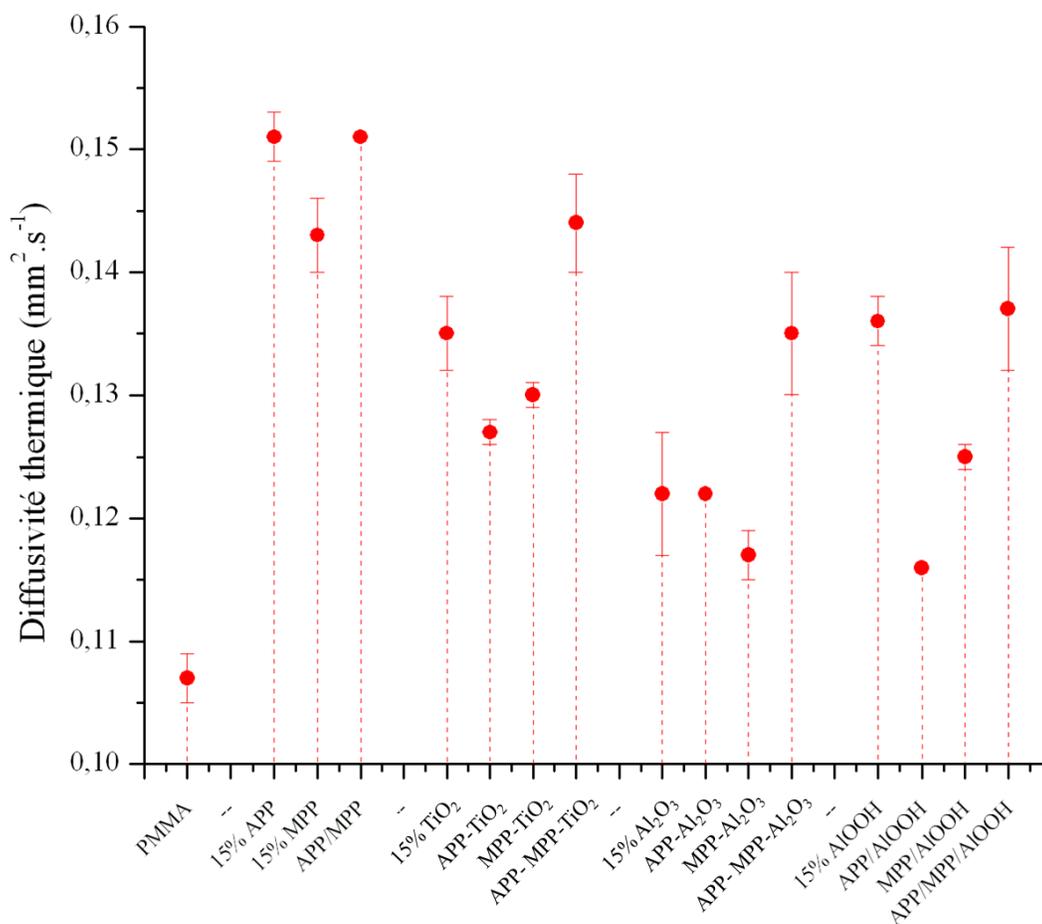


Fig. 4.5 : Diffusivité thermique de la PMMA et des formulations des trois systèmes ternaires PMMA-(APP/MPP/oxyde métallique).

L'ajout d'additifs (APP, MPP et oxyde métallique) au PMMA entraîne une augmentation de la diffusivité thermique. Les formulations contenant 15% de polyphosphates (APP, MPP) possèdent les diffusivités thermiques les plus élevées de l'ensemble des mélanges étudiés : respectivement $0,151 \pm 0,002 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$, $0,143 \pm 0,003 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ et $0,151 \pm 0 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ pour PMMA-15%APP, PMMA-15%MPP et PMMA-7,5%APP/7,5%MPP par rapport à $0,107 \pm 0,002 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ pour le PMMA. Une diffusivité thermique plus élevée signifie que le matériau dissipe mieux la chaleur. En ce qui concerne les formulations à base d'oxydes métalliques, celles contenant le dioxyde de titane présentent les diffusivités thermiques les plus élevées, suivies du système contenant de la boémite et enfin du système à base d'alumine. De manière générale, dans les systèmes ternaires à base d'oxydes métalliques nanométriques et submicroniques, les formulations contenant des proportions égales en APP, MPP et oxyde métallique possèdent les valeurs les plus élevées : PMMA-

5% APP/5% MPP/5% TiO₂, PMMA-5% APP/5% MPP/5% Al₂O₃ et PMMA-5% APP/5% MPP/5% AlOOH ont des diffusivités thermiques respectivement égales à $0,144 \pm 0,004 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $0,135 \pm 0,005 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $0,137 \pm 0,005 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. PMMA-15% AlOOH présente également une valeur proche de ces trois mélanges.

IV.1.3 Etude du comportement au feu

IV.1.3.1 Cône calorimètre

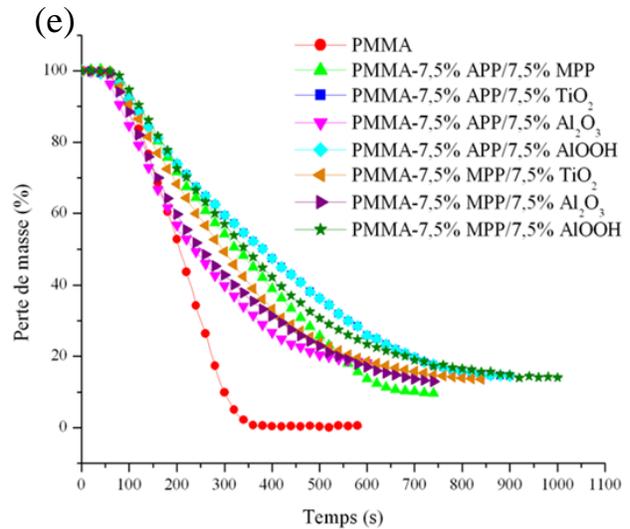
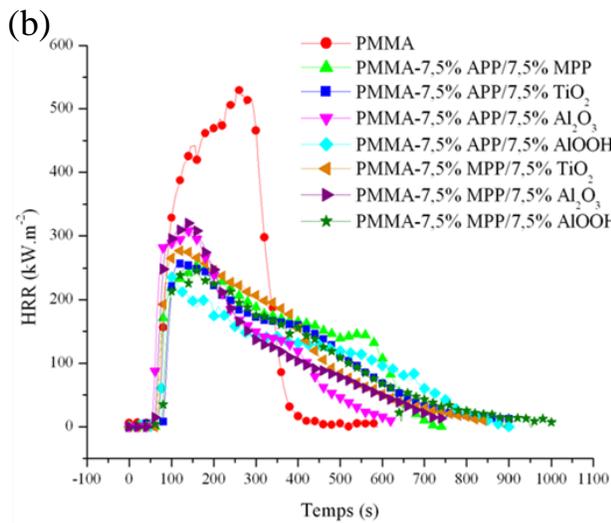
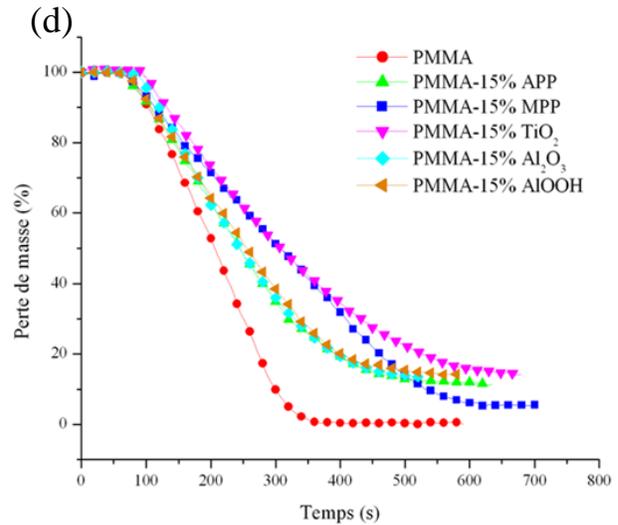
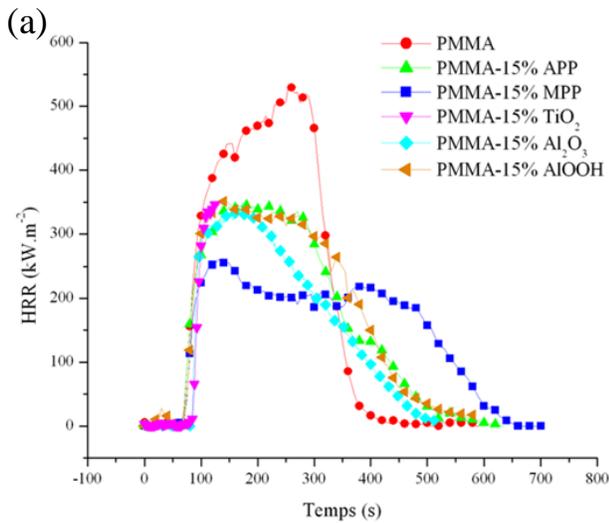
Le comportement au feu des systèmes PMMA-APP/MPP/TiO₂, PMMA-APP/MPP/Al₂O₃ et PMMA-APP/MPP/AlOOH a été étudié sous un flux incident de $35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$. Le Tableau 4.3 présente les principales données obtenues (écart-type de 5%).

Tableau 4.3 : Données obtenues avec le cône calorimètre pour les systèmes PMMA-APP/MPP/TiO₂, PMMA-APP/MPP/Al₂O₃ et PMMA-APP/MPP/AlOOH.

	TTI(s)	TOF(s)	Temps de combustion (s)	pHRR (kW.m ⁻²)	Diminution du pHRR (%)	Indice de performance au feu (FPI) (s.m ² .kW ⁻¹)	THR (MJ.m ⁻²)	Résidus (%)	TCOR (g.kg ⁻¹)
PMMA	62	339	337	533	/	0,116	117	0	7
PMMA-15% APP	63	560	497	345	35	0,183	100	12	10
PMMA-15% MPP	67	675	608	260	51	0,258	99	6	21
PMMA-15% TiO ₂	88	608	520	347	35	0,254	100	15	10
PMMA-15% Al ₂ O ₃	88	500	412	350	34	0,251	81	14	14
PMMA-15% AlOOH	67	501	434	351	34	0,191	104	14	14
PMMA-7,5% APP/7,5% MPP	58	710	652	255	52	0,227	103	10	7
PMMA-7,5% APP/7,5% TiO ₂	75	906	831	257	52	0,292	93	16	18
PMMA-7,5% APP/7,5% Al ₂ O ₃	58	643	595	309	42	0,155	80	17	19
PMMA-7,5% APP/7,5% AlOOH	65	836	771	236	56	0,275	92	14	14
PMMA-7,5% MPP/7,5% TiO ₂	59	775	716	278	48	0,212	99	11	13
PMMA-7,5% MPP/7,5% Al ₂ O ₃	61	693	642	315	41	0,162	89	14	15
PMMA-7,5% MPP/7,5% AlOOH	72	900	828	251	53	0,287	98	12	11
PMMA-5% APP/5% MPP/5% TiO ₂	65	935	770	271	49	0,240	99	11	10
PMMA-5% APP/5% MPP/5% Al ₂ O ₃	58	613	565	332	38	0,145	88	12	16
PMMA-5% APP/5% MPP/5% AlOOH	71	939	868	226	58	0,314	95	8	8

Dans le Tableau 4.3, le temps de combustion correspond à la différence entre le temps d'extinction (TOF) et le temps d'ignition (TTI). La diminution du pic de débit calorifique (pHRR) est le pourcentage de diminution du pHRR par rapport au pHRR du PMMA. L'indice de performance au feu (FPI) est le rapport de TTI et de pHRR.

Les données présentées dans le Tableau 4.3, montrent que la chaleur totale libérée (THR) diminue par rapport au PMMA pour tous les mélanges. L'ignition a été retardée pour le PMMA mélangé avec les oxydes métalliques. PMMA-7,5% APP/7,5% TiO₂, PMMA-7,5% MPP/7,5% AlOOH et PMMA-5% APP/5% MPP/5% AlOOH présentent les temps de combustion les plus longs et une augmentation de TTI par rapport au polymère pur. La figure 4.6 présente le débit calorifique (HRR) et la perte de masse en fonction du temps pour les trois systèmes ternaires, sous un flux de chaleur de 35 kW.m⁻².



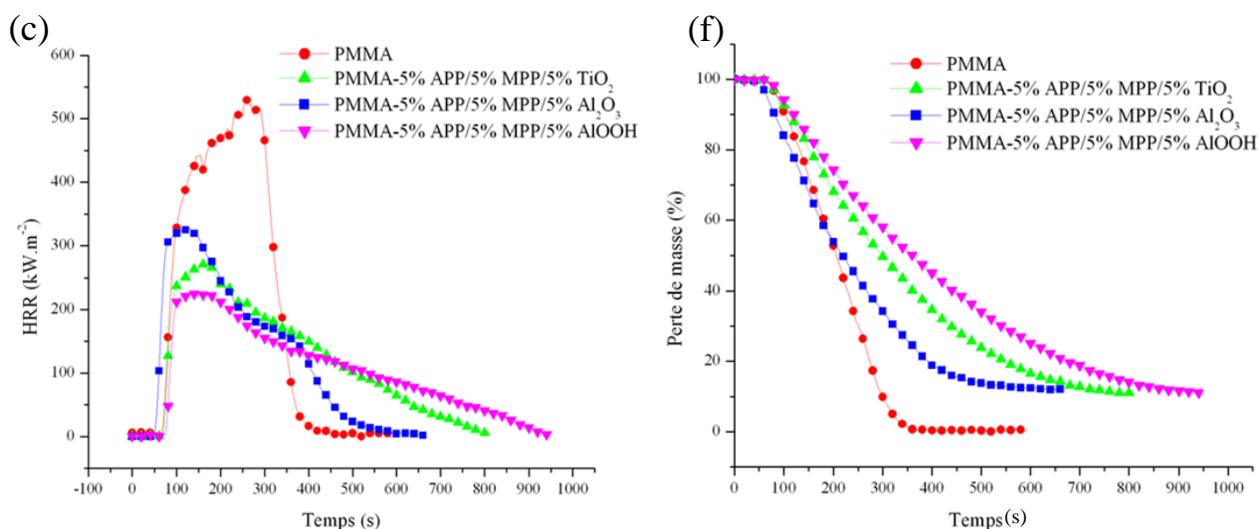


Fig. 4.6 : Débit calorifique (HRR) (a-c) et perte de masse (d-f) en fonction du temps pour les trois systèmes ternaires sous un flux de chaleur de 35 kW.m^{-2} .

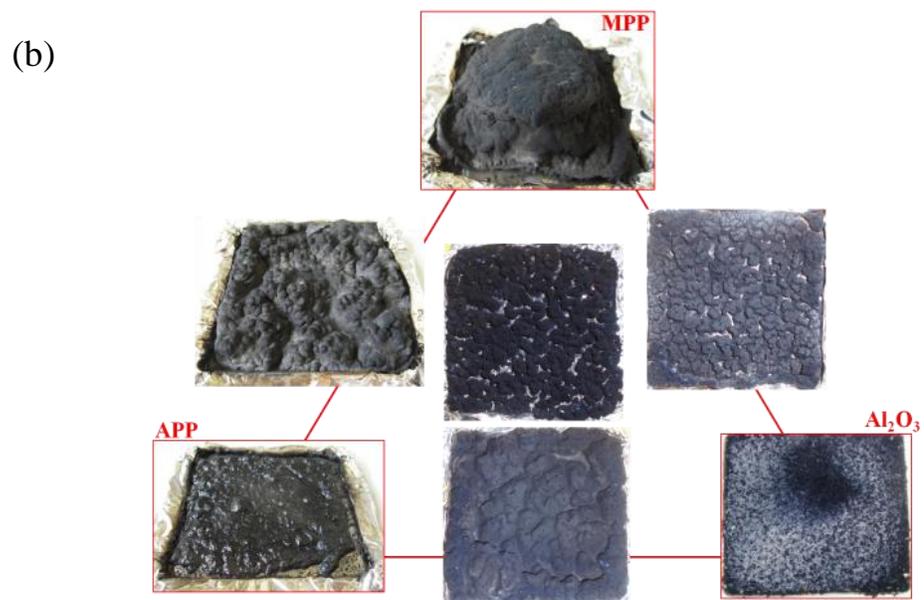
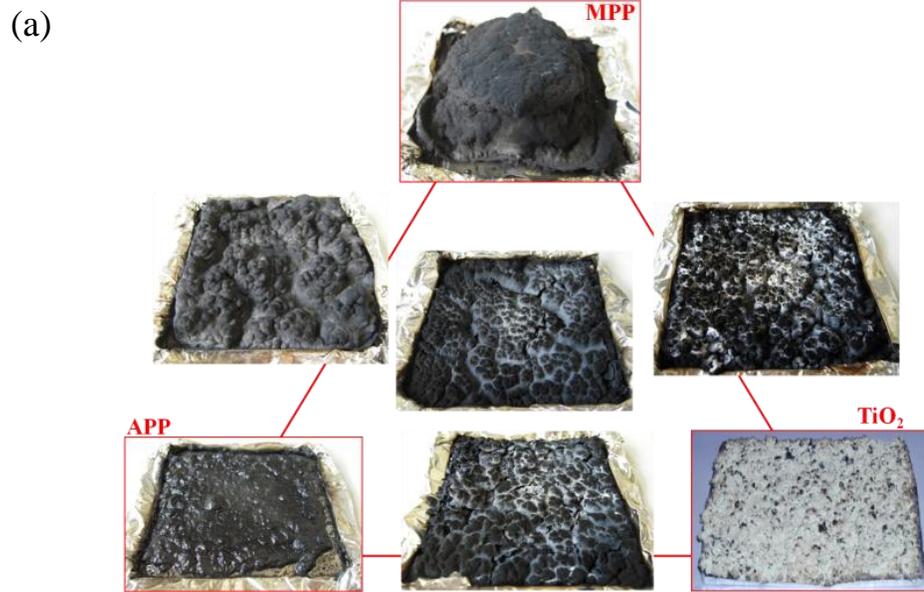
L'ajout de polyphosphate de mélamine au PMMA conduit à une diminution significative de pHRR (51% en comparaison avec le PMMA) comme le montrent le Tableau 4.3 et la figure 4.6a. D'après la bibliographie [8], le MPP se décompose endothermiquement au-dessus de 350°C , agissant comme un puits de chaleur pour refroidir le polymère. L'acide phosphorique libéré réagit avec le polymère pour former un char qui protège le polymère de la chaleur des flammes et de l'oxygène. Cette barrière entrave également le dégagement de radicaux libres et de gaz combustibles dans la phase gazeuse. Simultanément, les espèces azotées (ammoniac) libérées au cours de la dégradation de la mélamine font gonfler le char ce qui augmente l'effet de protection du polymère. L'ammoniac a aussi pour effet de diluer les radicaux et les gaz inflammables, ralentissant la dégradation [8]. Le mode d'action du MPP explique donc l'amélioration, c'est-à-dire la diminution de pHRR observée dans le cadre de notre étude sur le PMMA. A titre de comparaison, le MPP s'est révélé être plus efficace que l'APP avec des diminutions de pHRR de respectivement 51% et 35%. Cela est dû au fait que le dégagement d'ammoniac de l'APP est plus faible que celui de MPP.

Contrairement au système PMMA-oxyde métallique présenté au Chapitre 3, lorsque les oxydes métalliques sont associés aux polyphosphates, il n'est pas possible de mettre en évidence de relation entre la diffusivité thermique et certaines propriétés de retard au feu. En effet, PMMA-15%MPP présente un pHRR égal à 160 kW.m^{-2} et une diffusivité thermique de $0,143 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$, PMMA-

15%TiO₂ possède un pHRR égal à 347 kW.m⁻² et une diffusivité thermique de 0,135 mm².s⁻¹ et la combinaison de MPP et de TiO₂ donne un pHRR égal à 278 kW.m⁻² et une diffusivité thermique égale à 0,130 mm².s⁻¹. Le fait d'associer plusieurs additifs constitue donc une limite de la diffusivité thermique pour expliquer certains comportements au feu.

La combinaison des retardateurs de flammes phosphorés avec le dioxyde de titane, l'alumine et la bœhmite entraîne la diminution de pHRR (Tableau 4.3). Les pHRR les plus bas ont été relevés pour PMMA-15%MPP (réduction de 51%), PMMA-7,5%APP/7,5%MPP (52%), PMMA-7,5%APP/7,5%TiO₂ (52%) et pour du PMMA contenant de l'AlOOH combiné avec de l'APP et/ou du MPP (53 à 58%). De manière générale, le système ternaire contenant de la bœhmite montre les meilleurs résultats. Cette amélioration est aussi visible sur la vitesse de perte de masse (Fig. 4.6e, f) qui est plus faible pour les formulations contenant la bœhmite. Le ralentissement de la vitesse de perte de masse est issu de la modification de la cinétique de la dégradation du polymère qui a pu être associée à la croissance du temps de combustion du polymère. La combinaison du MPP avec AlOOH conduit à une réduction de pHRR de 53%, tandis que 15% en masse de bœhmite conduit à une réduction de seulement 34% de pHRR et 15% de MPP conduit à 51% de réduction de pHRR. De ce fait, un effet de synergie pour pHRR existe lorsque MPP et AlOOH sont combinés. La synergie la plus notable a été rapportée entre APP et AlOOH, car 15% d'APP conduit à une diminution de 35% de pHRR et 15% d'AlOOH à une diminution de 34%, mais leur combinaison provoque une chute de 56% de pHRR. Une synergie a également lieu lorsque APP, MPP et AlOOH sont combinés et la diminution la plus importante de pHRR est relevée pour cette formulation (58% soit pHRR = 226 kW.m⁻²). Ainsi, PMMA-5%APP/5%MPP/5%AlOOH est la meilleure formulation en ce qui concerne les propriétés de résistance au feu et elle possède en particulier l'indice de performance au feu le plus élevé.

La figure 4.7 présente les photographies des résidus obtenus après les tests au cône calorimètre, pour les trois systèmes ternaires.



(c)

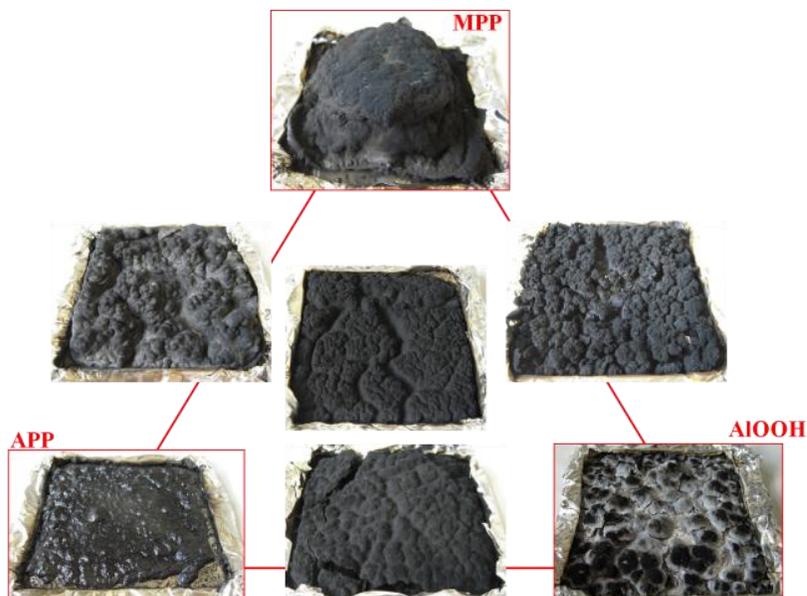


Fig. 4.7 : Résidus de PMMA-APP/MPP/TiO₂ (a), PMMA-APP/MPP/Al₂O₃ (b) et PMMA-APP/MPP/AlOOH (c) [5] après passage au cône calorimètre.

Sur les photographies des résidus de la Fig.4.7, il est visible que PMMA-15%MPP est l'échantillon présentant l'effet d'intumescence le plus important, en raison du dégagement d'ammoniac, ce qui protège le matériau des flammes, de la chaleur et de l'oxygène [9]. Les résidus du système ternaire à base d'alumine (Fig. 4.7b) n'étant pas continus (le support en aluminium est visible en arrière-plan), cela pourrait expliquer les moins bons résultats du comportement au feu des formulations qui lui sont associées.

IV.1.3.2 Microcalorimètre de combustion (PCFC)

Les RF pouvant agir par voie chimique, physique ou les deux simultanément, la complémentarité entre le microcalorimètre de combustion (PCFC) et le cône calorimètre nous a permis de déterminer le mode d'action dominant des retardateurs de flammes. En effet, la PCFC ne permet pas de détecter certains effets physiques tels que l'effet barrière ou l'intumescence, car les échantillons employés sont de l'ordre du milligramme. Cette technique détecte principalement des mécanismes ayant lieu par voie chimique, car les gaz dégagés après pyrolyse sont soumis à une combustion complète, alors que le cône calorimètre prend en compte les mécanismes ayant lieu par voie

chimique et physique. De ce fait, la diminution du pHRR mesuré au cône calorimètre devrait être égale ou supérieure à la diminution du pHRR mesuré en PCFC.

R1 correspond au rapport du pHRR en PCFC du PMMA chargé et du pHRR en PCFC du PMMA pur. R2 correspond au rapport du pHRR au cône calorimètre du PMMA chargé et du pHRR au cône calorimètre du PMMA pur. La figure 4.8 présentant R1 en fonction de R2 permet de confirmer que la diminution du pHRR en cône calorimétrie est toujours plus élevée qu'en PCFC, car toutes les formulations se situent au-dessus de la droite où $R1=R2$ [10].

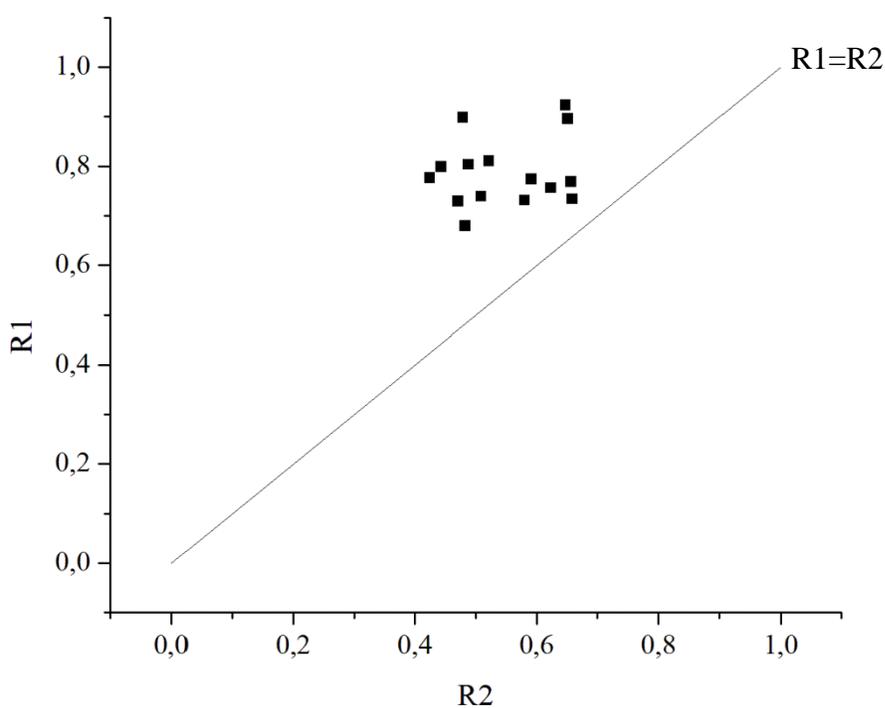


Fig.4.8 : R1 en fonction de R2 pour les trois systèmes ternaires PMMA-(APP/MPP/oxyde métallique).

Le Tableau 4.4 présente les valeurs de pHRR mesurées par PCFC et au cône calorimètre.

Tableau 4.4 : Comparaison de pHRR obtenu par cône calorimétrie et PCFC.

	PCFC		Cône calorimètre			
	pHRR ($W \cdot g^{-1}$)	Diminution de pHRR (%)	pHRR ($kW \cdot m^{-2}$)	Diminution de pHRR (%)	Processus chimiques (%)	Processus physiques (%)
PMMA	402	/	533	/	/	/
PMMA-15%APP	371	8	345	35	23	77
PMMA-15%MPP	323	20	260	51	39	61
PMMA-15%TiO ₂	360	10	347	35	29	71
PMMA-15%Al ₂ O ₃	309	23	350	34	68	32
PMMA-15%AlOOH	295	27	351	34	79	21
PMMA-7,5%APP/7,5%MPP	361	10	255	52	19	81
PMMA-7,5%APP/7,5%TiO ₂	273	32	257	52	62	38
PMMA-7,5%APP/7,5%Al ₂ O ₃	294	27	309	42	64	36
PMMA-7,5%APP/7,5%AlOOH	321	20	236	56	36	64
PMMA-7,5%MPP/7,5%TiO ₂	326	19	278	48	40	60
PMMA-7,5%MPP/7,5%Al ₂ O ₃	311	23	315	41	56	44
PMMA-7,5%MPP/7,5%AlOOH	293	27	251	53	51	49
PMMA-5%APP/5%MPP/5%TiO ₂	297	26	271	49	53	47
PMMA-5%APP/5%MPP/5%Al ₂ O ₃	304	24	332	38	63	37
PMMA-5%APP/5%MPP/5%AlOOH	312	22	226	58	38	62

Le pourcentage de diminution de pHRR a ensuite été déduit, par rapport au PMMA, pour les deux techniques. La diminution de pHRR mesurée par cône calorimètre englobe les processus chimiques et physiques et la diminution du pHRR mesurée par PCFC est due aux processus chimiques (inhibition des réactions radicalaires, modification du mécanisme de dégradation, dilution des gaz inflammables, charbonnement). La soustraction de ces deux diminutions de pHRR correspond aux processus physiques (effet barrière, intumescence). Nous avons considéré que la somme des processus chimiques et physiques est égale à 100%.

Le pourcentage des processus chimiques est ensuite calculé à l'aide de l'équation (4.2).

$$\frac{\text{Diminution pHRR}_{\text{PCFC}}}{\text{Diminution pHRR}_{\text{cône}}} \times 100 = \text{Processus chimiques (\%)} \quad (4.2)$$

Le pourcentage des processus physiques est calculé à l'aide de l'équation (4.3).

$$\frac{\text{Diminution pHRR}_{\text{cône}} - \text{Diminution pHRR}_{\text{PCFC}}}{\text{Diminution pHRR}_{\text{cône}}} \times 100 = \text{Processus physiques (\%)} \quad (4.3)$$

D'après les données du Tableau 4.4, dans PMMA-15%APP, PMMA-15%MPP et PMMA-7,5%APP/7,5%MPP la diminution de pHRR a été plus importante dans le cône calorimètre que dans la PCFC, ce qui signifie que la protection vis-à-vis du feu a majoritairement eu lieu par effet barrière (proportion de processus physiques majoritaires avec respectivement 77, 61 et 81%). Le dioxyde de titane incorporé seul dans le PMMA a également un effet majoritaire par voie physique dû vraisemblablement à un effet barrière. En substituant une partie du TiO₂ par de l'APP et/ou du MPP, des modes d'action à la fois physiques et chimiques ont été obtenus. Au contraire, l'alumine et la boëhmite incorporés seuls dans le PMMA possèdent des pourcentages de diminution de pHRR assez proches (de l'ordre de 30%), que ce soit au cône calorimètre ou en PCFC, ce qui signifie que l'effet barrière pour améliorer la résistance au feu n'est pas l'effet majoritaire dans ces formulations. La diminution de pHRR pourrait être due à la réaction endothermique de la boëhmite, à la restriction de la mobilité des chaînes polymères ou à la formation d'une couche barrière suite à la migration des charges à la surface de l'échantillon. En effet, la libération de l'eau a été confirmée par Pyrolyse - chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse (Py-GC-MS) (voir partie IV.2.2). Lorsque la boëhmite est combinée avec des retardateurs de flammes phosphorés, leur action est plus orientée vers un mode d'action par voie physique (protection par effet barrière principalement), alors que lorsque l'alumine est associée avec des retardateurs de flammes phosphorés, leur mode d'action est davantage à caractère chimique.

Les mécanismes de décomposition des différentes formulations ont ensuite été examinés à la lumière des analyses des résidus obtenus en cône calorimètre et des gaz émis au cours de la pyrolyse.

IV.1.4 Optimisation du système ternaire

Un plan d'expériences (DoE pour Design of Experiments) permet d'organiser et d'améliorer la gestion de tests expérimentaux, en minimisant le nombre de tests et de formulations [11]. Un plan de mélanges centré a ainsi été réalisé à partir des données de la résistance au feu, pour étudier et

optimiser les systèmes ternaires, à l'aide du logiciel JMP®. pHRR et TTI ont été choisis comme paramètres d'optimisation des systèmes ternaires. Les figures 4.9, 4.10 et 4.11 présentent les résultats obtenus pour chaque système.

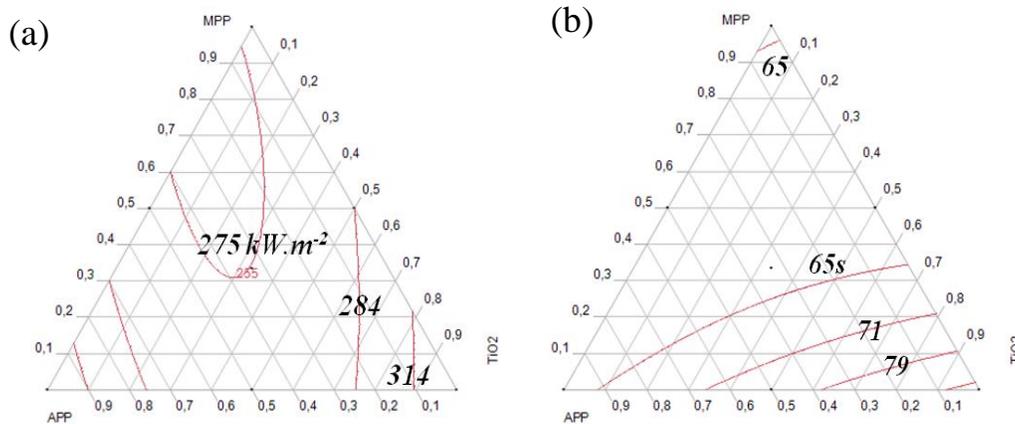


Fig. 4.9 : Evolution de pHRR (a) et de TTI (b) pour le système PMMA-APP/MPP/TiO₂.

Les tests au cône calorimètre ont montré que PMMA-7,5%APP/7,5%TiO₂ est la meilleure formulation pour ce système. Cela a été vérifié par DoE, car cette formulation se situe dans une zone combinant à la fois un pHRR modéré (mais sans être minimal) avec un TTI relativement élevé.

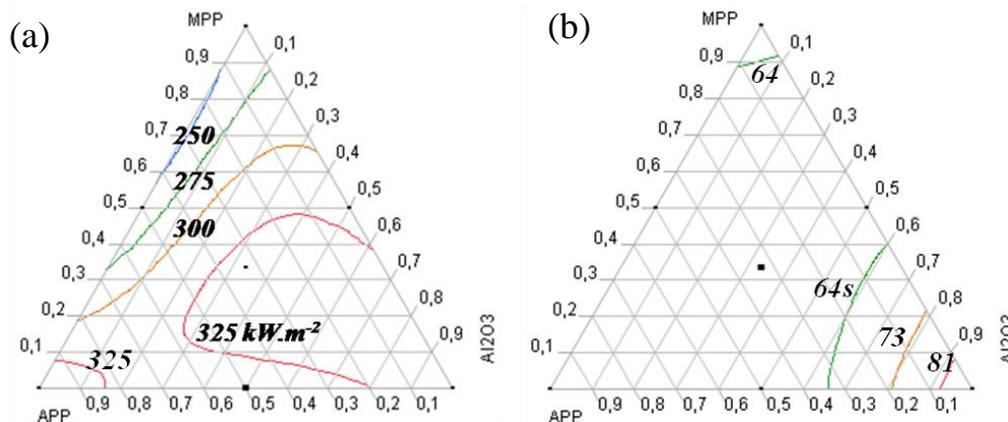


Fig. 4.10 : Evolution de pHRR (a) et de TTI (b) pour le système PMMA-APP/MPP/Al₂O₃.

Pour le système ternaire PMMA-(APP/MPP/Al₂O₃), la substitution progressive de l'alumine par des retardateurs de flammes phosphorés a conduit à une diminution du temps d'ignition jusqu'à atteindre une valeur proche de celle du PMMA (Fig. 4.10). La substitution de l'alumine par du

MPP a abaissé pHRR, tandis que la substitution avec de l'APP n'a pas apporté de changement. La figure 4.10b montre que cette substitution s'accompagne, par contre, d'une diminution de TTI. Le plan d'expériences présenté dans la figure 4.10 confirme donc que le système ternaire contenant de l'alumine ne possède pas de formulation optimale combinant à la fois pHRR faible et TTI élevé.

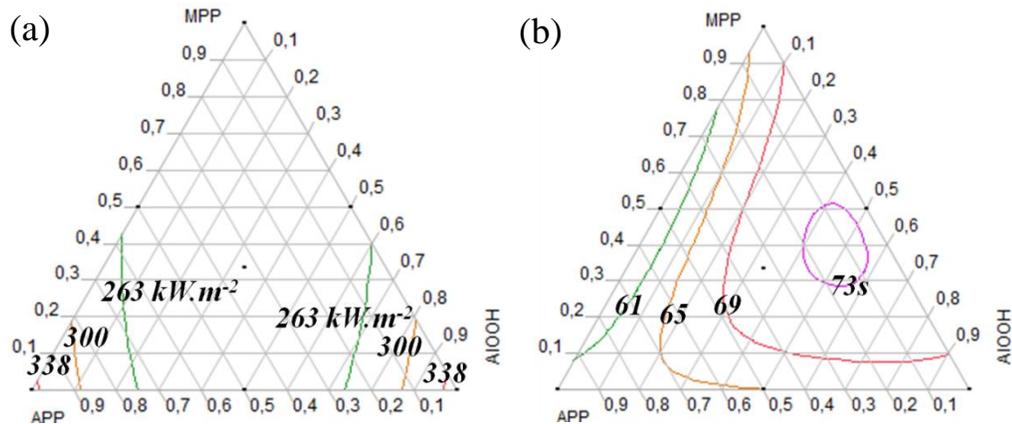


Fig. 4.11 : Evolution de pHRR (a) et de TTI (b) pour le système PMMA-APP/MPP/AlOOH.

Sur la figure 4.11a, on observe que la substitution progressive des particules d'oxyde métallique par du MPP est à l'origine d'une diminution de pHRR. Dans ce cas, la meilleure formulation (PMMA-5%APP/5%MPP/5%AlOOH) se situe bien dans la zone possédant la valeur de pHRR la plus faible (Fig. 4.11a) et très proche de celle présentant une valeur de TTI élevée (Fig. 4.11b).

Il est à noter que le polyphosphate de mélamine a un effet important sur la réduction de TTI, car il a systématiquement engendré une diminution importante de TTI. Une telle diminution est couramment observée dans les systèmes intumescents ; elle est due à la réaction entre le polymère et l'acide polyphosphorique.

IV.2 Compréhension des modes d'action des composants du système ternaire

IV.2.1 Analyse des résidus (phase condensée)

IV.2.1.1 Morphologie des résidus

La structure chimique et la morphologie des résidus (phase condensée) ont été étudiées par spectroscopie Raman, diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB). Ces techniques donnent en effet des informations sur les composés formés et sur les modifications de la morphologie ayant eu lieu au cours de la dégradation. La phase gazeuse a été analysée par Pyrolyse - chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse (Py-GC-MS) dans le but d'identifier les gaz émis pendant la pyrolyse. La combinaison de ces méthodes a pour but de proposer un schéma aussi complet que possible de la dégradation des RF dans le PMMA et d'expliquer certains phénomènes observés dans l'étude de la dégradation thermique et des propriétés de résistance au feu.

L'observation visuelle des résidus a été approfondie par des analyses en MEB. La figure 4.12 compare les clichés MEB réalisés sur les résidus des échantillons après les tests au cône calorimètre.

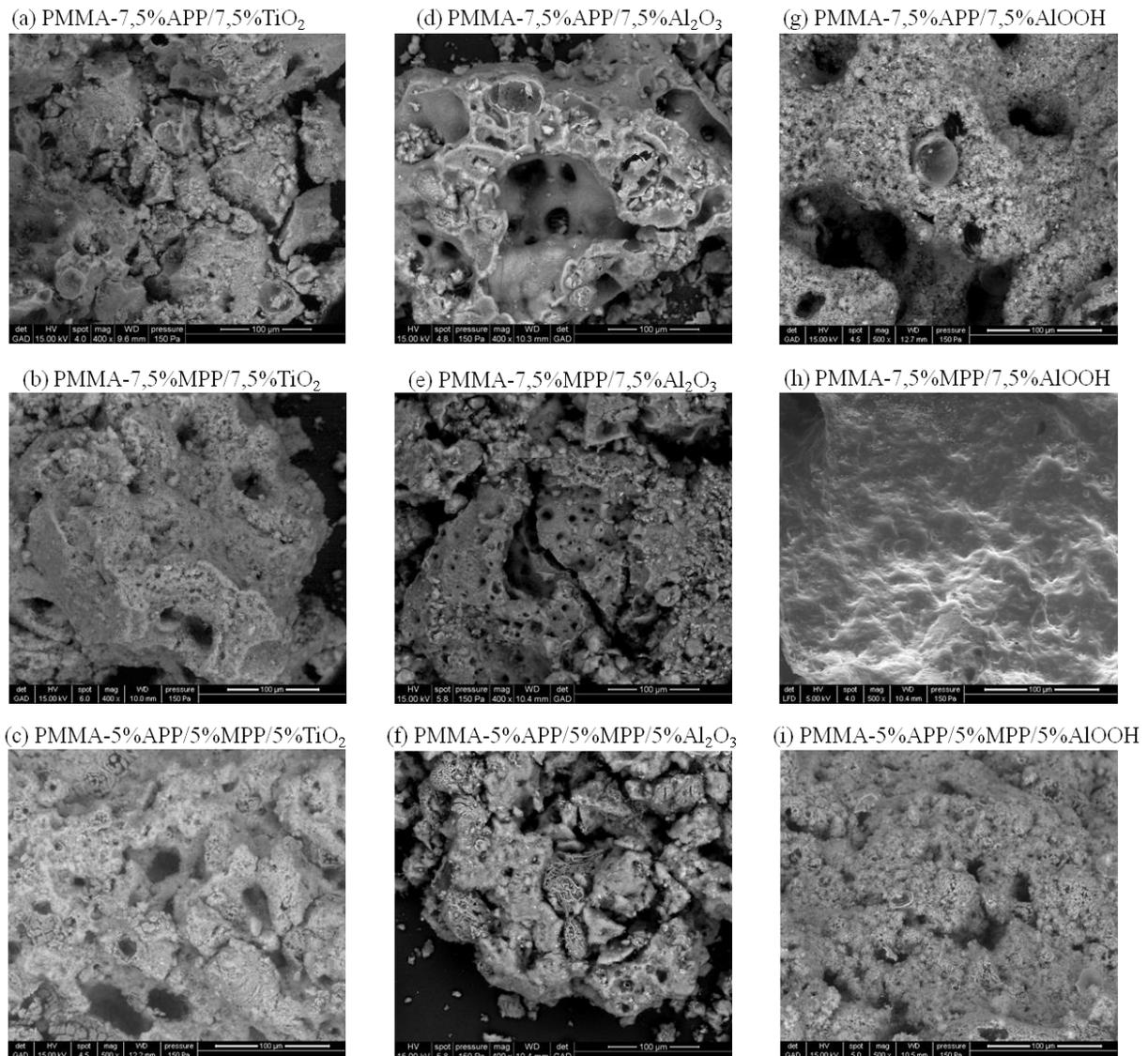


Fig. 4.12 : Micrographies des résidus de PMMA-APP/MPP/TiO₂ (a-c), PMMA-APP/MPP/Al₂O₃ (d-f) et PMMA-APP/MPP/AlOOH (g-i).

On peut remarquer que les résidus du système à base de bœhmite sont les plus compacts et présentent le moins de trous, suivi du système à base de dioxyde de titane et finalement des résidus des formulations contenant l'alumine. Ces trous apparaissent lors de la dégradation et permettent aux gaz de s'échapper, ce qui est un frein à l'effet barrière et au retard au feu en général. La présence de cavités dans les résidus a pu être reliée aux résultats obtenus par PCFC et au cône calorimètre (diminution de pHRR). En effet, les formulations à base de bœhmite et de composés phosphorés (APP, MPP) contiennent le moins de trous (Fig. 4.12g-i) et possèdent un mode d'action

majoritairement par voie physique (respectivement 64%, 49% et 62% pour PMMA-7,5%APP/7,5%AlOOH, PMMA-7,5%MPP/7,5%AlOOH et PMMA-5%APP/5%MPP/5%AlOOH) (Tableau 4.4). Les résidus des formulations à base de dioxyde de titane et de composés phosphorés présentent un peu plus de cavités dans les résidus que le système précédent (Fig. 4.12a-c) pour un mode d'action de résistance au feu ayant à la fois lieu par voie chimique et par voie physique d'après les données du Tableau 4.4. Par contre, les résidus du système ternaire à base d'alumine comporte le plus de cavités (Fig. 4.12d-f) pour un mode d'action des retardateurs de flammes se déroulant majoritairement par voie chimique (respectivement 68 %, 64 %, 56 % et 63 % pour PMMA-15%Al₂O₃, PMMA-7,5%APP/7,5%Al₂O₃, PMMA-7,5%MPP/7,5%Al₂O₃ et PMMA-5%APP/5%MPP/5%Al₂O₃) [12] (Tableau 4.4). Ainsi, la diminution de pHRR mesurée par PCFC et au cône calorimètre et l'observation des résidus par MEB montrent l'existence d'un lien entre eux et constituent un élément pouvant expliquer la très bonne résistance au feu observée pour le système PMMA-APP/MPP/AlOOH.

La diffusivité thermique des échantillons des trois systèmes a été mesurée par Analyse Laser Flash (LFA) avant et après combustion dans le but de vérifier l'effet de la calcination des échantillons sur leur capacité à dissiper la chaleur. La diffusivité thermique du PMMA après combustion n'a pas pu être réalisée, car le polymère se dépolymérise à plus de 95%. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 4.13.

Il est à noter que les résidus ont été pressés sous forme de pastilles afin de pouvoir effectuer les mesures par LFA. Les valeurs obtenues constituent donc des valeurs intrinsèques au matériau et ne tiennent pas compte de la porosité et du caractère alvéolaire des résidus.

D'après la figure 4.13, l'incorporation d'additifs dans le PMMA fait croître la diffusivité thermique comme cela a été montré dans le Chapitre 3. Pour toutes les formulations analysées, la diffusivité thermique des composites augmente après dégradation. Cela signifie qu'au fur et à mesure de la combustion, il se développe une couche résiduelle qui dissipe de plus en plus la chaleur, ce qui contribue à ralentir la dégradation thermique. D'après Kashiwagi et coll. [13], la couche résiduelle possède un effet isolant, en raison de sa structure sous forme de mousse, qui protège le matériau de la chaleur.

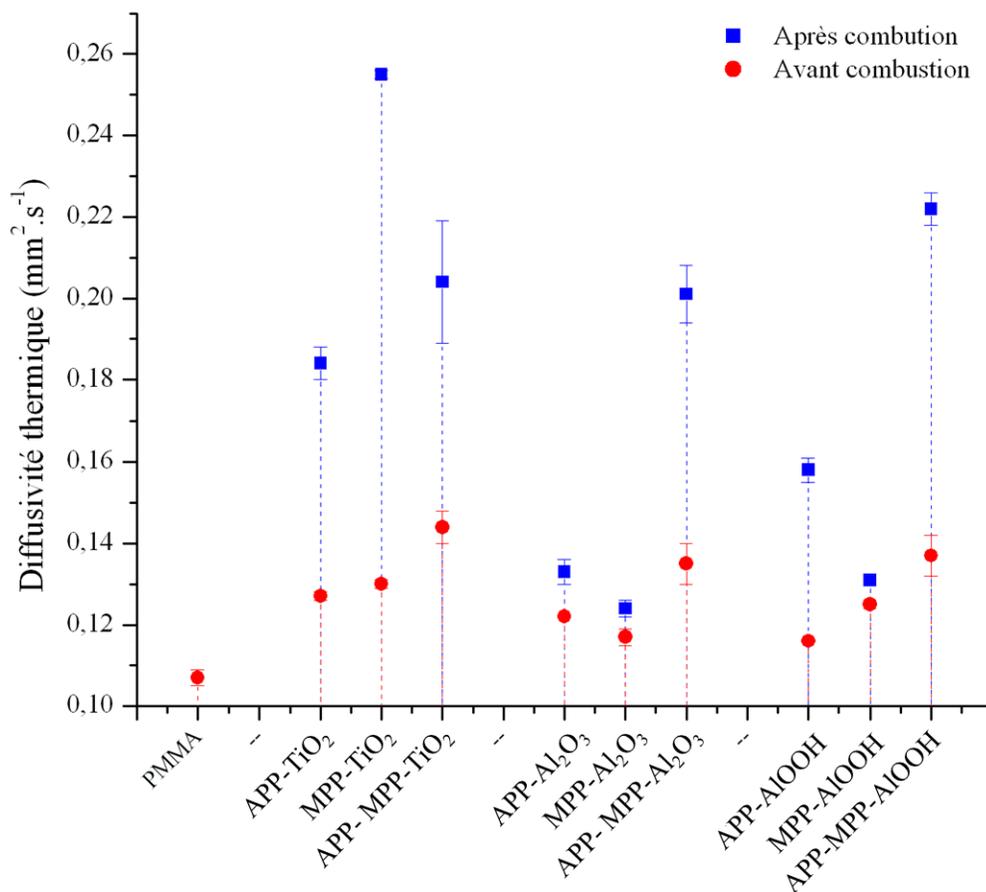


Fig. 4.13 : Diffusivité thermique du PMMA et des systèmes PMMA-(APP/MPP/TiO₂), PMMA-(APP/MPP/Al₂O₃) et PMMA-(APP/MPP/AlOOH), avant et après combustion au cône calorimètre.

Dans le cadre de notre étude, le matériau ignifugé développe ainsi deux caractéristiques en faveur de l'amélioration de la résistance au feu : une meilleure dissipation de la chaleur dans le matériau permettant de ralentir la dégradation du matériau, accompagnée d'une meilleure protection du matériau vis-à-vis de la chaleur des flammes par un effet isolant dû à la structure mousseuse des résidus.

Selon la figure 4.13, la formulation PMMA-5%MPP/5%MPP/5%TiO₂ présente la diffusivité thermique la plus élevée ($0,255 \pm 0,001 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$), suivie de PMMA-5%APP/5%MPP/5%TiO₂, PMMA-5%APP/5%MPP/5%Al₂O₃ et PMMA-5%APP/5%MPP/5%AlOOH qui possèdent une diffusivité thermique autour de $0,210\text{-}0,220 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$. L'augmentation de la diffusivité thermique peut être expliquée par spectroscopie Raman, qui sera développée dans la partie IV.2.1.2.

IV.2.1.2 Structure chimique des résidus

Il a été observé par spectroscopie Raman la présence d'hydrocarbures aromatiques dans les résidus. Les cycles aromatiques sont caractérisés par deux pics : les bandes D et G à des fréquences égales à 1350 et 1580 cm^{-1} . L'ensemble des spectres Raman correspondant aux résidus des systèmes ternaires PMMA-APP/MPP/ Al_2O_3 et PMMA-APP/MPP/ AlOOH est rassemblé dans la figure 4.14.

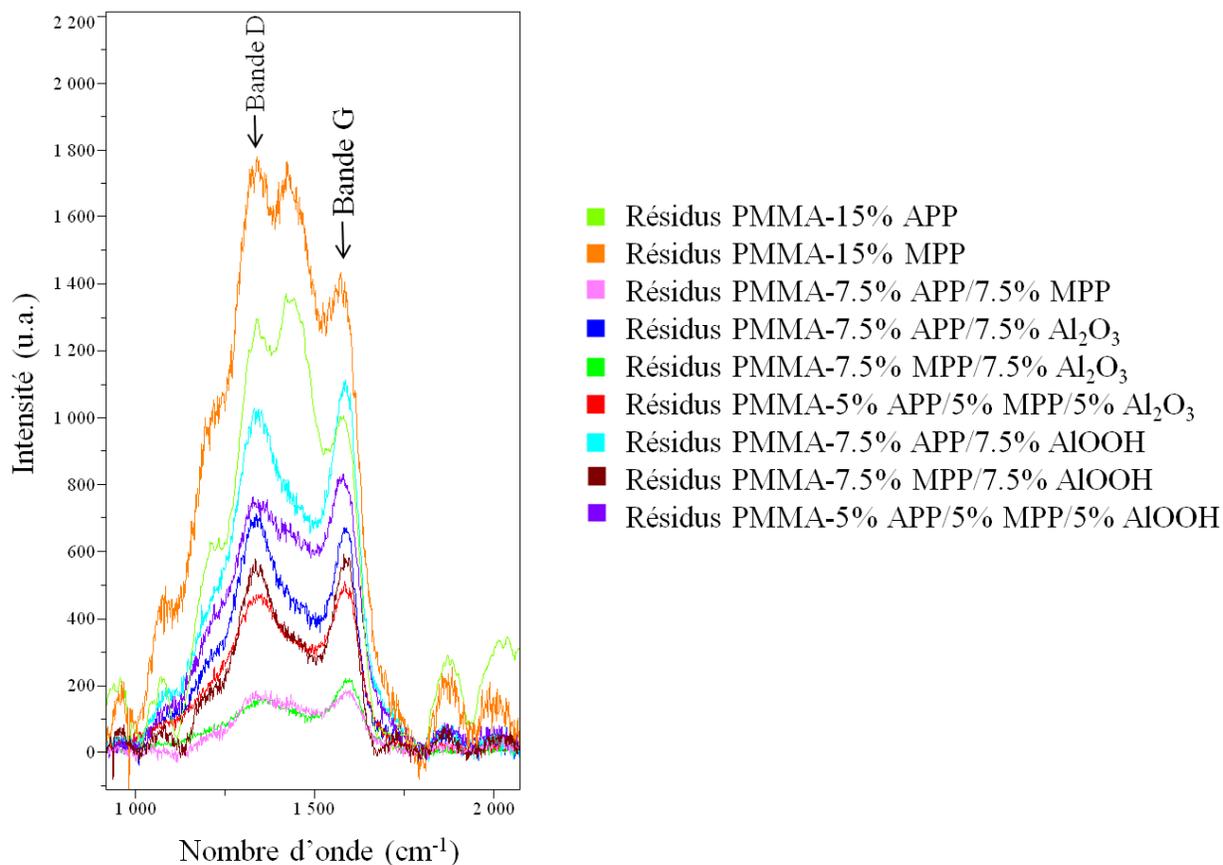


Fig. 4.14 : Détection des bandes D et G dans les spectres Raman des résidus des systèmes PMMA-APP/MPP/ Al_2O_3 et PMMA-APP/MPP/ AlOOH .

La bande D est attribuée aux structures graphitiques désordonnées faisant suite à des défauts ou des impuretés. Elle est associée au mode de symétrie A_{1g} et elle est généralement appelée la « bande de défaut ». La bande G peut être assignée à du graphite ordonné, qui provient des cycles hexagonaux ordonnés. Cette bande correspond au mode de symétrie E_{2g} , c'est-à-dire à l'élongation de la liaison C-C [14-16]. Les composés comportant des cycles aromatiques sont connus pour posséder des

valeurs de diffusivité thermique élevées : Xie et coll. [17] ont, en effet, montré par LFA que la diffusivité thermique des nanotubes de carbone peut atteindre $4,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La formation de structures aromatiques, c'est-à-dire d'une couche carbonée, au cours de la dégradation des échantillons participe donc à l'augmentation de α et à la dissipation de la chaleur des résidus. La disparition de la phase organique et la concentration des oxydes métalliques qui s'ensuit sont également à l'origine de l'augmentation de la diffusivité thermique. Le système ternaire PMMA-APP/MPP/TiO₂ présente également la formation des structures aromatiques (Fig. 4.15).

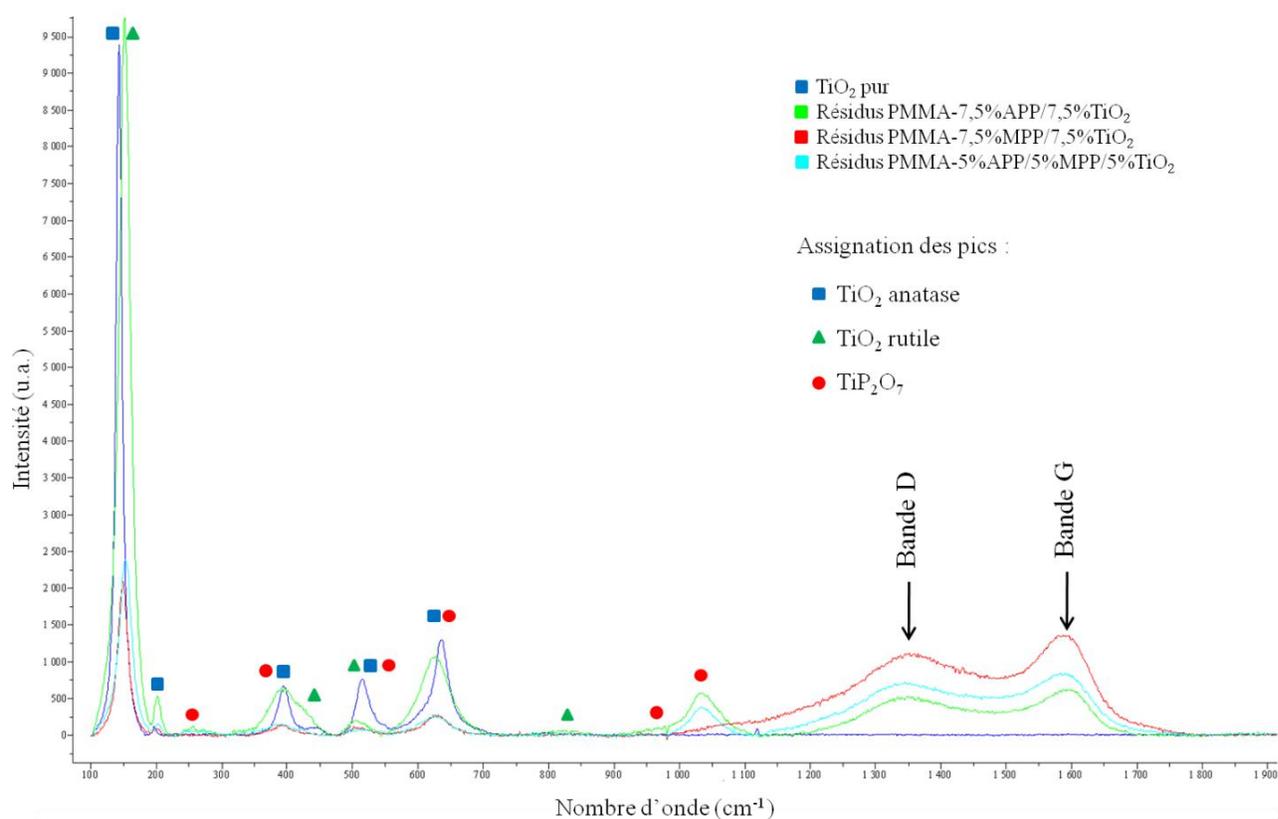


Fig. 4.15 : Spectres Raman des résidus du système PMMA-APP/MPP/TiO₂.

La figure 4.15 montre, qu'à côté de la formation de structures aromatiques, une partie du dioxyde de titane réagit avec l'acide phosphorique (H₃PO₄) produit par la dégradation des composés phosphorés (APP et MPP), pour donner du pyrophosphate de titane (TiP₂O₇) selon la réaction (4.4).



Le Tableau 4.5 regroupe les principales bandes Raman relevées dans la bibliographie [18], pour le pyrophosphate de titane et les assignations correspondantes.

Tableau 4.5 : Assignation des principales bandes en spectroscopie Raman de TiP_2O_7 [18].

Bandes (cm^{-1})	Assignation
1160, 1115	$\nu_{as}(PO_3)$
1065, 1035	$\nu_s(PO_3)$
955	$\nu_{as}(POP)$
730	$\nu_s(POP)$
620	$\nu_1(TiO_6)$
580-500, 460-395	$\delta(PO_3)$
380-300	$\delta(POP)$
275, 240	$\nu_6(TiO_6)$

Le Tableau 4.5 fait référence à deux modes de vibration moléculaires : la vibration d'élongation (appelée « stretching ») et la vibration de déformation angulaire (appelée « bending ») des groupements PO_3 , POP et TiO_6 . La vibration d'élongation, notée ν , est un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison, ce qui implique une variation de la distance interatomique. ν_{as} correspond à une vibration avec perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule et ν_s correspond à une vibration avec conservation de la symétrie moléculaire. La vibration de déformation angulaire, notée δ , est un mouvement des atomes en dehors de l'axe de la liaison. Elles peuvent se réaliser dans le plan ou perpendiculairement au plan [19].

L'ensemble des bandes présentées dans le Tableau 4.5 n'a pas été retrouvé dans les spectres des résidus du système ternaire à base de TiO_2 . En effet, dans la figure 4.15, nous n'avons relevé que les bandes situées à 1035, 955, 580-500, 460-395 et 240 cm^{-1} . Cela peut être dû à une absorption trop importante de la lumière excitatrice par la couche carbonée, conduisant à un faible signal de la lumière diffusée. Loidant et coll. [18] ont expliqué de cette manière la diminution en intensité du spectre Raman observée lors du chauffage de TiP_2O_7 . La bande autour de 960 cm^{-1} dans le spectre des résidus de $PMMA-7,5\%APP/7,5\%TiO_2$ (Fig. 4.15) correspond à des modes d'élongation asymétriques de tétraèdres phosphorés isolés dans TiP_2O_7 d'après la bibliographie [18]. Le dioxyde

de titane n'ayant pas réagi avec H_3PO_4 a été retrouvé dans les résidus sous ses formes rutile et anatase d'après la spectroscopie Raman (Fig. 4.15). L'assignation de l'ensemble des pics de ces deux types de TiO_2 a été réalisée à l'aide de la littérature [20, 21].

Le rutile appartient au groupe d'espace $P_{42/m}^{42}$. La théorie des groupes donne la représentation irréductible suivante pour les vibrations optiques du rutile :

$$1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u$$

Les modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g sont actifs en spectroscopie Raman. Les autres modes sont actifs en spectroscopie infrarouge et le mode A_{2g} est inactif en spectroscopies Raman et infrarouge. Le rutile présente donc quatre modes actifs en spectroscopie Raman.

L'anatase appartient au groupe d'espace $I_{41/a}^{41}$. La théorie des groupes donne la représentation irréductible suivante pour les vibrations optiques de l'anatase :

$$1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$$

Les modes A_{1g} , B_{1g} et E_g sont actifs en spectroscopie Raman et les modes A_{2u} et E_u sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode B_{2u} est inactif en spectroscopies Raman et infrarouge. L'anatase présente donc six modes actifs en spectroscopie Raman. Les Tableaux 4.6 et 4.7 présentent les positions des bandes associées à ces modes actifs.

Tableau 4.6 : Assignation des principales bandes en spectroscopie Raman de TiO_2 forme rutile [20, 22].

Bandes (cm^{-1})	Assignation
826	B_{2g}
612	A_{1g}
447	E_g
143	B_{1g}

Tableau 4.7 : Assignment des principales bandes en spectroscopie Raman de TiO_2 forme anatase [21, 22].

Bandes (cm^{-1})	Assignment
639	$3E_g$
519	$1A_{1g}, 2B_{1g}$
399	$2B_{1g}$
197	$3E_g$
144	$3E_g$

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée en complément de la spectroscopie Raman pour apporter une confirmation dans la détection de certains composés. Le pyrophosphate de titane et le dioxyde de titane ont ainsi été détectés par DRX et le spectre est présenté dans la figure 4.16a. La DRX a, par ailleurs, montré une réactivité entre l'APP et Al_2O_3 , dans la formulation PMMA-7,5%APP/7,5% Al_2O_3 qui se traduit par la formation de métaphosphate d'aluminium (AlP_3O_9) et d'eau (Figure 4.16b) selon la réaction (4.5).

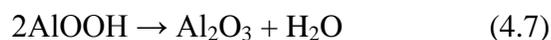


Cependant, une partie de l'alumine ne réagit pas et a été retrouvée dans les résidus.

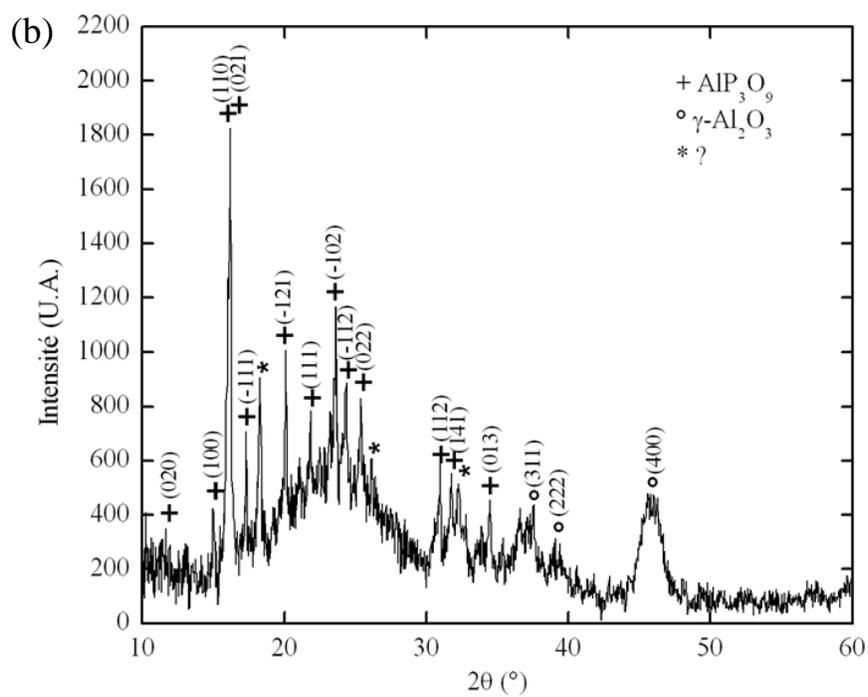
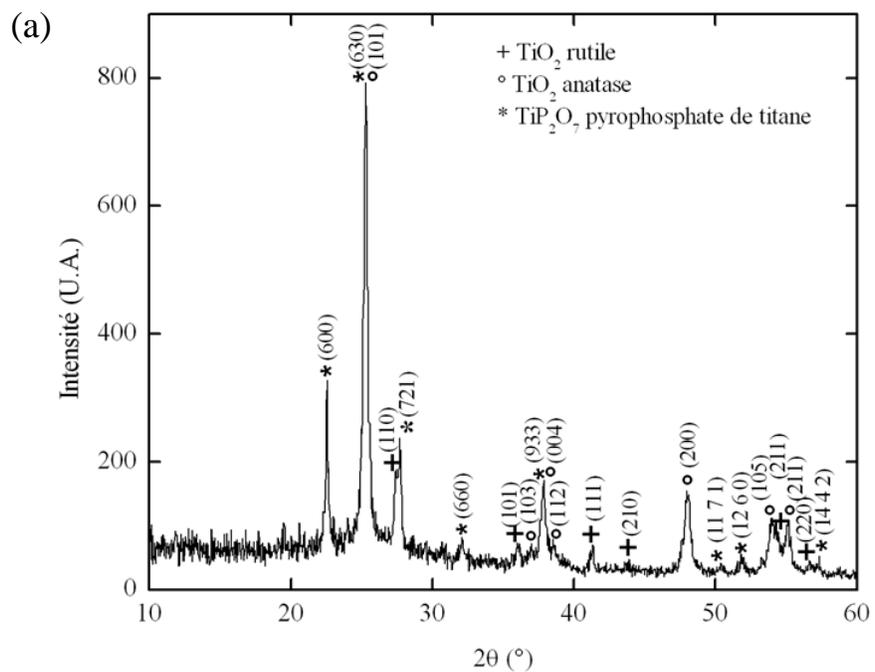
Le spectre DRX des résidus de PMMA-7,5%APP/7,5%AlOOH (Figure 4.16c) montre également la formation de méta-phosphate d'aluminium et d'eau, suite à une réactivité entre l'APP et la boëhmite selon la réaction (4.6).



La boëhmite n'ayant pas réagi avec l'APP a été transformée en alumine selon la réaction (4.7), car la boëhmite n'a pas été détectée dans les résidus.



La libération d'eau a été confirmée par Py-GC-MS (voir partie IV.2.2).



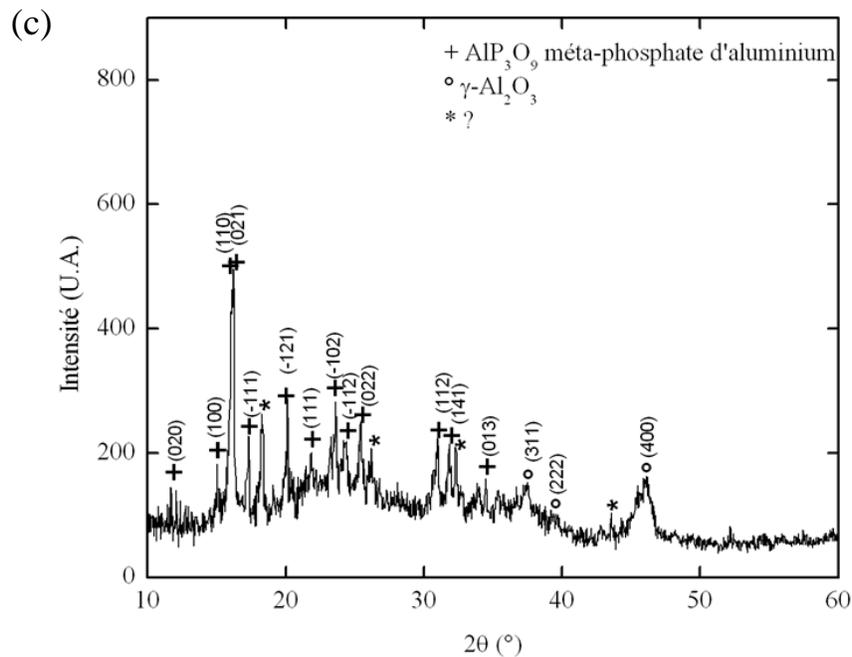


Fig. 4.16 : Spectres DRX des résidus de PMMA-7,5%APP/7,5% TiO_2 (a), PMMA-7,5%APP/7,5% Al_2O_3 (b) et PMMA-7,5%APP/7,5% AlOOH (c).

L'association APP et Al_2O_3 conduit également à la formation d' AlP_3O_9 (Figure 4.16b). Selon Moorlag et coll. [23], lorsque les produits résultant de la réaction entre l'alumine et l'acide phosphorique (H_3PO_4) sont traités par chauffage dans une gamme de température de 100-500°C, ils se forme de l'orthophosphate d'aluminium (AlPO_4) et/ou du métaphosphate d'aluminium (AlP_3O_9).

L'analyse par spectroscopie Raman des résidus des systèmes à base d'alumine et de bœhmite n'a pas permis de mettre en évidence AlP_3O_9 , car l'effet de fluorescence est très présent dans les spectres et masque souvent les bandes, malgré le choix d'une longueur d'onde permettant de diminuer ce phénomène. Le spectre Raman de la bœhmite pure présente, après soustraction de la fluorescence, trois pics : 674, 495 et 360 cm^{-1} (Fig. 4.17) correspondant aux modes de translation des hydroxyles [24].

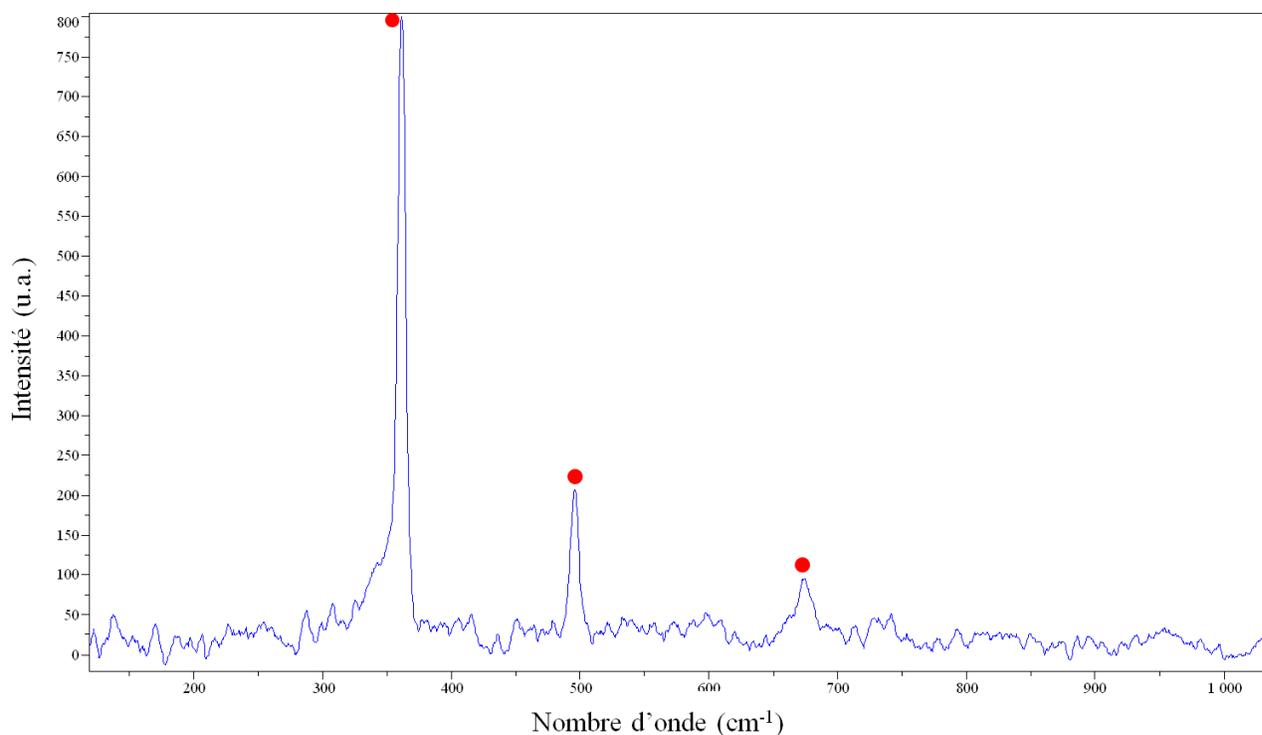


Fig. 4.17 : Spectre Raman de la bœhmite.

Les quatre autres pics plus larges (3371, 3220, 3085 et 2989 cm^{-1}) répertoriés dans la bibliographie [24] n'ont pas été détectés par spectroscopie Raman. Il s'agit des bandes de torsion de OH ($\nu(\text{OH})$). Les trois pics observables dans la figure 4.17 ne le sont pas dans les résidus où la fluorescence domine et ne permet pas d'extraire de pics. Il en est de même pour les résidus dans lesquels la bœhmite est associée à l'APP et/ou au MPP.

L'étude par spectroscopie Raman des résidus des échantillons à base d'alumine ne permet pas de mettre en évidence d'autres composés, en plus des structures aromatiques. Selon Mortensen et coll. [25], l'alumine peut présenter différents types de spectres selon le type de fabrication et les conditions de chauffage. Suite à une excitation dans le visible, le spectre présente généralement un pic large et intense. Selon ces auteurs, ce pic est dû à la diffusion des groupes hydroxyles présents dans la « masse » de l'alumine. En analysant l'alumine seule, nous avons obtenu un spectre, avec une large bande asymétrique s'étalant de 4000 à 7500 cm^{-1} , qui est présenté dans la figure 4.18.

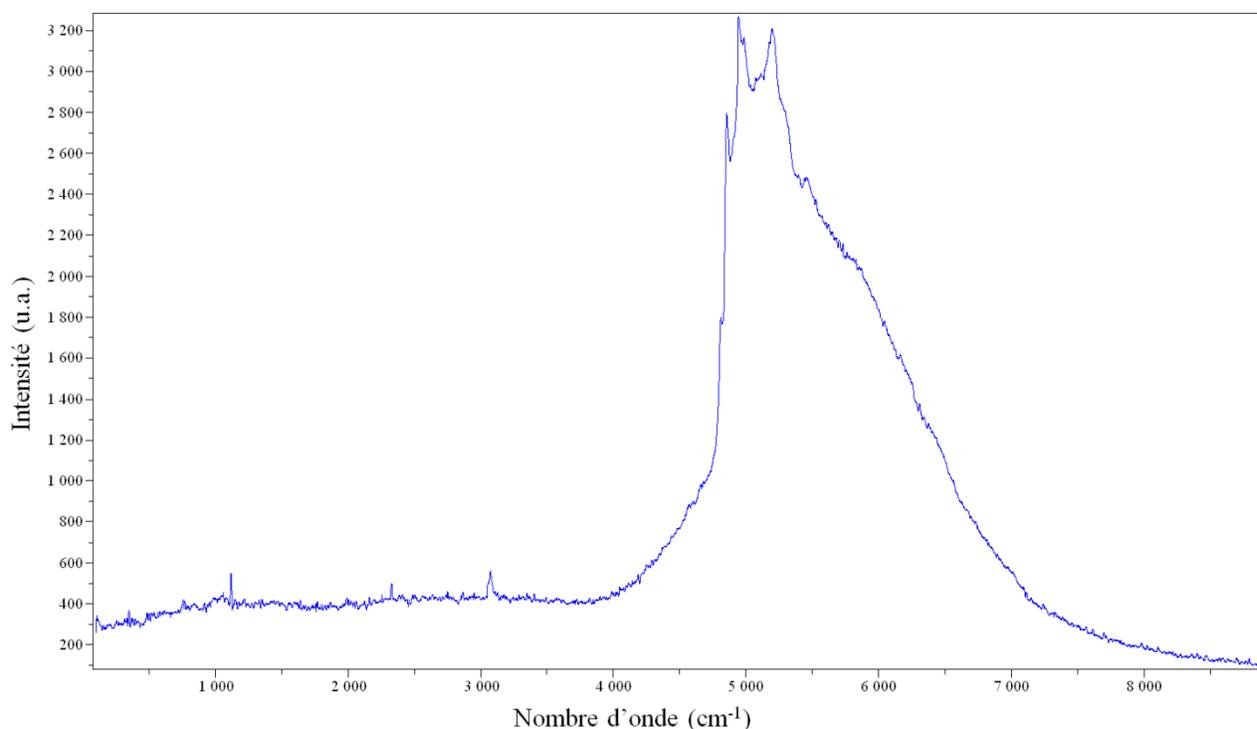


Fig. 4.18 : Spectre Raman de l'alumine.

Une observation en MEB des résidus effectuée à plus fort grossissement a permis de mettre en évidence la formation de structures propres à chaque formulation, au cours de leur combustion. Une analyse chimique élémentaire de ces structures a ensuite été réalisée à l'aide d'un spectromètre à analyse dispersive (EDS). Les cartographies obtenues sont présentées dans les figures 4.19 à 4.24. Pour les trois systèmes ternaires, les résultats de PMMA-7,5%MPP/7,5%oxyde ne sont pas présentés car aucune structure particulière n'a été observée. Les systèmes ternaires contenant l'alumine et la boémite montrent des similitudes quant aux structures formées : la combinaison d'APP et d' Al_2O_3 ou d' AlOOH conduit à la formation de sphères creuses riches en phosphore (Fig. 4.19d et 4.21d) et appauvries en aluminium (Fig. 4.19c et 4.21c). L'ajout de MPP à ces mélanges provoque la formation de structures ressemblant à des pelotes elles aussi enrichies en phosphore (Fig. 4.20d et 4.22d) et appauvries en aluminium (Fig. 4.20c et 4.22c).

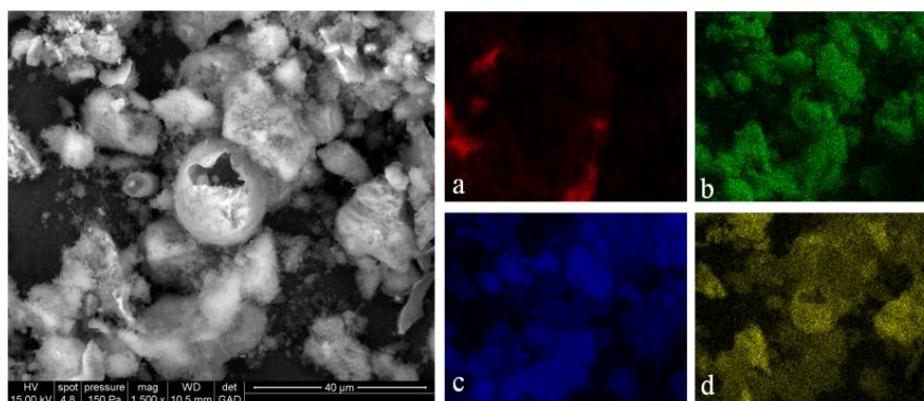


Fig. 4.19 : Cartographie de la répartition des éléments C (a), O (b), Al (c) et P (d) d'une structure particulière dans les résidus de PMMA-7,5%APP/7,5%Al₂O₃.

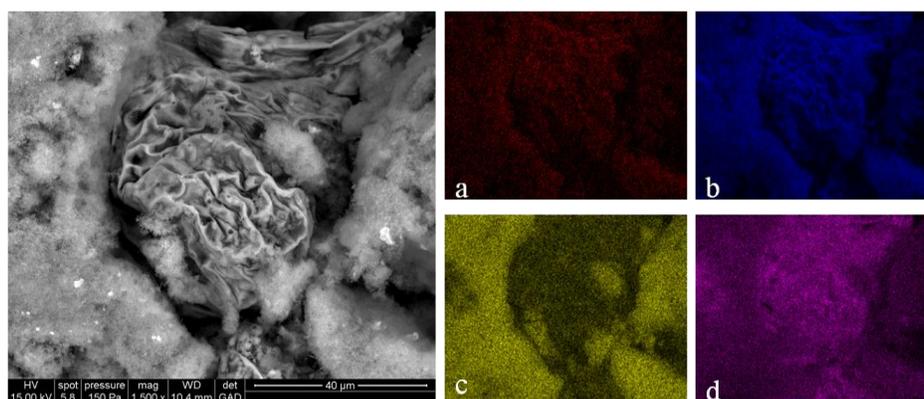


Fig. 4.20 : Cartographie de la répartition des éléments C (a), O (b), Al (c) et P (d) d'une structure particulière dans les résidus de PMMA-5%APP/5%MPP/5%Al₂O₃.

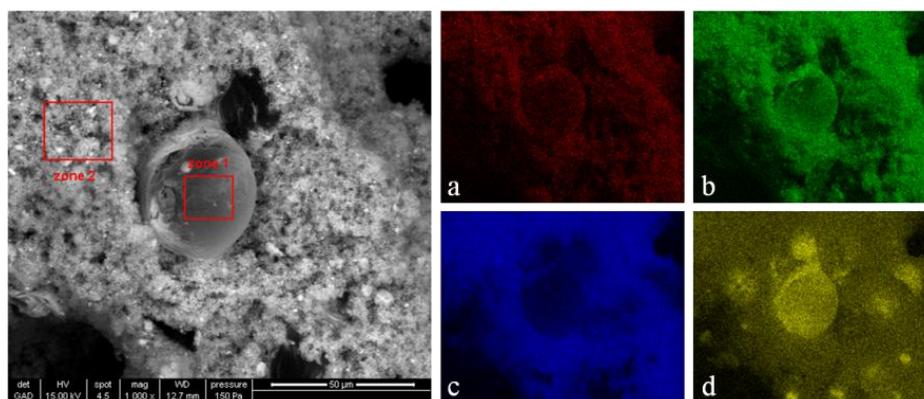


Fig. 4.21 : Cartographie de la répartition des éléments C (a), O (b), Al (c) et P (d) d'une structure particulière dans les résidus de PMMA-7,5%APP/7,5%AlOOH.

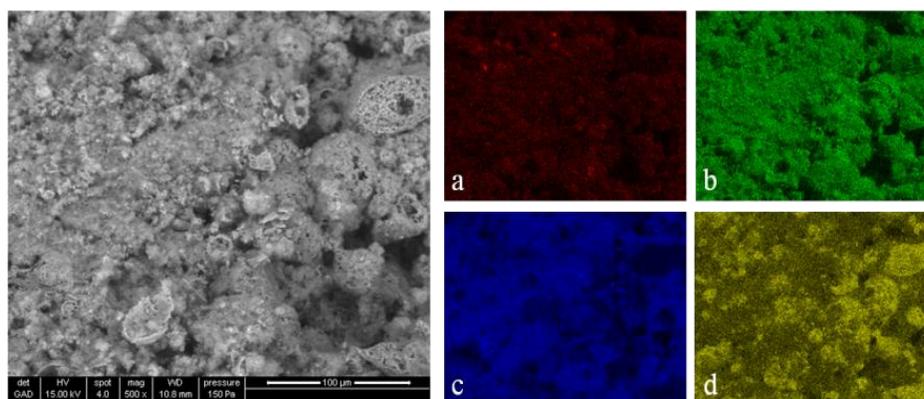


Fig. 4.22 : Cartographie de la répartition des éléments C (a), O (b), Al (c) et P (d) d'une structure particulière dans les résidus de PMMA-5%APP/5%MPP/5%AlOOH.

Ainsi, dans les systèmes ternaires à base d'alumine et de boëhmite, la formation du même composé chimique (AlP_3O_9) par réaction avec les RF phosphorés, s'accompagne de la formation de structures similaires (sphères creuses et pelotes). Dans le système ternaire à base de dioxyde de titane se forment des structures différentes de celles des deux autres systèmes. En présence d'APP, on observe l'obtention de structures en forme de cratères riches en titane (Fig. 4.23c) et pauvres en phosphore (Fig. 4.23d). Enfin, l'association d'APP, de MPP et de TiO_2 conduit à l'obtention de plaquettes, disposées les unes à côté des autres, enrichies en phosphore (Fig. 4.24d) et appauvries en titane (Fig. 4.24c).

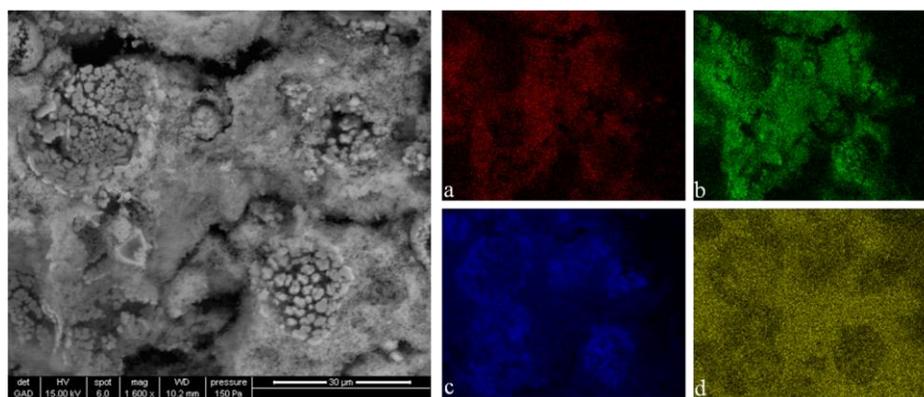


Fig. 4.23 : Cartographie de la répartition des éléments C (a), O (b), Ti (c) et P (d) d'une structure particulière dans les résidus de PMMA-7,5%APP/7,5%TiO₂.

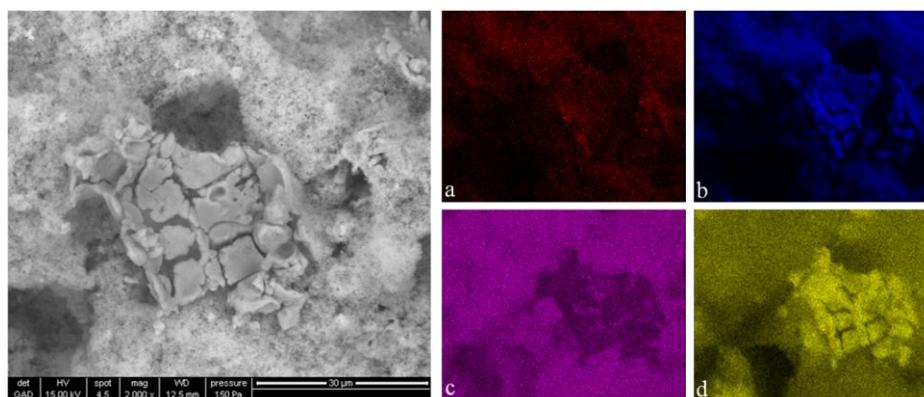


Fig. 4.24 : Cartographie de la répartition des éléments C (a), O (b), Ti (c) et P (d) d'une structure particulière dans les résidus de PMMA-5%APP/5%MPP/5%TiO₂.

IV.2.2 Analyse de la phase gazeuse

Les gaz émis lors de la pyrolyse ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS), en complément de l'analyse des résidus. La figure 4.25 présente le chromatogramme du courant ionique total (TIC) du PMMA, PMMA-5%APP/5%MPP/5%TiO₂, PMMA-5%APP/5%MPP/5%Al₂O₃ et PMMA-5%APP/5%MPP/5%AlOOH.

Les formulations des trois systèmes ternaires présentent des chromatogrammes semblables à celui du PMMA pur. L'ajout d'additifs ne modifie pas significativement la nature des produits de décomposition comme le montrent les chromatogrammes. Le monomère (MAM) est le produit de décomposition majeur du PMMA car il est libéré en grandes quantités, à un temps de rétention compris entre 5 et 6,5 minutes. Nous nous sommes donc attachés à comparer de manière semi-quantitative les quantités des pyrolysats émis.

La figure 4.25 montre, par ailleurs, la libération d'acide méthacrylique (MAA) entre 8,1 et 8,9 minutes. Enfin, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'eau, l'ammoniac et le méthanol apparaissent à des temps de rétention compris entre 2,2 et 4,5 minutes.

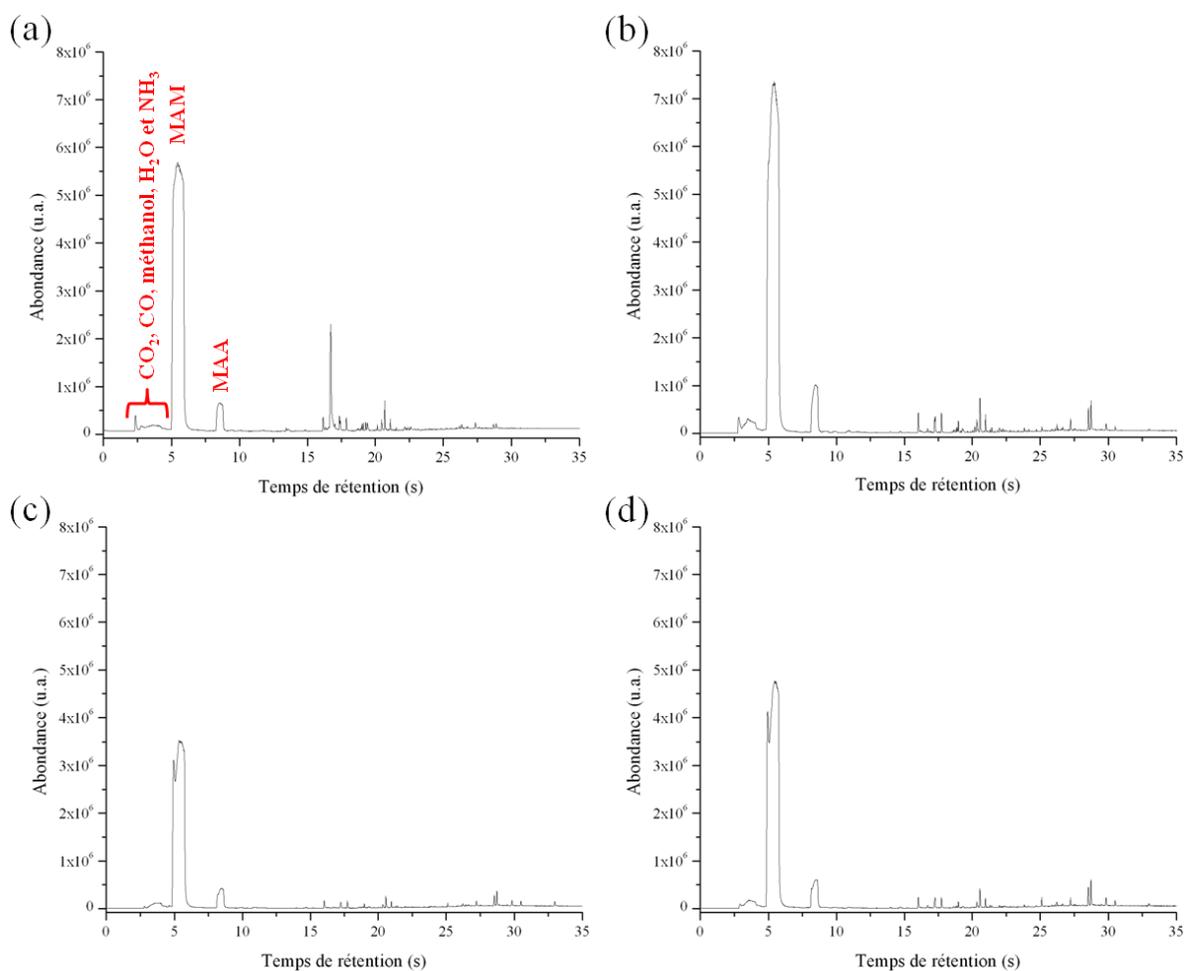
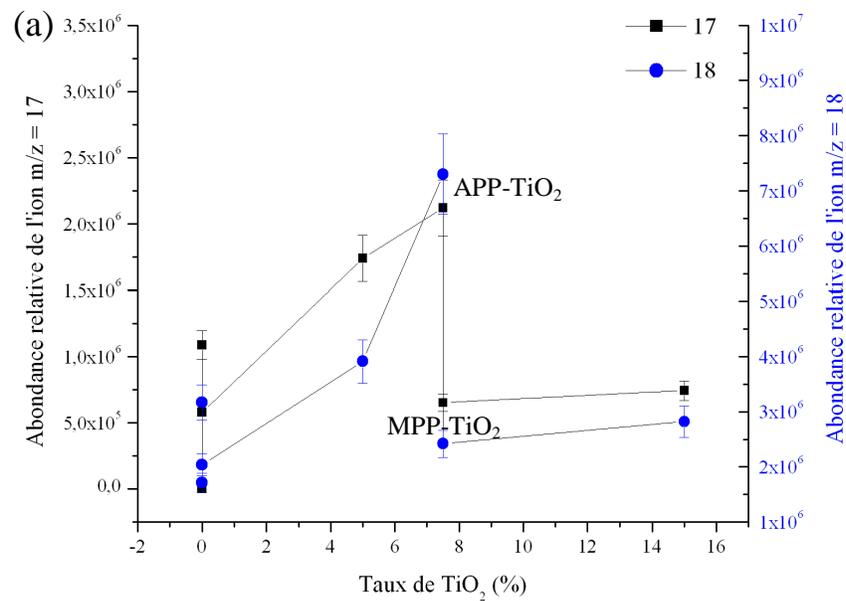


Fig. 4.25 : Chromatogramme du courant ionique total (TIC) des pyrolysats libérés à 400°C du PMMA (a), PMMA-5%APP/5%MPP/5%TiO₂ (b), PMMA-5%APP/5%MPP/5%Al₂O₃ (c) et PMMA-5%APP/5%MPP/5%AlOOH (d).

Pour éviter toute interférence entre ces pyrolysats, qui ont des temps de rétention très proches, nous avons extrait les courants ioniques des ions moléculaires les plus intéressants ($m/z = 17$ (eau), $m/z = 18$ (ammoniac), $m/z = 28$ (monoxyde de carbone), $m/z = 32$ (méthanol), $m/z = 44$ (dioxyde de carbone), $m/z = 88$ (propanoate de méthyle) et $m/z = 86$ (MAA)) du chromatogramme du courant ionique total, propre à chaque formulation. Afin de simplifier la procédure de semi-quantification et de comparer les variations de composition des pyrolysats en fonction du taux de charge des oxydes métalliques, les chromatogrammes ont été normalisés à l'aide de la masse de chaque échantillon analysé après avoir extrait les pics. L'aire relative sous chaque pic extrait a ensuite été intégrée pour chaque ion.

Sur l'axe des abscisses des figures 4.26, 4.29 et 4.30, le taux d'oxyde métallique croît de 0 à 15% en masse et les taux d'APP et de MPP diminuent dans le même temps. Ainsi, sur cet axe, PMMA-15%APP et PMMA-15%MPP sont placés à 0% d'oxyde métallique. Les formulations PMMA-(APP/MPP/oxyde métallique) sont placées selon le taux d'oxyde métallique qu'ils contiennent. Etant donné qu'il est difficile de différencier PMMA-7,5%APP/7,5%oxyde et PMMA-7,5%MPP/7,5%oxyde, qui possèdent le même taux d'oxydes, leurs emplacements ont été précisés.

La figure 4.26 présente les résultats des ions 17 et 18 en fonction du taux d'oxyde métallique, pour chaque système ternaire.



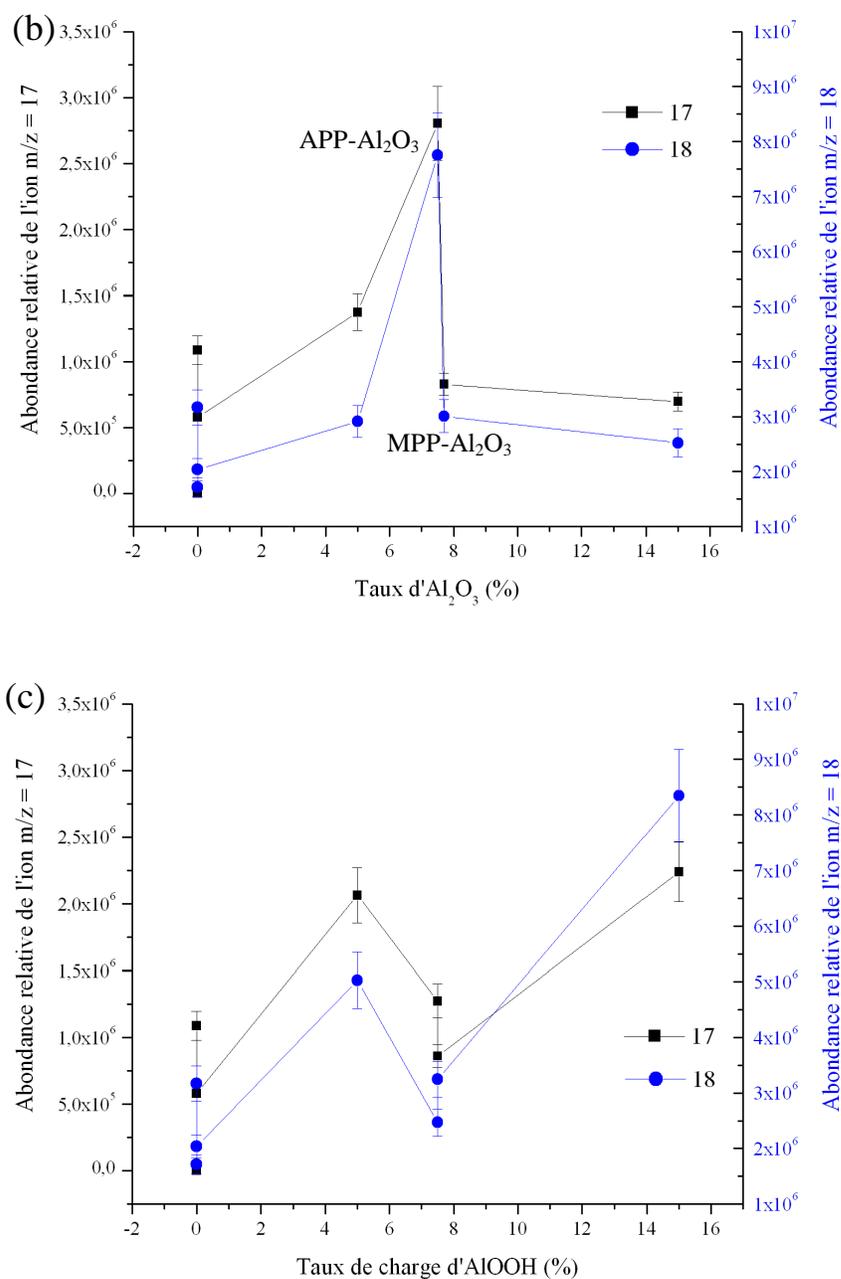


Fig. 4.26 : Abondance relative des ions $m/z = 17$ et 18 dans PMMA-(APP/MPP/TiO₂) (a), PMMA-(APP/MPP/Al₂O₃) (b) et PMMA-(APP/MPP/AlOOH) (c).

Les ions 17 et 18 sont libérés dans des proportions équivalentes au sein de chaque formulation (Fig. 4.26). Cela est dû au fait que l'ion 17 est la résultante de deux contributions dues à l'ion moléculaire de l'ammoniac et à l'ion OH⁺ [26] comme le montre le spectre de masse de l'eau présenté dans la figure 4.27.

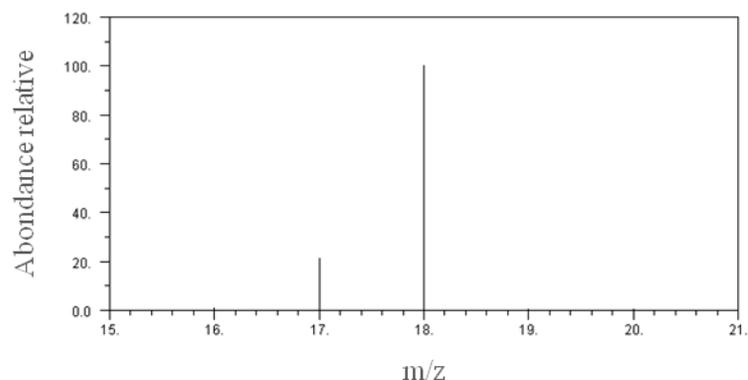


Fig. 4.27 : Spectre de masse de l'eau [26].

Les résultats portant sur la libération d'eau et d'ammoniac doivent ainsi être considérés avec précaution.

Les figures 4.26a-b présentent une variation brusque d'abondance relative pour $m/z = 17$ et 18 dans le cas de PMMA-7,5%APP/7,5%TiO₂ et PMMA-7,5%APP/7,5%Al₂O₃, qui n'apparaît pas dans le système PMMA-APP/MPP/AIOOH (Fig. 4.26c). Cette brusque variation peut s'expliquer par une réaction entre les fonctions hydroxyles présentes à la surface des oxydes métalliques et les groupements $-O^- NH_4^+$ de l'APP, présentée par Cinausero [27] qui se sont basés sur les travaux de Castrovinci et coll. [28], qui ont étudié l'association de polyphosphate d'ammonium et d'hydroxyde d'aluminium dans du caoutchouc styrène-butadiène (SBR). Les interactions ayant lieu entre l'APP et l'alumine sont présentées dans la figure 4.28.

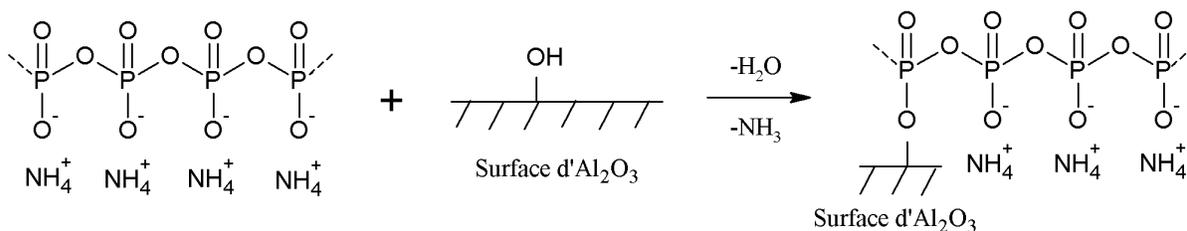


Fig. 4.28 : Interactions entre l'APP et les nanoparticules d'alumine [27].

Les nanoparticules d'alumine possédant plusieurs fonctions hydroxyles, une molécule d'APP peut réagir avec plusieurs groupes $-OH$ et une nanoparticule peut également réagir avec plusieurs molécules d'APP d'après les mêmes auteurs. Le mécanisme proposé dans la figure 4.28 peut être

étendu au dioxyde de titane étant donné que ce système présente aussi un maximum d'abondance relative lorsque l'APP est combiné au TiO_2 . A ce mécanisme s'ajoute la formation de métaphosphate d'aluminium et de pyrophosphate de titane, selon les réactions 4.4 et 4.5, qui promeuvent également la formation d'eau. Dans le cas du système ternaire à base de boëhmite, il se forme également du métaphosphate d'aluminium avec libération d'eau en plus de la transformation de la boëhmite en alumine avec dégagement d'eau (réactions 4.6 et 4.7), mais l'abondance des ions 17 et 18 n'est pas aussi importante que dans les deux autres systèmes. Le mécanisme de la figure 4.28 ne serait donc pas aussi important dans ce cas. Cela serait probablement dû au fait que suite à la transformation de la boëhmite en alumine, la densité en fonctions hydroxyles à la surface de cet oxyde (alumine) diminue. D'après la figure 4.26c, la formulation PMMA-15%AlOOH libère davantage d'ions 17 et 18 que PMMA-15% TiO_2 (Fig. 4.26a) et PMMA-15% Al_2O_3 (Fig. 4.26b). Or, le PMMA et la boëhmite ne possèdent pas d'azote, ce qui signifie que les abondances relatives mesurées ($m/z = 17$ et 18) peuvent être attribuées à l'eau et non à l'ammoniac. Ainsi, les tests de Py-GC-MS confirment que les propriétés de retard au feu du système APP/MPP/AlOOH ne sont pas uniquement dues à la cohésion de la couche barrière observée par MEB (formation de peu de cavités dans les résidus), mais aussi à la libération d'eau par sa décomposition endothermique, qui dilue les gaz et les radicaux inflammables dans la phase gazeuse et refroidit le matériau.

L'analyse semi-quantitative du CO et du CO_2 ($m/z = 28$ et 44) n'apporte pas d'informations éclairant les mécanismes de dégradation (Fig. 4.29).

Les résultats des ions $m/z = 32$ et 86 sont présentés dans la figure 4.30.

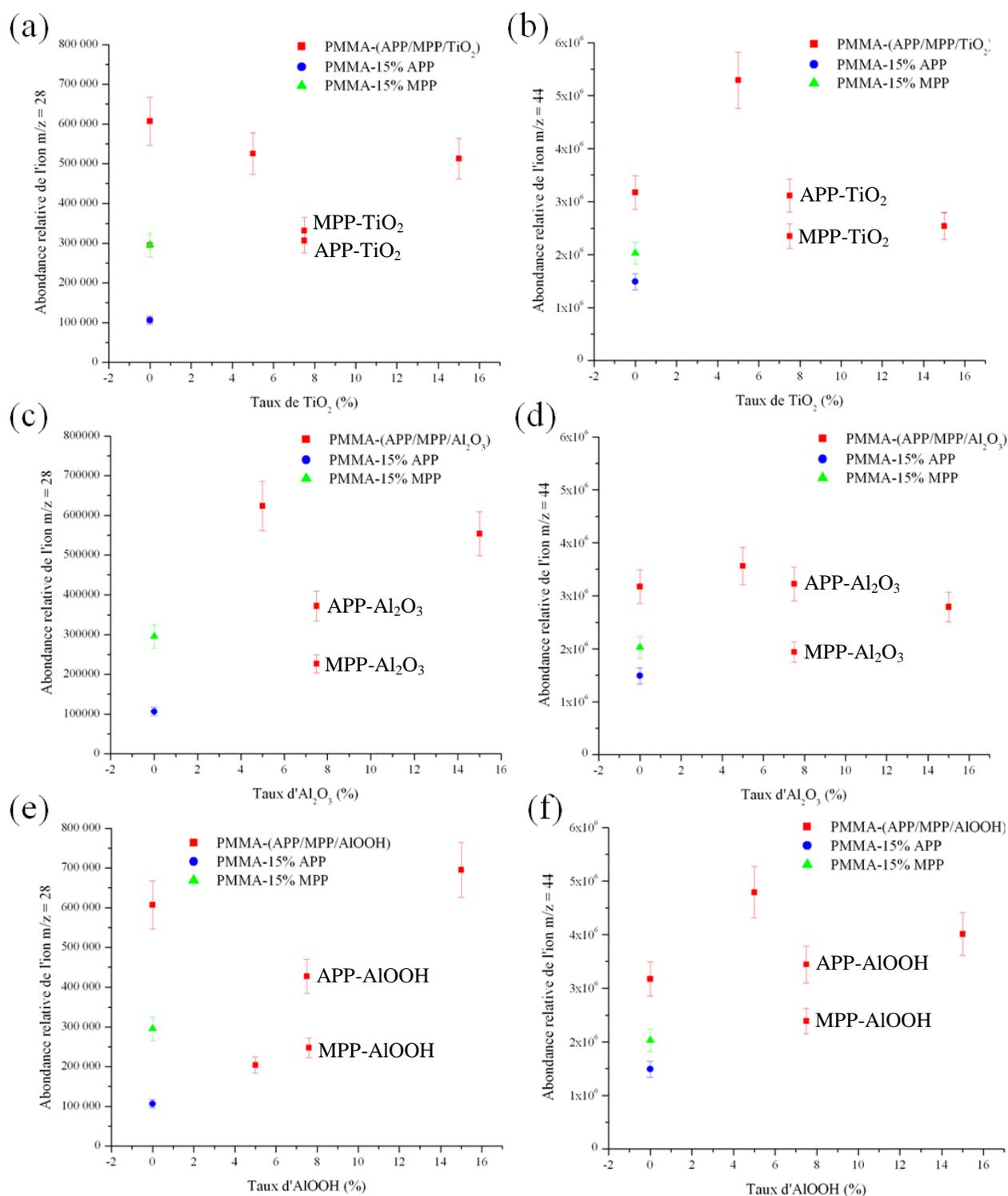


Fig. 4.29 : Abondances relatives respectives de $m/z = 28$ (monoxyde de carbone) et $m/z = 44$ (dioxyde de carbone) pour les systèmes PMMA-(APP/MPP/TiO₂) (a, b), PMMA-(APP/MPP/Al₂O₃) (c, d) et PMMA-(APP/MPP/AlOOH) (e, f).

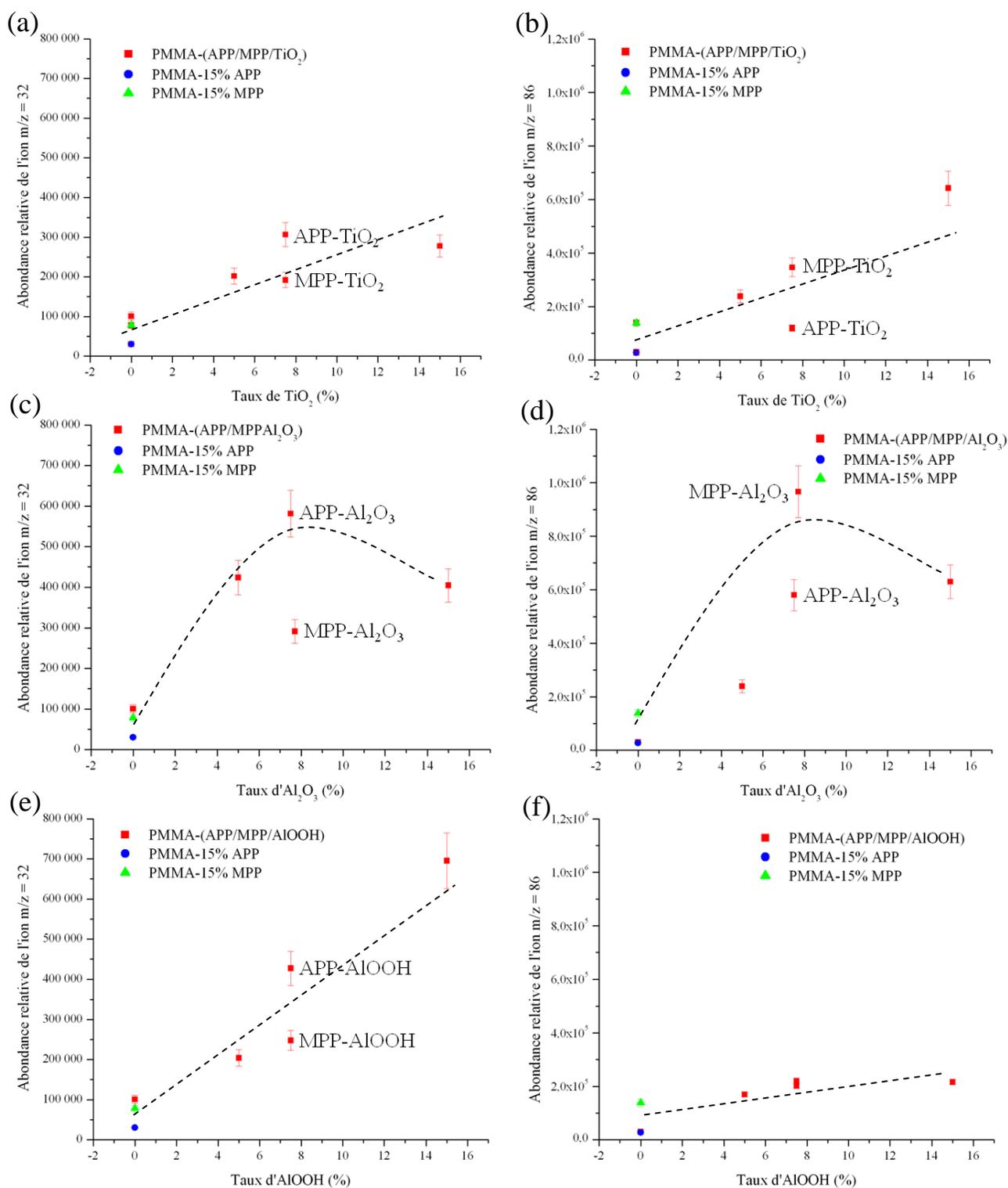


Fig. 4.30 : Abondances relatives respectives de $m/z = 32$ (méthanol) et $m/z = 86$ (acide méthacrylique) pour les systèmes PMMA-(APP/MPP/TiO₂) (a, b), PMMA-(APP/MPP/Al₂O₃) (c, d) et PMMA-(APP/MPP/AlOOH) (e, f).

La quantité de méthanol émise est deux fois plus importante dans le cas de la bœhmite que dans le cas du dioxyde de titane et elle augmente de manière constante avec le taux de bœhmite (0, 5, 7,5 et 15%) (Fig. 4.30). Dans le même temps, la quantité d'acide méthacrylique produite (Fig. 4.30f) est plus faible que dans la bibliographie [29]. Lorsque la bœhmite est incorporée au PMMA, le dégagement de méthanol observé lors de la dégradation du nanocomposite provient de la réaction entre les fonctions hydroxyles de la surface des particules de bœhmite et les fonctions esters du PMMA, selon un schéma identique à celui de PMMA-TiO₂ [29]. La faible production de MAA, par comparaison avec les composites à base de TiO₂ viendrait du fait que sa formation serait en compétition avec une autre réaction telle que la dépolymérisation. Le mécanisme global de dégradation du nanocomposite PMMA-AlOOH proposé est donné dans la figure 4.31.

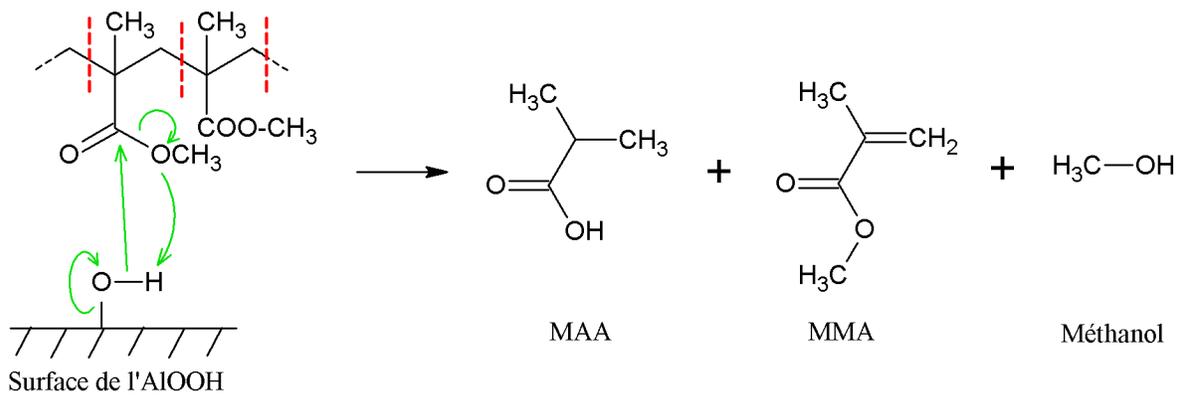


Fig. 4.31 : Mécanisme de dégradation de PMMA-AlOOH.

Dans le système ternaire à base d'alumine, l'émission de méthanol et de MAA n'augmente pas de manière régulière avec le taux d'alumine incorporé contrairement aux deux autres systèmes à base de TiO₂ et AlOOH. En effet, on observe un maximum à environ 5-7,5% de polyphosphates, qui pourrait provenir d'un effet catalytique favorisant la production de méthanol et de MAA, en présence de composés phosphorés, selon un mécanisme décrit par Camino et coll. [30]. Cet effet catalytique peut être dû à une surface de contact entre la matrice et les nanoparticules d'alumine très importante d'après la Fig. 4.2a. En effet, la dégradation du PMMA en présence d'acide polyphosphorique (un produit de dégradation de l'APP et du MPP) peut entraîner une réaction de cyclisation du PMMA en formant des fonctions anhydrides et en libérant du méthanol. Ainsi, le méthanol libéré lors de cette réaction de cyclisation s'ajouterait à celui émis au cours de la réaction

entre les fonctions -OH présentes à la surface des nanoparticules d'alumine et les groupements esters du PMMA [29]. La cyclisation est présentée dans la figure 4.32.

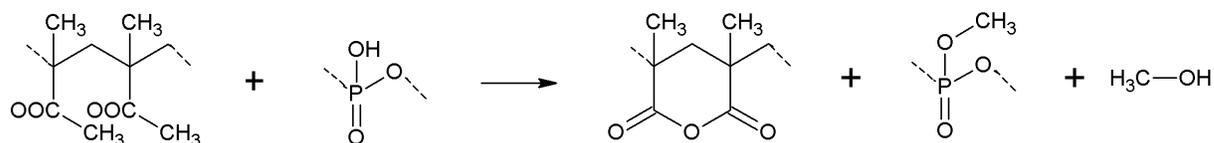


Fig. 4.32 : Réaction de cyclisation entre le PMMA et l'acide polyphosphorique dans le système ternaire PMMA-(APP/MPP/Al₂O₃).

Cette réaction de cyclisation a lieu dans les trois systèmes. La forte quantité de MAA libérée dans la même région pourrait être due à une dégradation de ce cycle. Dans le système ternaire contenant la boëhmite, la réaction de cyclisation deviendrait prépondérante sur la formation de MAA selon le schéma de la figure 4.32.

Nous avons également extrait l'ion $m/z = 88$ correspondant au propanoate de méthyle dans les différents TIC présentés dans la figure 4.25, car ce produit est aussi libéré dans le mécanisme présenté par Laachachi et coll. [29] en même temps que le méthanol et l'acide méthacrylique. La figure 4.33 représente la libération de ce composé en fonction du taux de charge dans les trois systèmes ternaires.

La libération de propanoate de méthyle est croissante et linéaire dans les trois systèmes. L'émission est la plus faible pour le système contenant TiO₂ et elle est deux à trois fois plus importante pour les deux autres systèmes. Globalement, les abondances relatives sont nettement plus faibles que pour le méthanol et l'acide méthacrylique, impliquant que l'on ne puisse pas vraiment utiliser ces données pour étayer un mécanisme possible.

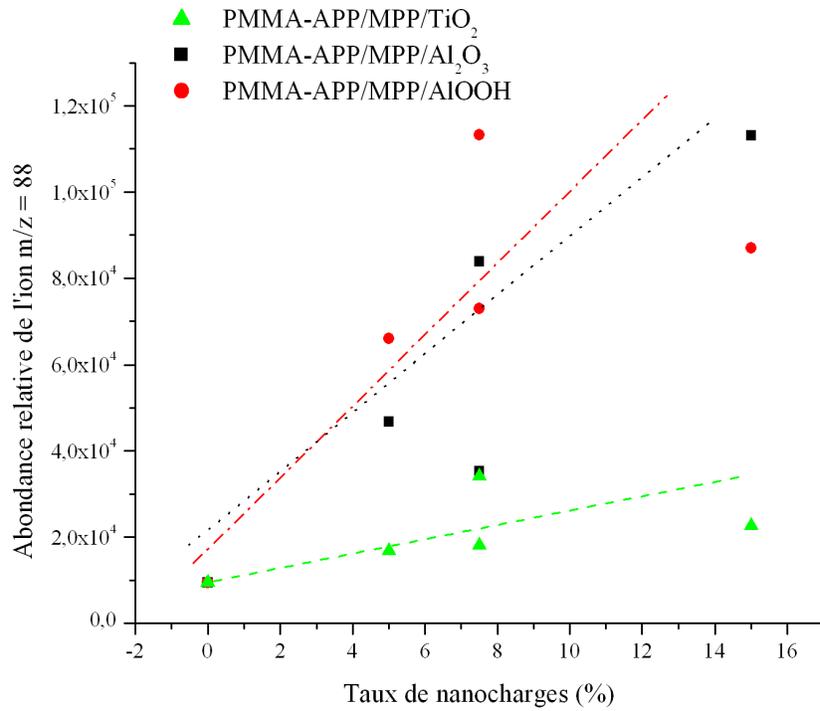


Fig. 4.33 : Abondance relative de l'ion $m/z = 88$ (propanoate de méthyle) pour les systèmes PMMA-(APP/MPP/TiO₂), PMMA-(APP/MPP/Al₂O₃) et PMMA-(APP/MPP/AlOOH).

IV.3 Conclusion du Chapitre 4

La substitution d'une partie des oxydes métalliques par des retardateurs de flammes azotés et phosphorés apporte des améliorations très intéressantes aux propriétés de retard au feu du PMMA. Le système ternaire (APP/MPP/AlOOH) présente les meilleures propriétés. Plus précisément, le meilleur effet de synergie est observé pour PMMA-7,5%APP/7,5%AlOOH. La formulation PMMA-5%APP/5%MPP/5%AlOOH présente les meilleures propriétés au sein de ce système, car elle présente à la fois la plus forte diminution de pHRR (58% par rapport au PMMA) et le FPI le plus élevé (0,314). Cela a été confirmé par le plan d'expériences. Au contraire, le système (APP/MPP/Al₂O₃) donne les moins bons résultats et le système (APP/MPP/TiO₂) possède des propriétés intermédiaires.

Les RF pouvant agir par voie(s) physique et/ou chimique, la comparaison de la diminution du pHRR (par rapport au PMMA) obtenu par cône calorimètre et par PCFC a permis de déterminer, pour chaque formulation, la voie par laquelle les retardateurs de flammes agissent majoritairement. Les analyses des résidus ont montré l'importance de l'effet barrière et de la capacité des résidus à dissiper la chaleur pour limiter la dégradation. L'analyse des gaz émis lors de la pyrolyse des échantillons a permis de proposer des réactions ayant lieu lors de leur dégradation entre les oxydes métalliques et le PMMA (réaction entre les fonctions esters du PMMA et les fonctions hydroxyles présentes à la surface des oxydes métalliques), mais aussi entre les retardateurs de flammes phosphorés et le PMMA (réaction de cyclisation accompagnée de la libération de méthanol, suivie d'une dégradation de ce composé cyclique libérant de l'acide méthacrylique).

Ainsi, les très bonnes propriétés de retard au feu dans le cas du système (APP/MPP/AlOOH) ont été expliquées par un mode d'action majoritairement physique (effet barrière). Le système ternaire (APP/MPP/Al₂O₃) est au contraire régi par des mécanismes ayant majoritairement lieu par voie chimique (effet catalytique de la réaction de cyclisation en présence d'alumine et d'APP/MPP). Les propriétés intermédiaires du système (APP/MPP/TiO₂) se reflètent dans les modes d'action qui sont à la fois physiques et chimiques.

Références :

1. A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, J.M. Lopez-Cuesta et E. Leroy, *Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)*. Materials Letters, 2005. **59**(1): p. 36-39.
2. A. Laachachi, D. Ruch, F. Addiego, M. Ferriol, M. Cochez et J.M. Lopez-Cuesta, *Effect of ZnO and organo-modified montmorillonite on thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(4): p. 670-678.
3. A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, J.M. Lopez-Cuesta et D. Ruch, *A comparison of the role of bœhmite (AlOOH) and alumina (Al₂O₃) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate)*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(9): p. 1373-1378.
4. A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, E. Leroy, J.M. Lopez-Cuesta et N. Oget, *Influence of Sb₂O₃ particles as filler on the thermal stability and flammability properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **85**(1): p. 641-646.
5. A. Laachachi, M. Cochez, E. Leroy, P. Gaudon, M. Ferriol et J.M. Lopez-Cuesta, *Effect of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA*. Polymers for Advanced Technologies, 2006. **17**(4): p. 327-334.
6. G. Camino, N. Grassie et I.C. McNeill, *Influence of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation poly(methyl methacrylate)*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry edition, 1978. **16**(1): p. 95-106.
7. G. Camino, L. Costa et L. Trossarelli, *Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part V-Mechanism of formation of gaseous products in the thermal degradation of ammonium polyphosphate*. Polymer Degradation and Stability, 1985. **12**(3): p. 203-211.
8. Ciba-BASF. *Flame retardants : Melapur 200*. [cité le 21 avril 2011]; Disponible sur: http://worldaccount.basf.com/wa/EU~en_GB/Catalog/PlasticAdditivesEU/pi/BASF/subindustry/prod_class_flm_ret.
9. S. Bourbigot et S. Duquesne, *Intumescence and nanocomposites: a novel route for flame-retarding polymeric materials*, in *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, A.B. Morgan et C.A. Wilkie - Editeurs, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA. 2006

10. R. Sonnier, L. Ferry, C. Longuet, F. Laoutid, B. Friederich, A. Laachachi, J.M. Lopez-Cuesta, *Combining cone calorimeter and PCFC to determine the mode of action of flame-retardant additives*, *Polymers for Advanced Technologies*, **2011**, 22: p. 1091–1099.
11. J. Goupy, *Modélisation par les plans d'expériences*. Techniques de l'Ingénieur. **R 275**: p. 1-23.
12. F. Laoutid, R. Sonnier, D. Francois, L. Bonnaud, N. Cinausero, J.M. Lopez-Cuesta et P. Dubois, *Effect of magnesium dihydroxide nanoparticles on thermal degradation and flame resistance of PMMA nanocomposites*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010: p. n/a-n/a.
13. T. Kashiwagi, F. Du, K.I. Winey, K.M. Groth, J.R. Shields, S.P. Bellayer, H. Kim et J.F. Douglas, *Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration*. *Polymer*, 2005. **46**(2): p. 471-481.
14. S. Bourbigot, M. Le Bras et R. Delobel, *Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system*. *Carbon*, 1993. **31**(8): p. 1219-1230.
15. L. Song, K. Wu, Y. Wang, Z. Wang et Y. Hu, *Flammability and thermo-oxidative decomposition of epoxy resin containing ammonium polyphosphate and metallic oxide*. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2009. **46**(3): p. 290-295.
16. J. Robertson, *Diamond-like amorphous carbon*. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002. **37**(4-6): p. 129-281.
17. H. Xie, A. Cai et X. Wang, *Thermal diffusivity and conductivity of multiwalled carbon nanotube arrays*. *Physics Letters A*, 2007. **369**(1-2): p. 120-123.
18. S. Loridant, I.C. Marcu, G. Bergeret et J.M.M. Millet, *TiP₂O₇ catalysts characterised by in situ Raman spectroscopy during the oxidative dehydrogenation of n-butane*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003. **5**(20): p. 4384.
19. *Techniques spectrométriques : spectrométrie d'absorption infrarouge*. [cité le 30 mai 2011]; Disponible sur : ww1.cnam.fr/depts//physelek/physique/DOCUMENTS/POLYS/PHR101/PHR101-IRTF-15-12-08.pdf.
20. S.P. Porto, P.A. Fleury et T.C. Damen, *Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂*. *Physical Review*, 1967. **154**(2): p. 522-526.

21. T. Ohsaka, F. Izumi et Y. Fujiki, *Raman spectrum of anatase, TiO₂*. Journal of Raman Spectroscopy, 1978. **7**(6): p. 321–324.
22. F. Rossella, P. Galinetto, M.C. Mozzati, L. Malavasi, Y. Diaz Fernandez, G. Drera et L. Sangaletti, *TiO₂ thin films for spintronics application: a Raman study*. Journal of Raman Spectroscopy, 2009. **41**(5): p. 558-565.
23. C. Moorlag, Q. Yang, T. Troczynski, J. Bretherton et C. Fyfe, *Aluminum phosphates derived from alumina and alumina-sol-gel systems*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(11): p. 2064-2071.
24. H.D. Ruan, R.L. Frost et J.T. Kloprogge, *Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diaspore and bœhmite*. Journal of Raman Spectroscopy, 2001. **32**(9): p. 745-750.
25. A. Mortensen, D.H. Christensen, O. Faurkov Nielsen et E. Pedersen, *Broad background bands in Raman spectra of alumina studied by both visible and near-infrared excitation*. Journal of Raman Spectroscopy, 1993. **24**(10): p. 667-673.
26. *Water*. [cité le 19 avril 2011]; Disponible sur : <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=h2o&NoIon=on&Units=SI&cMS=on#Mass-Spec>.
27. N. Cinausero, *Thèse : Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS*, 2008, Montpellier II. p. 126-129.
28. A. Castrovinci, G. Camino, C. Drevelle, S. Duquesne, C. Magniez et M. Vouters, *Ammonium polyphosphate–aluminum trihydroxide antagonism in fire retarded butadiene–styrene block copolymer*. European Polymer Journal, 2005. **41**(9): p. 2023-2033.
29. A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, D. Ruch et J.M. Lopez-Cuesta, *The catalytic role of oxide in the thermooxidative degradation of poly(methyl methacrylate)–TiO₂ nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(6): p. 1131-1137.
30. G. Camino, N. Grassie et I.C. McNeill, *Influence of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation poly(methyl methacrylate)*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry edition, 1978. **16**(1): p. 95-106.

Conclusion générale

La finalité de ma thèse de doctorat était de proposer une formulation optimisée d'un système ternaire combinant un oxyde métallique avec deux retardateurs de flammes (RF) (le polyphosphate d'ammonium et le polyphosphate de mélamine notés APP et MPP), dans le but d'ignifuger le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), sans employer de composé halogéné. Mais cela n'a de sens que si l'on recherche les raisons conduisant à des propriétés de retard au feu et de stabilité thermique améliorées. Nous nous sommes ainsi intéressés à deux axes de recherche majeurs.

Nous avons, dans un premier temps, étudié les modes d'action régissant le système PMMA-oxyde métallique. Nous avons mis en évidence d'une manière originale, dans le Chapitre 3, une des raisons de l'amélioration de la stabilité thermique et de la résistance au feu du PMMA lorsque des particules d'oxydes métalliques nanométriques et submicroniques (TiO_2 , Al_2O_3 et AlOOH) y sont ajoutées. Une approche employant le concept de transfert de chaleur dans les matériaux a pour ce faire été employée. Cela a été possible en montrant l'existence de liens entre la diffusivité thermique et la stabilité thermique, d'une part et de certains paramètres de la résistance au feu, d'autre part.

- ✚ Cette approche a permis, d'une part, de montrer dans quelle mesure la diffusivité thermique a une influence sur la stabilité thermique de ces nanocomposites. La diffusivité thermique a une influence sur le gradient de température : plus elle est élevée, plus rapide est le transfert de chaleur, plus le gradient de température entre les deux surfaces de l'échantillon est faible et moins la chaleur s'accumule à la surface de l'échantillon, ce qui ralentit sa dégradation. La formulation contenant du dioxyde de titane dissipe mieux la chaleur que celle contenant l'alumine entraînant une augmentation de la stabilité thermique de ces composites ; le matériau se dégradant moins vite est moins inflammable, ce qui résulte en une augmentation du temps d'ignition.
- ✚ Par ailleurs, il a été observé que deux paramètres de la résistance au feu (THR et pHRR) diminuent linéairement lorsque la diffusivité thermique augmente. Cela a été observé pour les trois oxydes métalliques étudiés. La mise en parallèle de ces deux paramètres a permis de mettre en évidence l'effet barrière observable à partir de 10% en masse de charges dans le PMMA. L'étude des relations existantes entre la diffusivité thermique et la résistance au

feu a également mis en avant le caractère particulier de la formulation PMMA-15%Al₂O₃, qui présente un charbonnement important.

Une partie des oxydes métalliques a, dans un deuxième temps, été substituée par deux retardateurs de flammes azotés et phosphorés pour former le système ternaire (APP/MPP/oxyde métallique) qui a été incorporé au PMMA. L'emploi de ce système a apporté des améliorations très intéressantes par rapport aux propriétés de résistance au feu. Elles ont fait l'objet du Chapitre 4. L'utilisation d'un plan d'expériences (DoE) a montré qu'une formulation optimale pour le système (APP/MPP/Al₂O₃) n'existe pas si l'on veut combiner un pHRR bas et un TTI élevé. Au contraire, le DoE a montré que cela est possible pour le système ternaire (APP/MPP/AlOOH) : le mélange PMMA-5%APP/5%MPP/5%AlOOH s'est révélé être la meilleure formulation d'un point de vue de la résistance au feu et de la stabilité thermique. Enfin, (APP/MPP/TiO₂) a montré un comportement intermédiaire aux deux autres systèmes ternaires. Ces différences de comportements ont été expliquées par l'action de la phase condensée et des mécanismes ayant lieu dans la phase gazeuse.

- ✚ De manière plus précise, en phase condensée, nous avons observé par comparaison des clichés MEB et des propriétés de retard au feu obtenues par cône calorimétrie, l'effet barrière des résidus obtenus après dégradation. Nous avons également remarqué une meilleure dissipation de l'énergie du matériau après dégradation thermique, ce qui nous a permis de déduire qu'au fur et à mesure de la combustion, il se développe une couche résiduelle qui dissipe de plus en plus la chaleur, ce qui contribue à ralentir la dégradation thermique.
- ✚ En analysant par Py-GC-MS les gaz libérés lors de la pyrolyse des nanocomposites, nous avons confirmé l'existence d'un mécanisme entre le PMMA et la surface de la boëhmite et de l'alumine, proche de celui décrit dans la bibliographie pour TiO₂, et accompagné d'autres mécanismes (autre le PMMA et les composés phosphorés), ce qui fait la complexité de l'action de retard au feu.

Finalement, un effet de synergie intéressant a été observé pour PMMA-7,5%APP/7,5%AlOOH et la formulation PMMA-5%APP/5%MPP/5%AlOOH présente la meilleure résistance au feu, car elle possède à la fois la plus forte diminution du pHRR (58% par rapport au PMMA) et le FPI le plus élevé (0,314). L'utilisation de la PCFC en parallèle du cône calorimètre permet de mieux expliquer

les meilleures propriétés de résistance au feu observées pour certaines formulations, par rapport à d'autres. Dans le cas du système ternaire (APP/MPP/AlOOH), les très bonnes propriétés de retard au feu ont été expliquées par l'effet barrière qui est majoritaire par rapport aux mécanismes ayant lieu par voie chimique.

Une perspective intéressante au travail présenté au Chapitre 3 serait de tenter de modéliser mathématiquement les relations observées entre la diffusivité thermique et les propriétés de retard au feu et la stabilité thermique et d'étendre ce travail à d'autres polymères.

Lorsque les oxydes métalliques sont incorporés seuls dans la matrice polymère, de meilleures propriétés de résistance au feu et de stabilité thermique sont obtenues pour des particules nanométriques d'oxydes métalliques que pour des particules de taille micrométrique. Or, nous avons observé que lorsque les oxydes métalliques sont combinés aux polyphosphates d'ammonium et de mélamine, les résultats obtenus pour la boéhmite submicronique sont nettement meilleurs à ceux obtenus pour les nanoparticules de dioxyde de titane et d'alumine (Chapitre 4). Enfin, l'effet des nanoparticules sur la santé et leur comportement dans le cycle de vie des nanopolymères n'étant, à ce jour, pas encore complètement expliqué et la manipulation d'oxydes métalliques submicroniques ou micrométriques étant plus aisée pour les industriels (à grande échelle), il serait d'intérêt de vérifier si l'association d'APP, de MPP et de boéhmite micrométrique pourrait conduire à de tout aussi bons résultats.

Publications et communications

Publications :

B. Friederich, A. Laachachi, R. Sonnier, M. Ferriol, M. Cochez, V. Toniazzo, D. Ruch, Investigation of fire resistance mechanisms of the ternary system (APP/MPP/TiO₂) in PMMA, soumis à *Polymer Degradation and Stability* (FRPM 2011).

B. Friederich, A. Laachachi, R. Sonnier, M. Ferriol, M. Cochez, V. Toniazzo, D. Ruch, Comparison of alumina and boehmite in (APP/MPP/metal oxide) ternary systems on the thermal and fire behaviour of PMMA, accepté dans *Polymer for Advanced Technologies*, **2011**.

R. Sonnier, L. Ferry, C. Longuet, F. Laoutid, B. Friederich, A. Laachachi, J.M. Lopez-Cuesta, Combining cone calorimeter and PCFC to determine the mode of action of flame retardant additives, *Polymer for Advanced Technologies*, 22, 1091–1099, **2011**.

B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol, D. Ruch, M. Cochez, V. Toniazzo, Tentative links between thermal diffusivity and fire-retardant properties in PMMA-metal oxides nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1183-1193, **2010**.

Communications orales avec acte :

B. Friederich, A. Laachachi, R. Sonnier, M. Ferriol, M. Cochez, V. Toniazzo, D. Ruch, *Thermal degradation and combustion mechanisms of PMMA-APP/MPP/metal oxide nanoparticles*, **13th European Meeting on Fire Retardant Polymers Materials (FRPM 2011)**, Alessandria (Italie), 26-30.06.2011.

B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol, D. Ruch, M. Cochez, V. Toniazzo, *Improvement of thermal and fire-retardancy properties of a (metal oxide nanoparticles/ammonium polyphosphate/melamine polyphosphate) ternary system in poly(methyl methacrylate) (PMMA) by experimental design*, **Interflam**, Nottingham (Grande-Bretagne), 06.07.2010.

B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol, D. Ruch, M. Cochez, V. Toniazzi, *Improvement of thermal stability and fire behaviour of poly(methyl methacrylate) (PMMA) by a (metal oxide nanoparticles/ammonium polyphosphate/melamine polyphosphate) ternary system*, **14th European Conference on Composite Materials (ECCM-14)**, Budapest (Hongrie), 07-10.06.2010.

Communications orales sans acte :

B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, V. Toniazzi, D. Ruch, *Fire-resistance by incorporation of nanoparticles*, **Interreg IV Nanodata**, Metz (France), 25.11.2010.

B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, V. Toniazzi, D. Ruch, *Relations entre les propriétés thermiques et la résistance au feu des nanocomposites PMMA/oxydes métalliques*, **Matériaux 2010**, Nantes (France), 18.10.2010.

B. Friederich, A. Laachachi, M. Cochez, D. Ruch, M. Ferriol, *Relationships between some physical properties and fire behaviour in PMMA/oxide nanocomposites*, **International Graduate School « GRK »**, Überherrn-Linslerhof (Allemagne), 23.09. 2009.

B. Friederich, A. Laachachi, M. Cochez, D. Ruch, M. Ferriol, *Relationships between some physical properties and fire behaviour in PMMA/oxide nanocomposites*, **12th European Meeting on Fire Retardant Polymers Materials (FRPM 2009)**, Poznan (Pologne), 31.08.2009.

Communications par affichage :

B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, V. Toniazzi, D. Ruch, *Développement de systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement*, **Groupe Français des Polymères (Section Grand-Est)**, Luxembourg, 22.06.2011.

B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, D. Ruch, V. Toniazzi, *Développement de systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement*, **Séminaire de l'Ecole Doctorale EMMA**, Nancy (France), 10.06.2010.

B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, D. Ruch, V. Toniazzo, *Développement de systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement*, **Doctoriales**, Ventron (France), 16-21.05.2010.

B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, D. Ruch, *Relations between some physical properties and fire behaviour in PMMA/oxide nanocomposites*, **2^{ème} colloque « Dégradation et comportement au feu des matériaux organiques » de la Société Chimique de France (SCF)**, LNE à Trappes (France), 18.06. 2009.

B. Friederich, A. Laachachi, M. Cochez, D. Ruch, M. Ferriol, *Relations between some physical properties and fire behaviour in PMMA/oxide nanocomposites*, **International Graduate School « GRK »**, Wallerfangen-Kerlingen (Allemagne), 03.06.2009.

RÉSUMÉ :

Suite aux restrictions réalisées par les Nations Unies et la Communauté Européenne sur certains retardateurs de flammes halogénés, la demande actuelle du marché tend à se diriger vers des composés non halogénés, tels que les retardateurs de flammes phosphorés. Il est cependant nécessaire d'utiliser des taux de charges élevés pour obtenir des propriétés de résistance au feu intéressantes, ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques. Cela nous a amené à combiner une partie des composés phosphorés avec des oxydes métalliques nanométriques et submicroniques, connus pour leur capacité à améliorer la stabilité du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'effet des particules d'oxydes métalliques (dioxyde de titane, alumine et boëhmite) sur la diffusivité thermique du PMMA, permettant de mettre en évidence un mode d'action de ces additifs lors de la dégradation thermique du PMMA. Une partie de ces charges a, dans un deuxième temps, été substituée par deux retardateurs de flammes phosphorés et azotés : le polyphosphate d'ammonium (APP) et le polyphosphate de mélamine (MPP). Dans les systèmes ternaires obtenus (APP/MPP/oxyde métallique), les propriétés de résistance au feu et de stabilité thermique ont été étudiées, ainsi que les mécanismes mis en jeu lors de la combustion. Les phases condensée et gazeuse ont été analysées à cet effet.

MOTS-CLEFS : retardateurs de flammes, oxydes métalliques, poly(méthacrylate de méthyle), polyphosphate, dégradation thermique.

Development of new flame-retardant materials based on eco-friendlier nanocomposites.

ABSTRACT:

Following the restrictions made by the United Nations and the European Community on certain halogenated flame-retardants, the current market demand tends to move towards non-halogenated compounds such as phosphorous flame-retardants. However, it is necessary to use high amounts of material for reaching interesting fire resistance properties, resulting in a drop of mechanical properties. This led us to combine a part of the phosphorus compounds with nanoscale and submicronic metal oxides, known for their ability to improve the stability of poly(methyl methacrylate) (PMMA).

We have first studied the effect of nanoparticles (titanium dioxide, alumina and boëhmite) on the thermal diffusivity of PMMA, in order to highlight a mode of action of these additives during the thermal degradation of PMMA. A part of these metal oxides has then been substituted by two flame-retardants based on phosphorus and nitrogen: ammonium polyphosphate (APP) and melamine polyphosphate (MPP). In the obtained ternary systems (APP/MPP/metal oxide), the properties of fire resistance and thermal stability were studied and also the mechanisms involved in the degradation. Gaseous and condensed phases have been analyzed for this purpose.

KEYWORDS: flame-retardants, metal oxides, poly(methyl methacrylate), polyphosphate, thermal degradation.